

Lokalisierungsdynamik unter  
Berücksichtigung von  
Molekül-Feld-Wechselwirkung,  
Kern-Elektron-Kopplung und  
Exziton-Exziton-Annihilierung



Dissertation

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

vorgelegt von

KILIAN HADER

aus Bamberg

Würzburg 2017

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: .....

„Der wahre Wert eines Menschen ist in erster Linie dadurch bestimmt, in welchem Grad und in welchem Sinn er zur Befreiung vom Ich gelangt ist“

– Albert Einstein<sup>1</sup>



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>5</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 Molekularer Hamiltonoperator eines Coulomb-Systems . . . . .	11
2.2 Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung . . . . .	12
2.3 Numerische Methoden . . . . .	17
<b>3 Exziton-Exziton Annihilation Ratengleichungen</b>	<b>27</b>
3.1 System-Hamiltonoperator . . . . .	27
3.2 Dissipation und Dichtematrix . . . . .	31
3.3 Interpretation der Ratengleichungen . . . . .	43
<b>4 CEP Effekte in Modellsystemen unter Verwendung von schwachen Laserfeldern mit vielen Zyklen</b>	<b>47</b>
4.1 Vorbemerkungen . . . . .	47
4.2 CEP-Effekte am $D_2^+$ -Modellmolekül . . . . .	53
4.3 CEP-abhängige Lokalisierung in einem Doppelminimumpotential .	66
4.4 Numerische Ergebnisse . . . . .	73
4.5 Zusammenfassung: CEP-Effekte in Modellsystemen unter Verwendung von schwachen Laserfeldern mit vielen Zyklen . . . . .	82
<b>5 Gekoppelte Kern-Elektron-Dynamik in vier Dimensionen</b>	<b>85</b>
5.1 Einleitung . . . . .	85
5.2 Vierdimensionales Modellsystem . . . . .	86
5.3 Zusammenfassung: Gekoppelte Kern-Elektron-Dynamik in vier Dimensionen . . . . .	123
<b>6 Exziton-Exziton-Annihilierung in molekularen Aggregaten</b>	<b>125</b>
6.1 Vorbemerkungen . . . . .	125
6.2 Exziton-Exziton-Annihilierung im Squarain basierten Kopolymer .	127
6.3 Zusammenfassung des Abschnitts zur Exziton-Annihilierung im Squarain-basierten Kopolymer . . . . .	157
6.4 Exziton-Exziton-Annihilierung in MEH-PPV . . . . .	161
6.5 Zusammenfassung des Abschnitts zur Exziton-Annihilierung im MEH-PPV . . . . .	190

<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>195</b>
<b>8 Summary</b>	<b>199</b>
<b>A Appendix</b>	<b>203</b>
A.1 Bewegungsgleichungen der ersten angeregten Zustände . . . . .	203
A.2 Bewegungsgleichung für höher angeregte Zustände . . . . .	206
A.3 Eliminierung des Grundzustands . . . . .	208
<b>Literatur</b>	<b>211</b>
<b>Danksagung</b>	<b>215</b>

Der technische Fortschritt macht das numerische Lösen mathematischer Gleichungen möglich, die komplizierte mikroskopische Prozesse beschreiben. Dabei ist die Wahl der Basis immer eine grundlegende Fragestellung. In der Quantenmechanik setzt man zum Beispiel Orts- und Impulsbasen als vollständig an, was bedeutet, dass keine Information verloren geht, wenn man in sie entwickelt. Die Entwicklung in vollständigen Sätzen ist allerdings nur näherungsweise zu erreichen. Da meist keine vollständigen Entwicklungen der jeweiligen Basen vorliegen, ist die Äquivalenz verschiedener Basissätze oft unklar. Dies führte dazu, dass zum Beispiel lange Zeit die Äquivalenz der Molekülorbital-Theorie (MO), die delokalisierte Basen verwendet, und die der Valence-Bond Theorie (VB), die auf lokalisierten Basen aufbaut, in Frage gestellt wurde. Der Abbruch der Basisentwicklung macht auch bei prinzipieller Äquivalenz die Wahl der Basis zu einem wichtigen Schritt, da für unterschiedliche Entwicklungen bei identischer Anzahl an Entwicklungstermen unterschiedliche Genauigkeiten erreicht werden können. Ebenso ergeben sich je nach Basiswahl andersartige Interpretationen. Meist werden aus numerischen Gründen Kalkulationen in delokalisierten, symmetrie-adaptierten Basen durchgeführt, da so weniger Terme explizit berechnet werden müssen. Solche delokalisierten Basisfunktionen können dabei allerdings von abstrakter Natur sein und sind daher unter Umständen schwer verständlich. Lokale Basisfunktionen zu verwenden, bringt einerseits eine leichte Interpretierbarkeit mit sich, aber auch höheren numerischen Aufwand. Richard Hamming sagte zu diesem Thema:<sup>2</sup>

”The purpose of computing is insight, not numbers”

Der Sinn des Berechnens liegt im Erlangen von Einsicht, nicht im Erlangen von Zahlen. Diese Aussage steht im Einklang mit der Beobachtung, dass obwohl die MO-Theorie der VB-Theorie numerisch überlegen ist, im Bereich der organischen Chemie größtenteils Lewis-Strukturen verwendet werden, um chemische Reaktionen darzustellen. Auch die weitverbreitete Verwendung von Konzepten wie Mesomerie, induktiven Effekten und Gewichten von Lewis-Strukturen, ist ein weiterer Beleg für die Relevanz von lokalisierten Basiszuständen. Eine häufig auftretende Frage, die bei der Wahl der Basis helfen kann, ist: Mit welcher Basis kann, unter Vernachlässigung von Kopplungen, möglichst viel der wesentlichen Information erfasst werden? Zur Beantwortung dieser Frage ist ein Verständnis des Wesens des jeweiligen Problems erforderlich. Ideal ist die Kombination aus numerischer Effizienz und interpretierbaren Daten, wie sie z.B. über MO-Berechnungen mit

nachfolgender Basissatztransformation in eine lokale Basis erfolgen kann. Die Transformation in eine lokale Basis ist dabei im Allgemeinen nicht vollständig lokalisiert, d.h. sie besitzt auch noch delokale Anteile und ebenso nicht eindeutig. Die Betrachtung von nur näherungsweise lokaler Funktionen kann dennoch unter Umständen von Nutzen sein, zum Beispiel um die numerischen Daten in verständliche Form zu bringen. Ist der eingeführte Fehler durch eine Näherung groß, so können diese Lösungen trotzdem als Denkhilfe, an der sich orientiert werden kann, fungieren. Hückel-MO-Berechnungen liefern zum Beispiel  $\pi$ -Orbitale von aromatischen Molekülen zum qualitativen Verständnis ihrer Struktur in ausreichend guter Genauigkeit, obwohl die verwendeten Approximationen sehr grob sind. Eine andere, häufig angewendete Näherung ist die von Born und Oppenheimer (BON), bei der Kerne eingefroren und elektronische Zustände bei verschiedenen Kerngeometrien berechnet werden. Bei Verwendung der BON ergibt sich das Bild eines Moleküls als ein isoliertes, starres Objekt, wobei keine Kopplungen an andere elektronische Realisierungen dieses Objektes berücksichtigt werden. Neben der Reduktion des numerischen Aufwandes, ist die einfache Interpretierbarkeit dieses Ansatzes ein wesentlicher Punkt, der für die Verwendung der BON spricht. Bei kleinen Systemen ist die Wahl der Basis nicht ganz so schwerwiegend, da dort oft konvergente Entwicklungen näherungsweise erreicht werden können. In dieser Arbeit werden daher in zwei von drei Kapiteln kleine Modellsysteme verwendet, in deren Rahmen quantenmechanische, unseparierte Wellenfunktionen numerisch exakt berechnet und anschließend mit Hilfe von Projektionen auf lokalisierte Zustände analysiert werden. Neben der Analyse der Dynamik wird auch die Einflussnahme auf Lokalisierungen mit Hilfe der Laserphase in zwei unterschiedlichen Modellsystemen diskutiert. Zur Beschreibung größerer Systeme ist dieses Vorgehen nicht mehr möglich, weshalb zur Modellierung von Exziton-Exziton-Annihilierung (EEA) in Molekülaggregaten von einem exakten mikroskopischen Hamiltonoperator ausgehend, Näherungen gemacht werden. Es wird jedoch nicht in eine delokalisierte Basis entwickelt, sondern in eine auf einzelnen Monomeren lokalisierte Basis. Im Kontrast zu diesem Vorgehen wird EEA normalerweise mit phänomenologischen Gleichungen behandelt, welche schwer zu interpretieren sind. Ein besseres Verständnis der EEA ist unter anderem deshalb von Interesse, da EEA z.B. in Solarzellen ein den Wirkungsgrad limitierender Prozess sein kann.<sup>3</sup> Dies ist ein Vorteil dieses Ansatzes, da durch die Verwendung von lokalisierten Basiszuständen direkt Interpretierbarkeit vorliegt. So wird versucht für kleine als auch große Systeme die Brücke zwischen möglichst näherungsfreien Berechnungen und Interpretierbarkeit zu schlagen.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert: In Kapitel (2) werden grundlegende, quantenmechanische und numerische Konzepte erläutert und Vorarbeiten zum Thema Exziton-Exziton-Annihilierung erklärt. Anschließend wird die Herleitung der Quantenmaster-Gleichungen von V. May im Detail durchgeführt. In diesem Ansatz ist auch die Dissipation von Energie an die Umgebung berücksichtigt. Eine Folge der lokalen Basis ist, dass die resultierenden Terme in den Gleichungssystemen von allen anderen abhängen. Deshalb wird unter anderem eine Entkopplung

der Terme mit Hilfe einer Entwicklung in 2. Ordnung der Kopplungselemente durchgeführt. Eine kurze Behandlung des Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Ansatzes und des Potfit-Algorithmus folgt am Ende des Kapitels.

In Kapitel (4) wird ein Schema zur phasenabhängigen Laserkontrolle vorgestellt, welches einen zeitlich beliebig langen Kontrollpuls zulässt. Der Einfluss der Laserphase auf Lokalisierungen wird im Detail analysiert. Als Beispielsysteme werden zunächst ein  $D_2^+$ -Modellsystem und anschließend ein Doppelminimumpotential verwendet. Bei der Behandlung des letzteren Systems ist zusätzlich auf unterschiedliche Anfangsbedingungen einzugehen.

Die im Grundlagenteil hergeleiteten Quantenmaster-Gleichungen werden in Kapitel (6) verwendet, um den Signalzerfall von Spuren transienter Absorption zu rekonstruieren. Dabei werden ein Squarain-Squarain Kopolymer und ein [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl] Polymere untersucht. Auf Grund der Unterbestimmtheit des Parameterraums wird eine Zerlegung des Gesamtsystems in gewichtete Teile vorgenommen. Mit Hilfe dieses Ansatzes lassen sich systematisch Parametersätze finden, die die experimentellen Daten reproduzieren. Diese können anschließend verwendet werden, um ein mikroskopisches Bild der ablaufenden Vorgänge zu konstruieren. Auch hier ist die Annahme von Lokalisierungen ein wesentlicher Bestandteil der Analyse.

Im letzten Kapitel (5) wird eine vierdimensionale, gekoppelte Kern-Elektron-Dynamik mit Hilfe des MCTDH-Ansatzes berechnet. Zur effizienten Verwendung des MCTDH-Ansatzes war das Fitten des Potentials mit Hilfe des Potfit-Algorithmus essentiell.

Eine abschließende Zusammenfassung in deutscher und englischer Sprache liefert Kapitel (7)



## 2.1 Molekularer Hamiltonoperator eines Coulomb-Systems

In der Quantenmechanik nimmt der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  eine zentrale Stellung ein. Er setzt sich aus dem Operator der kinetischen Energie  $\hat{T}$  und der potentiellen Energie  $\hat{V}$  zusammen. Falls nicht anders angegeben, wird das atomare Einheitensystem verwendet ( $\hbar = m_e = e = 1$ , siehe [4]):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.1)$$

Für ein System bestehend aus  $N_{nuc}$  Kernen und  $N_{el}$  Elektronen ist der Operator der kinetischen Energie:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \left( \sum_{n=1}^{N_{nuc}} \frac{\hat{P}_n^2}{M_n} + \sum_{e=1}^{N_{el}} \hat{p}_e^2 \right). \quad (2.2)$$

Hier ist der Impulsoperator der Kerne bezeichnet als  $\hat{P}_n = (P_{x,n}, P_{y,n}, P_{z,n})$  und der der Elektronen als  $\hat{p}_e = (p_{x,e}, p_{y,e}, p_{z,e})$ . Der Potentialterm  $\hat{V}$  besitzt für ein Kern-Elektron-System alle möglichen Coulomb-Interaktionen:

- Kern-Kern-Abstoßung  $\hat{V}_{nn}$
- Elektron-Elektron-Abstoßung  $\hat{V}_{ee}$
- Kern-Elektron-Anziehung  $\hat{V}_{ne}$

Das Gesamtpotential ist die Summe aus diesen Einzelteilen:

$$\hat{V} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.3)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{V}_{nn} &= \frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^{N_{nuc}} \frac{Z_n Z_m}{|R_n - R_m|}, \\ \hat{V}_{ne} &= - \sum_u^{N_{nuc}} \sum_v^{N_{el}} \frac{Z_u}{|R_u - r_v|}, \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq l}^{N_{el}} \frac{1}{|r_k - r_l|}. \end{aligned}$$

Jeder Kern besitzt dabei seinen Koordinatenvektor  $R_n = (R_{x,n}, R_{y,n}, R_{z,n})$  und entsprechend jedes Elektron seinen Koordinatenvektor  $r_e = (x_e, y_e, z_e)$  (Vektorpfeile werden unterdrückt).

## 2.2 Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Ist der Hamiltonoperator bekannt, so lässt sich die Dynamik des zugehörigen (nicht relativistischen) Systems mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (TDSE) beschreiben:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (2.4)$$

Befindet sich das System in einem Eigenzustand, so lässt sich der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  durch den Eigenwert des Zustands  $E$  ersetzen:

$$i \frac{\partial \psi_{Eigen}}{\partial t} = \hat{H} \psi_{Eigen} = E \psi_{Eigen} \quad (2.5)$$

Integriert man (2.5), so ergibt sich als Lösung für den zeitabhängigen Teil der komplexe Term  $e^{-iEt}$ .

### 2.2.1 Adiabatische und diabatische Basis

Für den Fall der Separierbarkeit der Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion  $\Psi(r, R, t)$ , d.h.  $\Psi(r, R, t) = \psi(r, R) f(t)$  kann der zeitunabhängige Teil  $\psi(r, R)$  getrennt betrachtet werden. Für diesen zeitunabhängigen Teil gilt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, welche in der Ortsdarstellung lautet:

$$\hat{H}(r, R) \psi(r, R) = E \psi(r, R). \quad (2.6)$$

Für Vielteilchen-Systeme ist diese Gleichung schwer direkt zu lösen, weshalb oft ein "Teile und herrsche"-Ansatz verwendet wird, bei dem das Gesamt-Problem in zwei Teile gespaltet wird. Man entwickelt dazu zunächst in eine Basis  $\phi_n(r; R)$ , die parametrisch von den Kernkoordinaten  $R$  abhängt.

$$\psi(r; R) = \sum_n \chi_n(R) \phi_n(r; R) \quad (2.7)$$

Anstelle der Schrödinger-Gleichung des Gesamtsystems mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$ , wird nun zuerst das Subsystem mit dem elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}$  betrachtet. In  $\hat{H}_{el}$  geht der Operator der kinetischen Energie der Kerne  $\hat{T}_n$  nicht ein.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(R) + \underbrace{\hat{V}_{nn}(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{ne}(r, R)}_{\hat{H}_{el}} = \hat{T}_n + \hat{H}_{el} \quad (2.8)$$

Es lässt sich nun  $\hat{H}_{el}(r; R)$  auf  $\phi_n(r; R)$  anwenden:

$$\hat{H}_{el}(r; R) \phi_n(r; R) = V_n(R) \phi_n(r; R) \quad (2.9)$$

Löst man diese Gleichung, so erhält man verschiedene elektronische Eigenfunktionen  $\phi_n(r; R)$ , die auf Grund der Hermitezität des elektronischen Hamiltonoperators orthogonal zueinander sind. Deshalb kann man sie als orthogonale Basis für die Gesamtwellenfunktion  $\psi(r, R)$  verwenden. Zu jeder Eigenfunktion  $\phi_n(r; R)$  erhält man zudem die Potentialfläche  $V_n(R)$ , die von den Kernkoordinaten  $R$  abhängen.

Nun muss die so erhaltene, adiabatische Basis in die Gesamt-Schrödinger-Gleichung eingesetzt werden:

$$\begin{aligned} \sum_n (\hat{T}_n(R) + \hat{H}_{el}(r; R)) \chi_n(R) \phi_n(r, R) &= E \sum_n \chi_n(R) \phi_n(r, R) \\ \sum_n \hat{T}_n(R) \chi_n(R) \phi_n(r, R) + \sum_n \chi_n(R) V_n(R) \phi_n(r, R) &= E \sum_n \chi_n(R) \phi_n(r, R) \end{aligned}$$

Projiziert man auf eine elektronische Eigenfunktion  $\phi_m(r; R)$ , so ergibt sich:

$$\langle \phi_m(r; R) | \hat{H}(r, R) | \sum_n \chi_n(R) \phi_n(r; R) \rangle_r = \langle \phi_m(r; R) | E \sum_n \chi_n(R) \phi_n(r; R) \rangle_r \quad (2.10)$$

Unter Verwendung der Orthogonalität

$$\sum_n \langle \phi_m(r; R) | \phi_n(r; R) \rangle_r \chi_n(R) = \chi_m(R) \quad (2.11)$$

folgt

$$\sum_n \langle \phi_m(r, R) | \hat{T}_n(R) | \chi_n(R) \phi_n(r, R) \rangle_r + V_m(R) \chi_m(R) = E \chi_m(R) \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow - \sum_n \frac{1}{2M} \left[ 2 \langle \phi_m(r, R) | \frac{\partial \phi_n(r, R)}{\partial R} \rangle_r \frac{\partial \chi_n(R)}{\partial R} + \langle \phi_m(r, R) | \frac{\partial^2 \phi_n(r, R)}{\partial R^2} \rangle_r \chi_n(R) \right] \\ + [\hat{T}_n(R) + V_m(R)] \chi_m(R) = E \chi_m(R) \end{aligned}$$

Es treten also kinetische Kopplungselemente auf, die wie folgt abgekürzt werden:

$$T_{nm}^{(1)}(R) := -\frac{1}{M} \langle \phi_m(r, R) | \frac{\partial \phi_n(r, R)}{\partial R} \rangle_r \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.13)$$

$$T_{nm}^{(2)}(R) := -\frac{1}{2M} \langle \phi_m(r, R) | \frac{\partial^2 \phi_n(r, R)}{\partial R^2} \rangle_r \quad (2.14)$$

Durch die Einführung der adiabatischen Basis wurde also die Gesamt-Schrödinger-Gleichung in zwei Gleichungssätze aufgeteilt, die hintereinander gelöst werden können. Zuerst wird die elektronische Schrödinger-Gleichungen gelöst, welche die

adiabatischen Funktionen  $\phi_m(r; R)$  und Potentiale  $V_m(R)$  liefert. Anschließend werden die zugehörigen gekoppelten Kern-Schrödinger-Gleichungen gelöst. Eine Hamiltonmatrix zweier elektronischer Zustände lautet:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{adia} &= \begin{pmatrix} T_n(R) + T_{11}^{(2)} & T_{12}^{(1)} + T_{12}^{(2)} \\ T_{21}^{(1)} + T_{21}^{(2)} & T_n(R) + T_{22}^{(2)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1(R) & 0 \\ 0 & V_2(R) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} T_1^a(R) & T_{12}^a(R) \\ T_{21}^a(R) & T_2^a(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1^a(R) & 0 \\ 0 & V_2^a(R) \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Müssen alle Kopplungselemente berechnet werden, so ist dieses Vorgehen von wenig Nutzen. Oft sind die Terme  $T_{nm}^{(1)}(R)$  und  $T_{nm}^{(2)}(R)$  jedoch nicht besonders groß, weshalb die Born-Oppenheimer-Näherung (BON), bei welcher diese Elemente gleich null gesetzt werden, häufig anwendbar ist. Die Hamiltonmatrix wird dann zu einer Diagonalmatrix. Das gekoppelte Gleichungssystem von Kern-Schrödinger-Gleichungen wird so entkoppelt. Allgemein gilt, dass die Born-Oppenheimer-Näherung immer dann eine gute Näherung ist, wenn die Kopplungselemente  $T_{nm}^{(i)}(R)$  sehr klein sind. Für Grundzustände ist die BON oft eine gute Näherung, da diese in vielen Fällen energetisch klar von den angeregten Zuständen getrennt sind. Eine generelle Vernachlässigung der Kopplungen mit dem Argument, dass die Kernmasse viel größer als die von Elektronen ist, gilt nicht, da die Ableitungen von  $\phi_m(r, R)$  nach den Kernkoordinaten  $R$  auch divergieren können. Eine andere Basissatzentwicklung ist die diabatische Basis

$$\psi(r, R) = \sum_n \chi_n(R) \phi_n(r; R_0). \quad (2.15)$$

In der adiabatischen Basis ist die Matrix der potentiellen Energie diagonal und in der diabatischen Basis ist die Matrix der kinetischen Energie diagonal.<sup>5</sup>

$$\hat{H}_{dia} = \begin{pmatrix} T^d(R) & 0 \\ 0 & T^d(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1^d(R) & V_{12}^d(R) \\ V_{21}^d(R) & V_2^d(R) \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

## 2.2.2 Propagator

Im Folgenden wird die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung nach der Propagator-Methode präsentiert. Der Propagator  $\hat{U}(t, t_0)$  ist folgendermaßen definiert:

Aus einem bekanntem Zustandsvektor  $|\Psi(t_0)\rangle$  zum Zeitpunkt  $t_0$  lässt sich dieser Zustand zu jedem anderen Zeitpunkt  $t$  durch Anwenden des Propagators  $\hat{U}(t, t_0)$  auf  $|\Psi(t_0)\rangle$  berechnen:

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle \quad (2.17)$$

Ein Ausdruck für  $\hat{U}(t, t_0)$  lässt sich finden, indem man Gleichung (2.17) in die Schrödinger-Gleichung einsetzt:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle \quad (2.18)$$

und somit gilt auch

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0). \quad (2.19)$$

Es bietet sich an, diese Differentialgleichung in eine Integralgleichung zu überführen:

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0). \quad (2.20)$$

Diese Gleichung lässt sich iterativ lösen.  $\hat{U}(t)$  wird dabei als Summe der Einzeltermine  $\hat{U}_0$  bis  $\hat{U}_n$  ausgedrückt.

$$\hat{U}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} U_n(t) \quad (2.21)$$

Die Anzahl der Iterationen  $n$  entspricht der höchsten Ordnung, in der der Hamiltonoperator explizit auftritt. Für  $t_0 = 0$  und  $U(t, 0) = \hat{U}(t)$ , ergibt sich:

$$\hat{U}(t) = \underbrace{1}_{\hat{U}_0(t)} + \underbrace{\frac{1}{i} \int_0^t dt_1 \hat{H}(t_1)}_{\hat{U}_1(t)} + \underbrace{\frac{1}{(i)^2} \int_0^t dt_1 \hat{H}(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_2)}_{\hat{U}_2(t)} + \dots \quad (2.22)$$

Dabei tritt für die allgemeine Lösung der Zeitordnungsoperator  $\hat{\mathcal{T}}$  auf, der die Vereinheitlichung der Integrationsgrenzen ermöglicht, woraus sich letztlich die Exponentialfunktion ergibt:<sup>6</sup>

$$\hat{U}(t) = \hat{\mathcal{T}} \exp \left( -i \int_0^t dt_1 \hat{H}(t_1) \right). \quad (2.23)$$

Ist der Hamiltonoperator zeitunabhängig, so lässt sich der Propagator kurz schreiben als:

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}. \quad (2.24)$$

Dieser Ausdruck kann als Näherung für hinreichend kleine Zeitschritte verwendet werden.

### 2.2.3 Zeitabhängige Störungstheorie

Zur Berechnung von Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern kann eine Aufteilung des Gesamtsystems in System und Störung angesetzt werden.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) \quad (2.25)$$

Es bietet sich an, vom Schrödingerbild zum Dirac-Bild (Wechselwirkungsbild, Index I für Interaktion) zu wechseln, da so, analog zur Herleitung des Propagators,

Integralgleichungen aufgestellt werden können. Der Wechsel ins Dirac-Bild geschieht mittels Ähnlichkeitstransformation. Der Eigenzustand des ungestörten Systems sei bekannt und besitze die Zeitentwicklung  $e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}$ .

$$\psi(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\psi_I(t) \quad (2.26)$$

Der Wechselwirkungsterm  $\hat{W}_I(t)$  ist dann  $e^{i\hat{H}_0(t-t_0)}\hat{W}(t)e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}$ . Damit lässt sich die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung schreiben als:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_I(t) = \hat{W}_I(t)\psi_I(t) \quad (2.27)$$

Gleichung (2.27) ist von der Form her identisch zu Gleichung (2.19) und kann analog gelöst werden (durch Integration und Iteration):

$$\psi_I(t) = \hat{\mathcal{F}} e^{-i\int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t')} \quad (2.28)$$

Dieser Ausdruck für die Wellenfunktion  $\psi_I(t)$  entspricht einer störungstheoretischen Entwicklung unendlicher Ordnung. Normalerweise ergibt sich die Ordnung der Entwicklung durch die Anzahl an Iterationen der Integralform aus Gl. (2.28). Ein dazu identisches Vorgehen ist, die  $e$ -Funktion der allgemeinen Lösung aus Gl. (2.27) zu entwickeln und nach der gewünschten Anzahl an Termen abzubrechen:

$$\begin{aligned} \psi_I(t) = & \left[ 1 - i \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\hat{H}_0(t_1-t_0)} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)} \right. \\ & - \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{i\hat{H}_0(t_1-t_0)} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)} e^{i\hat{H}_0(t_2-t_0)} \times \\ & \left. \hat{W}(t_2) e^{-i\hat{H}_0(t_2-t_0)} + \dots \right] \psi(t_0) \end{aligned}$$

Wechselt man mit  $\psi_I(t) = e^{i\hat{H}_0(t-t_0)}\psi(t)$  wieder zum Schrödinger-Bild, so ergibt sich in Störungstheorie nullter Ordnung:

$$\psi^{(0)}(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\psi(t_0) \quad (2.29)$$

und in erster Ordnung:

$$\psi^{(1)}(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \left[ 1 - i \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\hat{H}_0(t_1-t_0)} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)} \right] \psi(t_0) \quad (2.30)$$

$$\psi^{(1)}(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\psi(t_0) - i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)} \hat{W}(t_1) \underbrace{e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)}\psi(t_0)}_{\psi^{(0)}(t_1)} \quad (2.31)$$

Der Ausdruck der nullten Ordnung kann auch für die Beschreibung der ersten Ordnung verwendet werden:

$$\psi^{(1)}(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\psi(t_0) - i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)}\hat{W}(t_1)\psi^{(0)}(t_1) \quad (2.32)$$

Eine solche Formulierung ist für numerische Umsetzung oft von Vorteil, da Terme niedriger Ordnung wieder verwertet werden können, um Terme höherer Ordnung auszurechnen.

## 2.3 Numerische Methoden

### 2.3.1 Kurzzeitpropagator

In der numerischen Umsetzung werden die infinitesimalen Inkremente  $dt$  zu Änderungen  $\Delta t$ . Eine äquidistante Einteilung bietet sich dabei an. Das infinitesimale Zeitinkrement  $dt$  wird also zu:

$$t_n = n \Delta t \quad \text{mit} \quad n \in 0, 1, \dots, n_{max} \quad (2.33)$$

Der Propagator wird damit zum Kurzzeitpropagator:

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}(t)\Delta t} \quad (2.34)$$

Ebenso kann bei den Gleichungen der Störungstheorie verfahren werden. Damit lässt sich z.B. Gleichung (2.32) schreiben als:

$$\begin{aligned} \psi^{(1)}(t + \Delta t) &= e^{-i\hat{H}_0(\Delta t)}\psi^{(1)}(t) - i \int_t^{t+\Delta t} dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t+\Delta t-t_1)}\hat{W}(t_1)\psi^{(0)}(t_1) \\ &= e^{-i\hat{H}_0(\Delta t)}\psi^{(1)}(t) - i\Delta t \hat{W}(t + \Delta)\psi^{(0)}(t + \Delta t) \end{aligned}$$

### 2.3.2 Split-Operator-Methode

Die Split-Operator-Methode ist eine spezielle Art, den kinetischen und den potentiellen Anteil des Propagators  $e^{-i\hat{H}\Delta t}$  aufzuteilen. Als Kurzschreibweise wird  $\lambda = -i\Delta t$  verwendet.

Das Ziel ist es, die Summe im Exponenten vom Typ  $e^{\hat{A}+\hat{B}}$  durch ein Produkt  $e^{\hat{A}} \times e^{\hat{B}}$  zu nähern:

$$\hat{U}(\lambda) = e^{\lambda\hat{H}} = e^{\lambda\hat{T}} e^{\lambda\hat{V}} + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (2.35)$$

Diese Auftrennung ist nur für Terme bis zur 1. Ordnung von  $\lambda$  korrekt, solange die Operatoren  $\hat{T}$  und  $\hat{V}$  nicht kommutieren. Eine allgemeine Separation kann über die Baker-Campbell-Hausdorff-Formel durchgeführt werden.<sup>7</sup> In der numerischen

Umsetzung ist es das Ziel, eine möglichst hohe Genauigkeit, d.h. hohe Fehlerordnung in  $\lambda$ , zu erreichen und dabei möglichst wenige, einfache Terme auszurechnen. Die Fehlerpotenz lässt sich durch eine symmetrische Aufspaltung verringern:<sup>8,9</sup>

$$\hat{U}(\lambda) = e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{V}} e^{\lambda\hat{T}} e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{V}} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (2.36)$$

Diese Tatsache lässt sich über den Vergleich der Taylorentwicklung der  $e$ -Funktion bis zur 2. Ordnung mit den Taylor-Entwicklungen der Gleichungen (2.35) und (2.36) nachvollziehen:

$$\begin{aligned} e^{\lambda(\hat{T}+\hat{V})} &= 1 + \lambda\hat{T} + \lambda\hat{V} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{V}^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{V}\hat{T} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}\hat{V} + \dots \\ e^{\lambda\hat{T}} e^{\lambda\hat{V}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\lambda\hat{V})^n}{n!} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\lambda\hat{T})^m}{m!} \\ &= (1 + \lambda\hat{V} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{V}^2 + \dots)(1 + \lambda\hat{T} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}^2 + \dots) \\ &= 1 + \lambda\hat{T} + \lambda\hat{V} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{V}^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{V}\hat{T} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}\hat{V} + \dots \\ e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{V}} e^{\lambda\hat{T}} e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{V}} &= \\ &= (1 + \frac{1}{2}\lambda\hat{V} + \frac{1}{8}\lambda^2\hat{V}^2 + \dots)(1 + \lambda\hat{T} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}^2 + \dots)(1 + \frac{1}{2}\lambda\hat{V} + \frac{1}{8}\lambda^2\hat{V}^2 + \dots) \\ &= 1 + \lambda\hat{T} + \lambda\hat{V} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{V}^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{V}\hat{T} + \frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}\hat{V} + \dots \end{aligned} \quad (2.37)$$

Der rote Term muss  $\frac{1}{2}\lambda^2\hat{T}\hat{V}$  lauten, damit die Aufspaltung mit der Entwicklung von  $e^{\lambda(\hat{T}+\hat{V})}$  übereinstimmt. Dies ist nur für symmetrische Aufspaltung  $e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{V}} e^{\lambda\hat{T}} e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{V}}$  der Fall, aber nicht für  $e^{\lambda\hat{T}} e^{\lambda\hat{V}}$ . Ob der Operator der kinetischen Energie  $\hat{T}$  oder der potentiellen Energie  $\hat{V}$  in der Mitte der Aufteilung steht, ist für die Höhe der Fehlerordnung  $\mathcal{O}(\lambda^3)$  nicht von Bedeutung. Der Impulsoperator ist im Impulsraum und der Ortsoperator im Ortsraum diagonal. Die Anwendung des Potentialterms  $e^{\lambda\hat{V}}$  wird deshalb im Ortsraum durchgeführt und die Anwendung des kinetischen Teils  $e^{\lambda\hat{T}}$  im Impulsraum. Der Wechsel zwischen den Räumen geschieht durch Fourier-Transformation. Es bietet sich aus Gründen der numerischen Effizienz an, die Wahl der Aufteilung in  $e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{V}} e^{\lambda\hat{T}} e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{V}}$  oder  $e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{T}} e^{\lambda\hat{V}} e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{T}}$  von der Anzahl an nötigen Fouriertransformationen abhängig zu machen. Liegt die Wellenfunktion  $\Psi$  also z.B. im Ortsraum vor ( $\langle x | \Psi \rangle = \Psi(x)$ ), so wird folgendes Vorgehen gewählt:

1. Ortsraum: Multiplikation der ersten Hälfte des Potentialterms
2. Fouriertransformation der Wellenfunktion in den Impulsraum
3. Impulsraum: Multiplikation des kinetischen Terms
4. Rücktransformation der Wellenfunktion in den Ortsraum

### 5. Ortsraum: Multiplikation der zweiten Hälfte des Potentialterms

Startet man mit  $\Psi(p)$ , so ist die Wahl der symmetrischen Aufspaltung um  $e^{\lambda V}$ , gemäß  $e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{T}} e^{\lambda V} e^{\frac{1}{2}\lambda\hat{T}}$  sinnvoller. Zur Berechnung der diskreten Fouriertransformation wurde das FFTW-Programmpaket (kurz für "Fastest Fourier Transform in the West") verwendet <sup>[10][11]</sup>. Dieser Algorithmus behandelt gerade und ungerade Anteile getrennt. Die Skalierung mit der Anzahl an Werten  $N$  beträgt  $\frac{N}{2} \log_2 N$  an Stelle von  $N^2$  Rechenoperationen. Dafür muss allerdings die Anzahl an Werten  $N$  in möglichst kleine Primzahlen (2,3,5) zerlegbar sein.[12]

### 2.3.3 Imaginäre Zeitpropagation

Mit Hilfe der imaginären Zeitpropagation können Eigenzustände berechnet werden.<sup>13</sup> Wie der Name schon andeutet, wird hierbei zur Propagation anstelle eines reellen Inkrements  $\Delta t$  ein imaginäres  $-i\Delta\tau$  verwendet. Der sich ergebende Propagator ist somit normverletzend. Entwickelt man  $\Psi(R, t = 0)$  in der Basis von System-Eigenzuständen  $\phi_i(R)$ , so ergibt die Anwendung des Propagators in imaginärer Zeit  $\hat{U}(\Delta\tau)$ :

$$\Psi(R, \Delta\tau) = \hat{U}(\Delta\tau)\Psi(R, 0) = \sum_{i=0}^{\infty} \underbrace{\langle \phi_i(R) | \Psi(R, 0) \rangle}_{c_i} e^{-E_i\Delta\tau} \phi_i(R). \quad (2.38)$$

Jede Eigenfunktion  $\phi_i(R)$  wird also exponentiell mit ihrer Eigenenergie  $E_i$  gedämpft. Für positive Energien werden höhere Energien stärker gedämpft als niedrigere. Renormiert man  $\Psi(R, \tau + \Delta\tau)$  nach jedem Zeitschritt  $\Delta\tau$ , so erhält man für lange Zeiten die Funktion mit der niedrigen Eigenenergie  $E_i$ . Über die Wahl der Symmetrie der Startwellenfunktionen lässt sich gezielt der energetisch niedrigste Zustand des Systems mit bestimmten Symmetrieeigenschaften (z.B. Parität) bestimmen. Will man verhindern, dass ein bestimmter Zustand erreicht wird (z.B. der Grundzustand  $\phi_0(R)$  mit der Energie  $E_0$ ), so kann man den unerwünschten Zustand herausprojizieren.

$$\psi'(R, 0) = \psi(R, 0) - \langle \phi_0(R') | \psi(R', 0) \rangle_{R'} \phi_0(R) \quad (2.39)$$

In dieser Art und Weise können beliebige, höher angeregte Zustände berechnet werden. Aufgrund von numerischen Ungenauigkeiten muss dabei unter Umständen in jedem Zeitschritt herausprojiziert werden, was die Methode für höher angeregte Zustände ineffizient macht. Als Abbruchbedingung kann die Größe der Normverletzung verwendet werden. Je höher energetisch die Anteile in der Wellenfunktion sind, umso stärker nimmt die Norm ab. Für  $\tau \rightarrow \infty$  ist der niedrigste Zustand  $E_0$  erreicht und die Normverletzung besitzt den Wert  $e^{-2E_0\Delta\tau}$ :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \Psi(R, \tau + \Delta\tau) | \Psi(R, \tau + \Delta\tau) \rangle = \underbrace{\langle \phi_0(R) | \phi_0(R) \rangle}_{=1} e^{-2E_0\Delta\tau}. \quad (2.40)$$

Löst man nach der Energie  $E_0$  auf, so ergibt sich

$$E_0 = -\frac{1}{2\Delta\tau} \ln \langle \Psi(R, \tau + \Delta\tau) | \Psi(R, \tau + \Delta\tau) \rangle. \quad (2.41)$$

Der auf diese Art berechnete Wert  $E_0$  kann als Maß für die Konvergenz und damit zur Formulierung der Abbruchbedingung verwendet werden. Ist die Differenz  $E_0(\tau + \Delta\tau_{n+1}) - E_0(\tau + \Delta\tau_n)$  kleiner als ein vorgegebener Wert  $\varepsilon$ , so wird die Rechnung beendet.

### 2.3.4 Runge-Kutta Methode vierter Ordnung

Das Runge-Kutta-Verfahren (RK), benannt nach Carl Runge und Martin Wilhelm Kutta ist ein spezielles Näherungsverfahren. Das Verfahren kann zu beliebiger Ordnung entwickelt werden, je nachdem, welche Genauigkeit gewünscht ist. Im Folgenden wird das Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung (RK4) zur numerischen Lösung von Anfangswertproblemen thematisiert. Das klassische Runge-Kutta-Verfahren verwendet den Ansatz, Differentialquotienten durch Differenzenquotienten zu approximieren. Bei endlichen Schrittgrößen treten bei nichtlinearen Funktionen notgedrungen Fehler auf, die durch die Erhöhung der Ordnung reduziert werden können. Im RK4 werden verschiedene Differenzenquotienten so kombiniert, dass Diskretisierungsfehler erst in fünfter Ordnung  $\mathcal{O}(dt^5)$  auftreten. Für eine gewöhnliche Differentialgleichung der Form

$$y'(t) = f(t, y(t)), \quad y(t_0) = y_0, \quad (2.42)$$

mit exakter Lösung  $y(t)$ , wird die diskrete Lösung  $y_{n+1}$  mittels RK4, wie folgt, startend von  $y_n$  genähert als:<sup>14,15</sup>

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6} dt (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad (2.43)$$

mit

$$\begin{aligned} k_1 &= f(t_n, y_n) \\ k_2 &= f\left(t_n + \frac{1}{2}dt, y_n + \frac{1}{2}dtk_1\right) \\ k_3 &= f\left(t_n + \frac{1}{2}dt, y_n + \frac{1}{2}dtk_2\right) \\ k_4 &= f(t_n + dt, y_n + dtk_3) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Die Werte  $k_1$  bis  $k_4$  entsprechen also diskreten Näherungen der Ableitung  $y'$  an verschiedenen Punkten. Es wird einmal am Startpunkt  $t_n$ , zweimal am Mittelpunkt  $t_n + \frac{1}{2}dt$  und einmal am Endpunkt  $t_n + dt$  evaluiert. Das Endergebnis  $y_{n+1}$  ist folglich ein gewichtetes Mittel dieser Näherungen  $k_1, k_2, k_3, k_4$ . Die Gewichtungen sind gemäß (2.43)  $\frac{1}{6}$  für  $k_1$  und  $k_4$  und  $\frac{1}{3}$  für  $k_2$  und  $k_3$ . Auch Differentialgleichungen

höherer Ordnung lassen sich mittels RK4 lösen, da Ableitungen  $n$ -ter Ordnung in  $n$  Sätze von Differentialgleichungen 1. Ordnung zerlegt werden können.

Ähnlich lässt sich ein System gekoppelter Differentialgleichungen approximieren.

Sei

$$y'(t) = P(t, y(t), z(t)), \quad z'(t) = N(t, y(t), z(t)), \quad (2.45)$$

so gilt:

$$\begin{aligned} K_1 &= P(t_n, y_n, z_n) \\ L_1 &= N(t_n, y_n, z_n) \\ K_2 &= P\left(t_n + \frac{1}{2}dt, y_n + \frac{1}{2}dtK_1, z_n + \frac{1}{2}dtL_1\right) \\ L_2 &= N\left(t_n + \frac{1}{2}dt, y_n + \frac{1}{2}dtK_1, z_n + \frac{1}{2}dtL_1\right) \\ K_3 &= P\left(t_n + \frac{1}{2}dt, y_n + \frac{1}{2}dtK_2, z_n + \frac{1}{2}dtL_2\right) \\ L_3 &= N\left(t_n + \frac{1}{2}dt, y_n + \frac{1}{2}dtK_2, z_n + \frac{1}{2}dtL_2\right) \\ K_4 &= P(t_n + dt, y_n + dtK_3, z_n + dtL_3) \\ L_4 &= N(t_n + dt, y_n + dtK_3, z_n + dtL_3) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Es ergibt sich analog:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}dt (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4), \quad (2.47)$$

$$z_{n+1} = z_n + \frac{1}{6}dt (L_1 + 2L_2 + 2L_3 + L_4). \quad (2.48)$$

Die Funktionen  $y_n$  und  $z_n$  können hierbei auch Vektoren sein. D.h. auch Sätze von gekoppelten Differentialgleichungen sind so approximierbar.

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

Der Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Ansatz ist ein vielseitiger Ansatz, da nicht wie beim Time-Dependent Hartree (TDH) Ansatz üblich, ausschließlich zeitabhängige Koeffizienten, sondern auch zeitabhängige Wellenfunktionen verwendet werden. Diese doppelte Abhängigkeit hat zusätzliche numerische Flexibilität zur Folge, welche die Methode so effizient macht. Beim momentanen Stand der Technik lässt sich die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für Systeme mit ungefähr vier Freiheitsgraden auf einem vollständigen Orts-Gitter lösen. Der begrenzende Faktor ist dabei zumeist RAM (Random access memory). Mit Hilfe des MCTDH-Ansatzes lassen sich Systeme mit 4 bis 12 Freiheitsgraden problemlos behandeln und mit weiteren Optimierungen (Modenkombinierung) auch Systeme mit ca. 100 Freiheitsgraden. Die kürzlich entwickelte Erweiterung zum sogenannten ML-MCTDH (Multi-Layer-MCTDH) erlaubt sogar Rechnungen mit 592 Moden<sup>16</sup> oder mehr. Im Folgenden werden kurz die Grundidee

und die aus ihr resultierenden Gleichungen ohne explizite Herleitung angeben. Die ersten Formulierungen wurden von Meyer, Worth, Manthe, Cederbaum und anderen aufgestellt.<sup>17-19</sup> Die folgenden Ausführungen orientieren sich vorwiegend am Übersichtsartikel von Meyer.<sup>20</sup>

### MCTDH-Ansatz und -Gleichungen

Die Gesamtwellenfunktion wird wie folgt entwickelt:

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) \quad (2.49)$$

$q_1, \dots, q_f$  bezeichnen die verwendeten Koordinaten. Der Index  $f$  steht für die Anzahl an Freiheitsgraden. Die Koeffizienten  $A_{j_1 \dots j_f}$  werden als A-Vektor bezeichnet und sind die Entwicklungskoeffizienten. Die Anzahl an Basisfunktionen beträgt  $n_\kappa$  pro Freiheitsgrad.  $\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}$  ist eine sogenannte "single-particle function" (SPF), welche wiederum in eine Basis (auch "primitive basis" genannt) entwickelt wird:

$$\phi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) = \sum_{i_\kappa=1}^{N_\kappa} c_{i_\kappa j_\kappa}(t) \chi_{i_\kappa}^{(\kappa)}. \quad (2.50)$$

Um Bewegungsgleichungen zu erhalten, wird das Dirac-Frenkel-Variationsprinzip verwendet. Dabei wird ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung auf beliebige Änderungen der Wellenfunktion ( $\delta\Psi$ ) projiziert.

$$\langle \delta\Psi | H - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0 \quad (2.51)$$

Setzt man für  $\Psi$  den MCTDH-Ansatz gemäß Gl. (2.49) ein, so ergeben sich aufgrund der doppelten Zeitabhängigkeit (Koeffizienten + Wellenfunktion) zwei Sätze von Gleichungen: einen Satz für den A-Vektor und einen für die SPFs. Lösungen dieser Sätze sind nicht eindeutig, was bedeutet, dass zwei Nebenbedingungen verwendet werden müssen, um eine eindeutige Lösung zu erhalten. Zum Beispiel können

$$\langle \phi_j^{(\kappa)}(0) | \phi_l^{(\kappa)}(0) \rangle = \delta_{jl}, \quad (2.52)$$

$$(2.53)$$

was die Orthogonalität der SPFs zum Zeitpunkt  $t = 0$  sicherstellt, und

$$\langle \phi_j^{(\kappa)}(t) | \dot{\phi}_l^{(\kappa)}(t) \rangle = -i \langle \phi_j^{(\kappa)}(t) | g^{(\kappa)} | \dot{\phi}_l^{(\kappa)}(t) \rangle \quad (2.54)$$

$$(2.55)$$

als Nebenbedingungen gewählt werden. Der in Gl. (2.55) auftretende, prinzipiell beliebige, hermitesche Operator  $g^{(\kappa)}$  kann z.B. gleich null gesetzt werden. Damit ergibt sich:

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Psi_J | H \rangle \Psi_L A_L, \quad (2.56)$$

$$i\dot{\phi}_j^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) \left[ (\rho^{(\kappa)})^{-1} \langle H^{(\kappa)} \rangle \phi_j^{(\kappa)} \right]. \quad (2.57)$$

$J$  und  $L$  stehen kurz für  $(j_i \dots j_f)$  bzw.  $(l_i \dots l_f)$ ,  $P^{(\kappa)}$  ist der Projektor  $\sum_{j=1}^{n_\kappa} |\phi_j^{(\kappa)}\rangle \langle \phi_j^{(\kappa)}|$  und  $\rho^{(\kappa)}$  die Dichtematrix des Systems ohne die SPF des Freiheitsgrads  $\kappa$ .  $\langle H^{(\kappa)} \rangle$  ist eine Hamilton-Matrix, die Integrale über alle Freiheitsgrade außer  $\kappa$  enthält. Diese beiden Sätze von gekoppelten Gleichungen sind für reelle, zeitunabhängige Hamiltonoperatoren normerhaltend und energierhaltend. Welcher der beiden Sätze numerisch aufwendiger zu berechnen ist, hängt vor allem von der Anzahl der auftretenden Terme ab. Die Anzahl  $n_\kappa$  entspricht im Grenzfall einem vollen Ortsgitter mit  $N_\kappa$  Punkten.  $n_\kappa$  kann jedoch wesentlich kleiner als  $N_\kappa$  gewählt werden, was bedeutet, dass wesentlich weniger RAM benötigt wird. Ein daraus resultierender Verlust an Genauigkeit, im Vergleich zur Verwendung eines vollständigen Grids mit  $N_\kappa$  Punkten, kann durch die Verwendung von ausreichend großen A-Vektoren kompensiert werden. Zur numerischen Lösung der Gleichungen (2.57) können verschiedene Integratoren verwendet werden, wie z.B. das Runge-Kutta-Verfahren. Ein größeres Problem als das numerische Lösen der Gleichungen ist jedoch oft, den Hamilton-Operator des betrachteten Systems in der geforderten MCTDH-Form auszudrücken. Der kinetische Teil des Hamilton-Operators ist häufig direkt in separabler Produktform vorliegend, wohin gegen der potentielle Teil zum Teil unseparable Terme enthält. Die für Kern-Elektron-Systeme auftretenden Coulomb-Terme der Art  $\frac{1}{|q_1 - q_2|}$  können also nicht direkt verwendet werden, da sie nicht die nötige Produktform  $q_1 \times q_2$  besitzen. Man kann jedoch anstelle des exakten Potentials  $V_{\text{exakt}}$  ein separables Potential  $V^{\text{app}}(q_1, \dots, q_f)$  verwenden, denn mit einem solchen Potential ist die Lösung der MCTDH-Gleichungen effizient möglich. Es gilt nun  $V^{\text{app}}(q_1, \dots, q_f)$  möglichst gut an  $V_{\text{exakt}}$  zu fitten. Das genäherte Potential  $V^{\text{app}}(q_1, \dots, q_f)$  ist definiert als:

$$V^{\text{app}}(q_1, \dots, q_f) = \sum_{j_1=1}^{m_1} \dots \sum_{j_f=1}^{m_p} C_{j_1 \dots j_f} v_{j_1}^{(1)}(q_1) \dots v_{j_f}^{(f)}(q_f). \quad (2.58)$$

Die Basisfunktionen  $v_{j_\kappa}^{(\kappa)}$  werden in Anlehnung an die SPFs "single-particle potentials" SPP genannt. Die Entwicklungsordnung  $m_\kappa$  bestimmt die erreichte Präzision, wobei ein Gleichgewicht zwischen numerischem Aufwand und Genauigkeit gefunden werden muss. Das Ziel ist, für eine geforderte Genauigkeit so wenig Koeffizienten und SPP wie möglich zu verwenden. In der numerischen Umsetzung wird eine DVR-Basis (engl. discrete variable representation) verwendet, was bedeutet, dass das Potential nur an den verwendeten Gridpunkten bekannt sein

muss. Das Gesamtpotential sei der Tensor

$$V_{i_1 \dots i_f} = V(q_{i_1}^{(1)}, \dots, q_{i_f}^{(f)}), \quad (2.59)$$

mit  $q_i^{(\kappa)}$  als Koordinate des  $i$ -ten Gridpunkts des  $\kappa$ -ten Grids. Damit lässt sich der genäherte Potentialtensor schreiben als:

$$V_{i_1 \dots i_f}^{app} = \sum_{j_1=1}^{m_1} \dots \sum_{j_f=1}^{m_f} C_{j_1 \dots j_f} v_{i_1 j_1}^{(1)} \dots v_{i_f j_f}^{(f)}, \quad (2.60)$$

mit der Kurzschreibweise  $v_{ij}^{(\kappa)} = v_j^{(\kappa)}(q_i^{(\kappa)})$ . Die Orthogonalität der SPPs ( $\sum_i v_{ij}^{(\kappa)} v_{il}^{(\kappa)} = \delta_{jl}$ ) wird angenommen. Als Konvention werden Indizes  $i$  und  $k$  für Gridpunkte verwendet und  $I$  für einen zusammengesetzten Index, der über alle Gridpunkte läuft. Indizes  $j$  und  $l$  stehen für SPPs. Nun kann das Fehlerquadrat

$$\Delta^2 = \sum_{i_1=1}^{N_1} \dots \sum_{i_f=1}^{N_f} \left( V_{i_1 \dots i_f} - V_{i_1 \dots i_f}^{app} \right)^2 = \sum_I (V_I - V_I^{app})^2 \quad (2.61)$$

minimiert werden. Das numerische Minimieren von Gl. (2.61) unter Verwendung von beliebigen SPPs z.B. mittels eines genetischen Algorithmus ist machbar, aber aufwendig. Ein anderer möglicher Ansatz ist es, systemspezifische SPPs mit Hilfe einer Potential-Dichtematrix  $\rho_{kk'}^{(\kappa)}$  zu finden. Diese ist definiert als:

$$\rho_{kk'}^{(\kappa)} = \sum_{I^\kappa} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1} \mathbf{k} i_{\kappa+1} \dots i_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1} \mathbf{k}' i_{\kappa+1} \dots i_f} = \sum_{I^\kappa} V_{I_{\mathbf{k}}^\kappa} V_{I_{\mathbf{k}'}^\kappa} \quad (2.62)$$

$I^\kappa$  ist der zusammengesetzte Index über alle Gridpunkte außer dem  $\kappa$ -ten. Die Bezeichnung  $I_{\mathbf{k}}^\kappa$  bedeutet, dass der  $\kappa$ -te Index durch den Wert  $\mathbf{k}$  ersetzt wurde (zur besseren Unterscheidung ist  $\mathbf{k}$  fett geschrieben). Nun können mittels Diagonalisieren von  $\rho_{kk'}^{(\kappa)}$  die Eigenvektoren  $v_j^{(\kappa)}$ , auch "natural potentials" genannt, mit den Komponenten  $n_{ij}^{(\kappa)}$  und ihren dazu gehörigen Eigenwerten  $\lambda_j^{(\kappa)}$  bestimmt werden, mit Hilfe derer sich das Potential entwickeln lässt:

$$V_{i_1 \dots i_f}^{app} = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} N_{j_1 \dots j_f} n_{i_1 j_1}^{(1)} \dots n_{i_f j_f}^{(f)}. \quad (2.63)$$

Die Koeffizienten  $N_{j_1 \dots j_f}$  sind definiert als (Überlappung):

$$N_{j_1 \dots j_f} = \sum_{i_1=1}^{N_1} \dots \sum_{i_f=1}^{N_f} V_{i_1 \dots i_f} n_{i_1 j_1}^{(1)} \dots n_{i_f j_f}^{(f)}. \quad (2.64)$$

Die Anzahl der beteiligten Terme kann nun systematisch reduziert werden, da gilt:<sup>21</sup>

$$|N_{j_1 \dots j_f}|^2 \leq \min \left\{ \lambda_{j_1}^{(1)} \dots \lambda_{j_f}^{(f)} \right\} \quad (2.65)$$

Daraus lässt sich folgern, dass kleine Eigenwerte auch nur einen geringen Beitrag zum Potential liefern und deshalb vernachlässigt werden können.



# KAPITEL 3

## Exziton-Exziton Annihilation Ratengleichungen

---

### 3.1 System-Hamiltonoperator

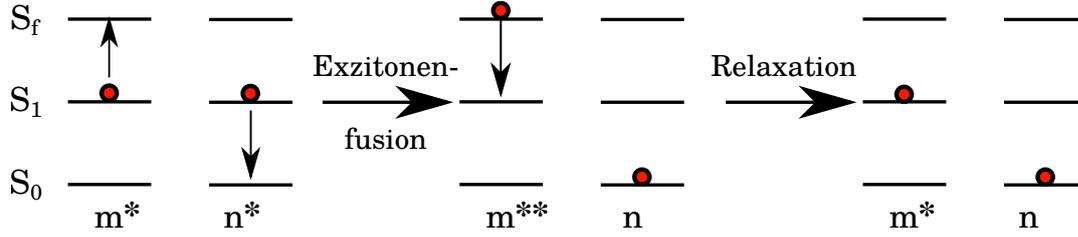
Die in diesem Kapitel vorgestellten Gleichungen wurden von Prof. Dr. Volker May hergeleitet. Die in diesem Kapitel vorgestellten Inhalte entsprechen im Wesentlichen den Referenzen May und Kühn [22] und May [23].

Um Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) in molekularen Aggregaten beschreiben zu können, benötigt man zuerst einen allgemeinen Hamiltonoperator, der das System möglichst vollständig beschreibt. Von diesem ausgehend, können nachfolgend dem jeweiligen Problem entsprechende Näherungen eingeführt werden. Um einschätzen zu können, welche Terme essentiell für die EEA sind, betrachten wir zuerst die traditionelle Beschreibung als zweistufigen Prozess.

- Zwei Moleküle im ersten angeregten Zustand treffen aufeinander, wobei die Anregungsenergie vom einen auf das andere übertragen wird, wodurch ein Paar aus einem höher angeregten und einem abgeregten Molekül erzeugt wird.
- Der höher angeregte Zustand relaxiert sehr schnell wieder zurück in den ersten angeregten Zustand.

Diese beiden Stufen sind in Abb. (3.1) schematisch dargestellt. In welchen Kanal die Energie bei der Relaxation übergeht, ist vorerst nicht näher definiert. Bekannt ist allerdings, dass die Relaxation sehr schnell stattfindet, d.h. im Femto- bis Pico-sekundenbereich. Als mögliche Mechanismen kommen daher interne Konversion mit anschließender Schwingungsrelaxation in Frage. Die schnelle Entvölkerung des höher angeregten Zustandes ist in den meisten Fällen dadurch rechtfertigbar, dass in hoch-dimensionalen Systemen eine Vielzahl höher angeregter Zustände existiert und damit auch sehr viele Konversions- und Relaxationskanäle.

Nutzt man eine lokale Monomerbasis zur mikroskopischen Beschreibung von EEA, so müssen also mindestens drei Zustände pro Monomer verwendet werden. Die Dynamik der angeregten Zustände bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Relaxationsprozesses wird nun mit Hilfe des Dichtematrix-Formalismus beschrieben (siehe dazu Abschnitt (3.2)). Starten wir zuerst mit einer basisfreien Formulierung



**Abbildung 3.1:** Der schematische Verlauf einer Exziton-Annihilation umfasst einen Übergang  $m^*n^* \rightarrow m^{**}n$  mit anschließender Relaxation vom höher angeregten Zustand zum ersten angeregten Zustand.

des Hamiltonoperators:

$$H_{sc} = \sum_m H_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n} V_{mn}. \quad (3.1)$$

$H_m$  ist der Einzelmolekül-Hamiltonoperator, wobei die Indices  $m$  und  $n$  im Folgenden immer Moleküle bezeichnen.  $V_{mn}$  beschreibt die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Molekülen. Die normalerweise verwendeten Zirkumflexe zur Kennzeichnung von Operatoren werden in diesem Kapitel der Übersicht halber nicht verwendet. Als Erstes ist zu entscheiden, in welche elektronische Basis entwickelt wird. Eine Formulierung für beliebig viele Monomere  $m$  in delokalisierte Aggregatzustände ist schwierig, da die Anzahl an unterschiedlichen angeregten Zuständen mit der Systemgröße sehr schnell ansteigt. Deshalb wird in adiabatische, elektronische Basiszustände  $\psi_{ma}$  entwickelt. Ein Vorteil dieses Vorgehens ist die direkte Interpretierbarkeit, bzw. das einfachere Verständnis, was auf die Struktur des menschlichen Bewusstseins zurückzuführen ist. Die Indices  $a$  bzw.  $b$  stehen für Energieniveaus, wobei im Folgenden jeweils drei Zustände  $g, e, f$  pro Molekül berücksichtigt werden. Der Grundzustand wird mit dem Index  $g$  ( $S_0$ ) versehen;  $e$  steht für den ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) und  $f$  für einen höher angeregten Zustand ( $S_f$ ), der hierbei nicht genauer definiert wird.

Das molekulare Aggregat wird mit Hilfe einer Produktbasis  $\Phi_A$  beschrieben. Jede Funktion  $\phi_{ma}$  ist hierbei eine Lösung der molekularen elektronischen Schrödinger-Gleichung:

$$H_{m,el}(r_m, R_m)\psi_{ma}(r_m; R_m) = E_{ma}(R_m)\psi_{ma}(r_m; R_m) \quad (3.2)$$

$$|\Phi_A\rangle = \prod_m |\psi_{ma}\rangle \quad (3.3)$$

Der allgemeine Hamiltonoperator (3.1) lässt sich in dieser Basis ausdrücken:

$$H_{sc} = \sum_m \sum_{ab} H_m(a, b) |\psi_{ma}\rangle \langle \psi_{mb}| + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \sum_{a,b,c,d} J_{mn}(ab, cd) |\psi_{ma}\rangle \langle \psi_{mb}| \times |\psi_{nc}\rangle \langle \psi_{nd}| \quad (3.4)$$

$H_m(a, b)$  ist ein Matrixelement der Form  $\langle \psi_{ma} | H_m | \psi_{mb} \rangle$  eines Einzelmoleküls. Bis hierhin wurden noch keinerlei Näherungen oder Annahmen getroffen, was bedeutet, dass  $H_m(a, b)$  nicht-adiabatische Kopplungen und Vibrationen enthält. Im Folgenden reduzieren wir diese allgemeinen Ausdrücke jedoch auf elektronische adiabatische Energien  $E_{ma}$ , bei denen Vibrationen vernachlässigt werden. Vibrationen können später als Teil eines System-Bad-Ansatzes berücksichtigt werden (siehe dazu Abschnitt (3.2)).

Die Zustände  $\phi_{ma}$ ,  $\phi_{nb}$  sind im Allgemeinen nicht orthogonal. Um die Komplexität des Systems zu verringern, kann Orthogonalität allerdings angenommen werden. Bei Aggregaten, die mehrere Angström voneinander entfernt sind, ist dies oft eine gute Annahme. Betrachten wir zunächst das einfachst mögliche Aggregat: ein Dimer.

Für ein Dimer bestehend aus Molekül  $m$  und Molekül  $n$  ist die Hamilton-Matrix in (3.5) ohne den Grundzustand  $|g_n, g_m\rangle$  dargestellt, wobei die Kurzschreibweise  $|g_m\rangle = |\psi_{mg}\rangle$ ,  $|e_m\rangle = |\psi_{me}\rangle$ ,  $|f_m\rangle = |\psi_{mf}\rangle$  verwendet wurde.

$$H_{mn} = \begin{array}{l} \langle e_m, g_n | \\ \langle g_m, e_n | \\ \langle f_m, g_n | \\ \langle g_m, f_n | \\ \langle e_m, e_n | \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cc} |g_n, e_m\rangle & |e_n, g_m\rangle \\ E_{me} + E_{ng} & J_{mn}(eg, eg) \\ J_{mn}(ge, eg) & E_{mg} + E_{ne} \end{array} \\ \hline \begin{array}{cc} |g_n, f_m\rangle & |f_n, g_m\rangle \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ E_{mf} + E_{ng} & 0 \\ 0 & E_{mg} + E_{nf} \\ J_{mn}(ee, gf) & J_{mn}(ee, fg) \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} |e_n, e_m\rangle \\ 0 \\ J_{mn}(fg, ee) \\ J_{mn}(gf, ee) \\ E_{me} + E_{ne} \end{array} \end{array} \quad (3.5)$$

Gl. (3.5) enthält alle nötigen Elemente, um EEA zu beschreiben.

- $J_{mn}(eg, eg)$  beschreibt den Energietransfer zwischen unterschiedlichen ersten angeregten Zuständen
- $J_{mn}(fg, ee)$  ermöglicht die Exzitonenfission.
- $J_{mn}(ee, gf)$  ermöglicht die Exzitonenfusion.

Zusätzlich können auch Kopplungen des Typs  $J_{mn}(fe, fe)$  berücksichtigt werden, was in Abschnitt (3.2.1) getan werden wird. Übergänge von  $|\psi_{mg}\rangle$  nach  $|\psi_{mf}\rangle$  werden gleich null gesetzt, da die zugehörigen Übergangsdipolmomente oftmals nur kleine Werte annehmen und in den meisten Fällen, die Resonanzbedingung nicht erfüllen. Die Zustände  $|\psi_{mg}\rangle$ ,  $|\psi_{me}\rangle$ ,  $|\psi_{mf}\rangle$  eines Moleküls  $m$  sind voneinander entkoppelt, aber an alle anderen Zustände der Moleküle  $n$  gekoppelt. Die auftretenden Kopplungen sind Coulomb-Kopplungen der allgemeinen Form:

$$\langle \varphi_{ma} \varphi_{nb} | V | \varphi_{nc} \varphi_{md} \rangle = J_{mn}(ab, cd) = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} \frac{n_{ad}^{(m)}(\mathbf{x}) n_{bc}^{(n)}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \quad (3.6)$$

Mögliche auftretende Wechselwirkungen sind Kern-Kern-Abstoßung, Kern-Elektron-Anziehung, Elektron-Elektron-Abstoßung. Die Coulomb-Matrixelemente dieser Vielteilchen-Wellenfunktionen sind also kern- und elektronenabhängig. Es ist jedoch möglich diese Ausdrücke auf Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Einzelpartikel-Dichten zurückzuführen.<sup>24</sup>

$$n_{ab}^{(m)}(x) = \rho_{ab}^{(m)}(x) - \delta_{a,b} \sum_{\mu \in m} Z_{\mu} \delta(x - R_{\mu}) \quad (3.7)$$

Der erste Term in Gleichung (3.7) enthält elektronische und der zweite Teil kernabhängige Beiträge. Der Fokus liegt im Folgenden auf Elektron-Elektron-Coulomb Wechselwirkungen, die in der Lage sind, Anregungsenergien zu übertragen. Dabei werden zum Beispiel elektrostatische Interaktionen, aber auch Dexter-artige Wechselwirkungen, die räumliche Wellenfunktionsüberlappung benötigen, vernachlässigt. Der zweite Term in Gl. (3.7) ist also gleich null. Zur besseren Unterscheidung werden im Folgenden die Argumente in Klammern unterdrückt.  $J_{mn}$  bezeichnet eine Kopplung, welche Anregungsenergie überträgt.

$$\begin{aligned} J_{mn} &= J_{mn}(eg, eg) = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} \frac{\rho_{eg}^{(m)}(\mathbf{x})\rho_{ge}^{(n)}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \\ &= J_{nm}(ge, ge) = (J_{nm}(eg, eg))^* \\ \rightarrow J_{mn} &= J_{nm}^* \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Exzitonenfusion und Exzitonenfission beschreibende Kopplung wird  $K_{mn}$  genannt.

$$\begin{aligned} K_{mn} &= J_{mn}(fg, ee) = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} \frac{\rho_{fe}^{(m)}(\mathbf{x})\rho_{ge}^{(n)}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \\ K_{mn}^* &= J_{mn}(ee, gf) = J_{nm}(ee, fg) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Der verallgemeinerte Polymer-Hamiltonoperator enthält erwartungsgemäß zusätzlich Summen über alle beteiligten Moleküle.

$$H_{sc} = \sum_m (E_{mg} |\psi_{mg}\rangle \langle \psi_{mg}| + E_{me} |\psi_{me}\rangle \langle \psi_{me}| + E_{mf} |\psi_{mf}\rangle \langle \psi_{mf}|) \quad (3.10)$$

$$+ \sum_{m,n} (J_{mn} |\psi_{me}\rangle \langle \psi_{mg}| \times |\psi_{ng}\rangle \langle \psi_{ne}|) \quad (3.11)$$

$$+ [K_{mn} |\psi_{mf}\rangle \langle \psi_{me}| \times |\psi_{ng}\rangle \langle \psi_{ne}|] \quad (3.12)$$

$$+ K_{nm}^* |\psi_{me}\rangle \langle \psi_{mf}| \times |\psi_{ne}\rangle \langle \psi_{ng}|] \quad (3.13)$$

Die Einführung von Übergangsoperatoren vereinfacht die Schreibweise und schafft Übersichtlichkeit (analog zu Leiteroperatoren im Wasserstoff-Atom):

$$B_m^+ = |\psi_{me}\rangle\langle\psi_{mg}| \quad (3.14)$$

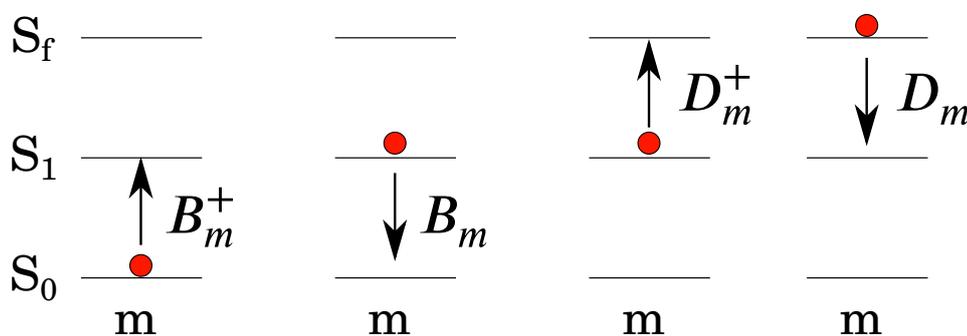
$$B_m = |\psi_{mg}\rangle\langle\psi_{me}| \quad (3.15)$$

$$D_m^+ = |\psi_{mf}\rangle\langle\psi_{me}| \quad (3.16)$$

$$D_m = |\psi_{me}\rangle\langle\psi_{mf}| \quad (3.17)$$

Die Wirkung einer Anwendung der jeweiligen Übergangsoperatoren  $B$  und  $D$  ist in Abb. (3.2) veranschaulicht.

Die Vollständigkeitsrelation lässt sich nun auch wie folgt ausdrücken:



**Abbildung 3.2:** Wirkung der Übergangsoperatoren  $B_m^+$ ,  $B_m$ ,  $D_m^+$  und  $D_m$ .  $B$ -Operatoren erwirken Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand, während  $D$ -Operatoren Übergänge zwischen dem ersten angeregten Zustand und dem höher angeregten Zustand bewirken.

$$B_m B_m^+ + B_m^+ B_m + D_m^+ D_m = 1 \quad (3.18)$$

Setzen wir  $E_0 = 0$ ,  $E_m = E_{me} - E_{mg}$  und  $\varepsilon_m = E_{mf} - E_{mg}$ , so lässt sich  $H_{sc}$  kürzer schreiben:

$$H_{sc} = \sum_m (E_m B_m^+ B_m + \varepsilon_m D_m^+ D_m) \quad (3.19)$$

$$+ \sum_{m,n} J_{mn} B_m^+ B_n \quad (3.20)$$

$$+ \sum_{m,n} (K_{mn} D_m^+ B_n + K_{nm}^* B_n^+ D_m) \quad (3.21)$$

## 3.2 Dissipation und Dichtematrix

Um Umgebungseffekte zu berücksichtigen, muss man den System-Hamiltonoperator um Bad-Terme und System-Bad-Kopplungen erweitern.

$$H_{all} = H_{sc} + H_B + J_{sc,B} \quad (3.22)$$

Das vollständige System zu beschreiben, ist sehr aufwendig und oftmals nicht nötig. Interessiert man sich zum Beispiel nur für die zu erwartende Dynamik des Systems und nicht des Bades, so kann man mit Hilfe des Dichtematrix-Formalismus Superoperatoren herleiten, die die Wirkung des Bades emulieren. Der Einfachheit halber werden zunächst reine Zustände betrachtet.

In diesem Kapitel wird  $\hbar$  nicht gleich eins gesetzt, um Konfusion in Bezug auf die Einheiten der jeweiligen Terme zu reduzieren. Der Produktansatz eines Homo-Dimers bestehend aus Molekül  $m$  und  $n$  mit zwei (energetisch gleichen) Zuständen  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  ist:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= (a_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_g} |g_m\rangle + b_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_e} |e_m\rangle)(a_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_g} |g_n\rangle + b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_e} |e_n\rangle) \\ &= a_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_g} |g_m\rangle a_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_g} |g_n\rangle + a_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_g} |g_m\rangle b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_e} |e_n\rangle \\ &\quad + b_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_e} |e_m\rangle a_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_g} |g_n\rangle + b_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_e} |e_m\rangle b_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_e} |e_n\rangle \end{aligned} \quad (3.23)$$

Für  $a_m a_n = A$ ,  $a_m b_n = B$ ,  $b_m a_n = C$ ,  $b_m b_n = D$ ,  $\Delta = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_g + E_e)}$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) = |\Psi\rangle\langle\Psi| &= (A|g_m\rangle\langle g_n| + B\Delta|g_m\rangle\langle e_n| \\ &\quad + C\Delta|e_m\rangle\langle g_n| + D|e_m\rangle\langle e_n|) \\ &\quad \times (A^*\langle g_m|\langle g_n| + B^*\Delta^*\langle g_m|\langle e_n| \\ &\quad + C^*\Delta^*\langle e_m|\langle g_n| + D^*\langle e_m|\langle e_n|) \end{aligned} \quad (3.24)$$

und damit die Dichtematrix

$$\rho_{mn} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |g_n\rangle\langle g_m| & |g_n\rangle\langle e_m| & |e_n\rangle\langle g_m| & |e_n\rangle\langle e_m| \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle g_m|\langle g_n| \\ \langle e_m|\langle g_m| \\ \langle g_m|\langle e_m| \\ \langle e_m|\langle e_m| \end{matrix} & \begin{pmatrix} |A|^2 & AB^*\Delta^* & AC^*\Delta^* & AD^* \\ A^*B\Delta & |B|^2 & BC^* & BD^*\Delta \\ A^*C\Delta & B^*C & |C|^2 & CD^*\Delta \\ A^*D & B^*D\Delta^* & C^*D\Delta^* & |D|^2 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.25)$$

Zur vollständigen Beschreibung des Annihilierungsprozesses werden allerdings drei Zustände pro Molekül benötigt und somit ist eine Dichtematrix  $\hat{\rho}_{mn}(t) = \langle\varphi_m|\hat{\rho}(t)|\varphi_n\rangle$  eines Dimers schon eine 9x9-Matrix.

Berücksichtigt man also drei Energieniveaus pro Molekül, so erhöht sich mit steigender Anzahl an Molekülen  $N$  die Anzahl an Dichtematrix-Elementen gemäß  $3^N$ . Eine volle Zustandsentwicklung der Dichtematrix ist also bei großen Systemen zu vermeiden, vor allem deshalb, weil im allgemeinen Fall keine Elemente apriori vernachlässigt werden können. Eine elegante Möglichkeit, dennoch Aussagen über das System zu treffen, ist die direkte Berechnung von Erwartungswerten im Dichtematrix-Formalismus:

$$\langle\hat{O}\rangle = \text{tr} \{ \hat{\rho}(t)\hat{O} \} \quad (3.26)$$

Als Operator  $\hat{O}$  kommen prinzipiell beliebige Kombinationen von Aufsteige- und Absteige-Operatoren  $B_m^+$ ,  $B_m$ ,  $D_m^+$ ,  $D_m$  bzw.  $B_m^+$ ,  $B_m$ ,  $D_m^+$ ,  $D_m$  in Frage. Die Interpretation der verschiedenen Erwartungswerte ist über die Definitionen der Operatoren

in der gewählten Basis möglich. So lassen sich zum Beispiel Populationen durch Paare von Auf- und Absteige-Operatoren berechnen.

$$\begin{aligned}
B_m B_m^+ &= |\psi_{mg}\rangle \langle \psi_{me} | \psi_{me}\rangle \langle \psi_{mg} | = |\psi_{mg}\rangle \langle \psi_{mg} | \\
B_m^+ B_m &= |\psi_{me}\rangle \langle \psi_{mg} | \psi_{mg}\rangle \langle \psi_{me} | = |\psi_{me}\rangle \langle \psi_{me} | \\
D_m^+ D_m &= |\psi_{mf}\rangle \langle \psi_{me} | \psi_{me}\rangle \langle \psi_{mf} | = |\psi_{mf}\rangle \langle \psi_{mf} |
\end{aligned} \tag{3.27a}$$

Setzt man diese Projektoren in (3.26) ein, so wird durch das Ausspuren aus dem Projektor der Erwartungswert:

$$\begin{aligned}
\langle B_m B_m^+ \rangle &= \text{tr} \{ \hat{\rho}(t) \hat{B}_m B_m^+ \} \\
&= \sum_{k,l} \rho_{kl}(t) \langle \psi_k | \psi_{mg} \rangle \langle \psi_{mg} | \psi_l \rangle \\
&= \langle \psi_{mg} | \hat{\rho}(t) | \psi_{mg} \rangle \\
\langle B_m B_m^+ \rangle &= \Pi_m(t)
\end{aligned} \tag{3.28}$$

$\Pi_m(t)$  ist also die Population des Moleküls mit Index  $m$  im Grundzustand. Analog wird die Population im ersten angeregten Zustand mit  $P_m(t)$  bezeichnet und die der höher angeregten Zustände  $N_m(t)$ .

$$\langle \hat{B}_m^+ B_m \rangle = P_m(t) \tag{3.29}$$

$$\langle \hat{D}_m^+ D_m \rangle = N_m(t) \tag{3.30}$$

Bei der Berechnung der Populationen extrahiert die Spur also nur Zustände der Dichtematrix, bei denen sich das Molekül  $m$  im Grundzustand befindet. Das soll beispielhaft an Hand von Gleichung (3.24) gezeigt werden. Es folgt für  $\Pi_m(t)$ , dass nur noch die vier Terme der 4x4-Matrix (3.25) überleben .

$$\begin{aligned}
\Pi_m(t) &= \langle \psi_{mg} | \Psi \rangle \langle \Psi | \psi_{mg} \rangle \\
&= (A + B\Delta) (A^* + B^* \Delta^*) \\
&= |A|^2 + AB^* \Delta^* + A^* B\Delta + |B|^2
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Und damit wird (3.25) zu:

$$\rho_{mg,mg} = \begin{pmatrix} |A|^2 & AB^* \Delta^* & 0 & 0 \\ A^* B\Delta & |B|^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.32}$$

Für ein größeres, gekoppeltes System ergeben sich natürlich viele weitere Elemente, wie wir in Abschnitt (3.2.1) sehen werden. Betrachtet man die Zeitentwicklung

des Systems, so wird diese durch die Liouville-von-Neumann Gleichung beschrieben:

$$\frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho]_- \quad (3.33)$$

Im Dichtematrix-Formalismus treten Kommutatoren auf, was direkt aus der Anwendung der Produktregel folgt:  $\frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle\langle\Psi| = |\frac{\partial}{\partial t} \Psi\rangle\langle\Psi| + |\Psi\rangle\langle\frac{\partial}{\partial t} \Psi|$ . Man trennt nun willkürlich das Gesamtsystem in ein System (Index S) und ein Bad (Index B) auf, wobei das Hauptinteresse auf der Dynamik des Systems liegt. Um Dissipation zu beschreiben, soll Energie vom System ins Bad fließen. Eine Möglichkeit ist, eine lineare System-Bad-Kopplung anzunehmen und die Badfreiheitsgrade als harmonische Oszillatoren anzusetzen. Über die Badfreiheitsgrade wird anschließend gemittelt (Spurbildung), woraus sich eine reduzierte Dichtematrix ergibt, die die Evolution des Systems beschreibt:<sup>25</sup>

$$\rho_S = \text{tr}_B \{ \rho_{SB} \}. \quad (3.34)$$

Um die Komplexität der Gleichung weiter zu reduzieren, kann die Gedächtnislosigkeit des Bades (Markov-Näherung) angenommen werden. Im Rahmen der Beschreibung von EEA ist es wünschenswert, auf möglichst einfache Weise einen Dissipations-Mechanismus einzuführen, wobei Übergangsoperatoren verwendbar sein sollen. Eine bekannte Gleichung dieser Art ist die Lindblad-Gleichung, die zur Beschreibung von nicht-unitärer Dynamik verwendet wird:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S = - [\hat{H}_S, \hat{\rho}_S] + \gamma \sum_j \left( \hat{L}_j \hat{\rho}_S \hat{L}_j^\dagger - \frac{1}{2} [\hat{L}_j^\dagger \hat{L}_j, \hat{\rho}_S] \right) \quad (3.35)$$

Es treten dort wiederum die reduzierte Dichtematrix  $\hat{\rho}_S$  und der System-Hamiltonoperator  $\hat{H}_S$  auf. Von besonderem Interesse ist vor allem der 2. Term aus Gleichung (3.35). Dieser Ausdruck beschreibt den nicht-unitären Anteil der Dynamik und bewirkt damit die Dissipation. Die Lindblad-Operatoren  $\hat{L}_j$  sind hermitesche Operatoren, die den Systemanteil  $S$  der System-Bad-Wechselwirkung  $S - B$  enthalten. Die Lindblad-Gleichungen lassen sich z.B. aus der Liouville-von-Neumann-Gleichung unter Verwendung der Markov-Näherung herleiten.<sup>26</sup> Dabei wird die System-Bad-Kopplung bis zur 2. Ordnung berücksichtigt. In Analogie wird nun ein dissipativer Superoperator  $\mathcal{D}$  eingeführt, der die Liouville-von-Neumann-Gleichung um einen Term erweitert:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{O} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \text{tr} \{ [H, \hat{\rho}(t)]_- \hat{O} \} - \text{tr} \{ \mathcal{D} \hat{\rho}(t) \hat{O} \} \quad (3.36)$$

Die Kommutatoren kann man umsortieren:

$$\begin{aligned} \text{tr} \{ [H, \hat{\rho}(t)]_- \hat{O} \} &= \text{tr} \{ (H \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) H) \hat{O} \} \\ &= -\text{tr} \{ \hat{\rho}(t) [H, \hat{O}]_- \} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Am einfachsten ist es, die Wirkung des Superoperators  $\mathcal{D}$  auf Diagonalelemente zu beschränken. Der Superoperator koppelt in diesem Falle also Diagonal- und Nebendiagonalelemente nicht.

$$-\mathcal{D}\hat{\rho}(t) = - \sum_{a,b} \left( \frac{1}{2} [k_{a \rightarrow b} |a\rangle\langle a|, \hat{\rho}(t)]_+ - k_{a \rightarrow b} |b\rangle\langle a|, \hat{\rho}(t) |a\rangle\langle b| \right)$$

Spaltet man den dissipativen Teil nun in zwei Teile  $D\hat{\rho}(t) = D_e\hat{\rho}(t) + D_f\hat{\rho}(t)$  und definiert man für  $P_m$ :  $k_{a \rightarrow b} = k_{me \rightarrow mg} = k_m$ , so ergibt sich:

$$-D_e\hat{\rho}(t) = - \sum_{a,b} \left( \frac{1}{2} [k_m B_m^+ B_m, \hat{\rho}(t)]_+ - k_m B_m \hat{\rho}(t) B_m^+ \right)$$

analog für  $N_n$ :  $k_{a \rightarrow b} = k_{mf \rightarrow me} = r_m$

$$-D_f\hat{\rho}(t) = - \sum_{a,b} \left( \frac{1}{2} [r_m D_m^+ D_m, \hat{\rho}(t)]_+ - r_m D_m \hat{\rho}(t) D_m^+ \right)$$

$$\begin{aligned} \text{tr}\{(\mathcal{D}\hat{\rho}(t))\hat{O}\} &= \frac{1}{2} \sum_n x_n \left( \text{tr}\{[X_n^+ X_n, \hat{\rho}(t)]_+ \hat{O}\} - 2\text{tr}\{X_n \hat{\rho}(t) X_n^+ \hat{O}\} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_n x_n \left( \text{tr}\{X_n^+ X_n \hat{\rho}(t) \hat{O}\} + \text{tr}\{\hat{\rho}(t) X_n^+ X_n \hat{O}\} - 2\text{tr}\{X_n \hat{\rho}(t) X_n^+ \hat{O}\} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_n x_n \text{tr}\{\hat{\rho}(t) (\hat{O} X_n^+ X_n + X_n^+ X_n \hat{O} - 2X_n^+ \hat{O} X_n)\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_n x_n \text{tr}\{\hat{\rho}(t) ([X_n^+ X_n, \hat{O}]_+ - 2X_n^+ \hat{O} X_n)\} \\ &= \text{tr}\{\hat{\rho}(t) \tilde{\mathcal{D}} \hat{O}\} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Damit kann man Gl. (3.37) also auch wie folgt schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{O} \rangle = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \{ \hat{\rho}(t) [H, \hat{O}]_- \} - \text{tr} \{ \hat{\rho}(t) \mathcal{D} \hat{O} \}$$

Für  $\Pi_m$ ,  $P_m$  und  $N_m$  lassen sich Bewegungsgleichungen aufstellen, wobei die Zeitabhängigkeit im Folgenden nicht mehr explizit ausgeschrieben wird. Unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation Gl. (3.18) ist es ausreichend, zwei der drei Populationen auszurechnen.

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle B_m^+ B_m \rangle = -\frac{i}{\hbar} \text{tr} \{ \hat{\rho}(t) [H_{sc}, B_m^+ B_m]_- \} - \text{tr} \{ \hat{\rho}(t) \mathcal{D} B_m^+ B_m \} \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle D_m^+ D_m \rangle = -\frac{i}{\hbar} \text{tr} \{ \hat{\rho}(t) [H_{sc}, D_m^+ D_m]_- \} - \text{tr} \{ \hat{\rho}(t) \mathcal{D} D_m^+ D_m \} \quad (3.40)$$

Der große Vorteil dieses Vorgehens ist, dass Kommutatoren und Erwartungswerte direkt ausgewertet werden können und das ohne die explizite Verwendung der Dichtematrix. Das Ausspuren führt lediglich dazu, dass der Projektor  $|A\rangle\langle B|$  zum Erwartungswert  $\langle A | B \rangle$  wird.

### 3.2.1 Kinetik der Anregungsenergie

Im Folgenden soll das prinzipielle Vorgehen zur Herleitung einer Ratengleichung für die Population  $P_m$  des ersten angeregten Zustandes, über den Projektor  $\hat{O} = B_m^+ B_m$  beispielhaft vorgeführt werden.

Dazu müssen zahlreiche Kommutatoren ausgewertet werden. Startend von Gl. (A.22) betrachten wir zunächst den System-Kommutator  $[H_{sc}, \hat{O}]_-$ , der im Fall des ersten angeregten Zustandes  $[H_{sc}, B_m^+ B_m]_-$  lautet.

Expandiert man  $H_{sc}$ , so treten Kommutatoren der allgemeinen Form  $[AB, CD]$  auf. Mit Hilfe der Produktregel kann man diese auch als Summe von Dreier-Kommutatoren schreiben:

$$[AB, CD]_- = [AB, C]_- D + C [AB, D]_- \quad (3.41)$$

Es bietet sich also an, zuerst die vorkommenden Dreier-Kommutatoren auszuwerten.

$$\begin{aligned} [H_{sc}, B_m^+]_- &= \sum_n E_n [B_n^+ B_n, B_m^+]_- + \sum_n \varepsilon_n [D_n^+ D_n, B_m^+]_- \\ &+ \sum_{n,n'} \left( J_{nn'} [B_n^+ B_{n'}, B_m^+]_- + K_{nn'} [D_n^+ B_{n'}, B_m^+]_- + K_{nn'}^* [D_n B_{n'}^+, B_m^+]_- \right) \end{aligned} \quad (3.42)$$

Die einzelnen Summanden lassen sich vereinfachen:

$E_n$  - Terme :

$$[B_n^+ B_n, B_m^+]_- = \delta_{n,m} (B_m^+ B_m B_m^+ - B_m^+ B_m^+ B_m) = \delta_{n,m} B_m^+ \quad (3.43a)$$

$$[D_n^+ D_n, B_m^+]_- = \delta_{n,m} (D_m^+ (D_m B_m^+ - D_m^+ D_m^+ B_m)) = 0 \quad (3.43b)$$

$J_{nn'}$  - Terme

$$\begin{aligned} [B_n^+ B_{n'}, B_m^+]_- &= \delta_{n,m} (B_m^+ B_{n'} B_m^+ - B_m^+ B_m^+ B_{n'}) - \delta_{n',m} (B_n^+ B_m B_m^+ - B_m^+ B_n^+ B_m) \\ [B_n^+ B_{n'}, B_m^+]_- &= \delta_{n',m} B_n^+ (B_m B_m^+ - B_m^+ B_m) \end{aligned} \quad (3.43c)$$

$K_{nn'}$  - Terme

$$\begin{aligned} [D_n^+ B_{n'}, B_m^+]_- &= (1 - \delta_{n,n'}) (D_n^+ B_{n'} B_m^+ - B_m^+ D_n^+ B_{n'}) \\ &= (1 - \delta_{n,n'}) \delta_{n,m} (D_m^+ B_m^+ - B_m^+ D_m^+) B_{n'} \\ &\quad + (1 - \delta_{n,n'}) \delta_{n',m} D_n^+ (B_m B_m^+ - B_m^+ B_m) \\ &= (1 - \delta_{n,n'}) \delta_{n,m} D_m^+ B_m^+ B_{n'} + (1 - \delta_{n,n'}) \delta_{n',m} D_n^+ (B_m B_m^+ - B_m^+ B_m) \end{aligned} \quad (3.43d)$$

$$[D_n B_{n'}^+, B_m^+]_- = (1 - \delta_{n,n'}) (D_n B_{n'}^+ B_m^+ - B_m^+ D_n B_{n'}^+) = 0 \quad (3.43e)$$

Damit lässt sich nun Gl. (3.42) kürzer fassen:

$$\begin{aligned}
[H_{sc}, B_m^+]_- &= E_m B_m^+ + \sum_n J_{nm} B_n^+ [B_m, B_m^+]_- \\
&+ \sum_{n,n'} K_{mn} ((1 - \delta_{n,n'}) \delta_{n,m} D_m^+ B_m^+ B_{n'} + (1 - \delta_{n,n'}) \delta_{n',m} D_n^+ (B_m B_m^+ - B_m^+ B_m)) \\
&= E_m B_m^+ + \sum_n J_{nm} B_n^+ [B_m, B_m^+]_- \\
&+ \sum_n (K_{mn} D_m^+ B_m^+ B_n + K_{nm} D_n^+ [B_m, B_m^+]_-) \tag{3.44}
\end{aligned}$$

Um  $[H_{sc}, B_m]_-$  auszuwerten, kann die Hermitezität des Hamiltonoperators ausgenutzt werden.

$$\begin{aligned}
[H_{sc}, B_m]_- &= \left( \left( [H_{sc}, B_m]_- \right)^+ \right)^+ = \left( [B_m^+, H_{sc}^+]_- \right)^+ = - \left( [H_{sc}, B_m^+]_- \right)^+ \\
&= -E_m B_m - \sum_n J_{nm} B_n [B_m, B_m^+]_- \\
&- \sum_n (K_{mn}^* B_n^+ B_m D_m + K_{nm}^* D_n [B_m, B_m^+]_-) \tag{3.45}
\end{aligned}$$

Mit diesen Ausdrücken lassen sich nun Kommutatoren des Typ  $[AB, CD]_-$  berechnen. Es gilt:

$$\begin{aligned}
[H_{sc}, B_m^+ B_m]_- &= [H_{sc}, B_m^+]_- B_m + B_m^+ [H_{sc}, B_m]_- \\
&= E_m B_m^+ B_m + \sum_n J_{nm} B_n^+ [B_m, B_m^+]_- B_m \\
&+ \sum_n (K_{mn} D_m^+ B_m^+ B_n B_m + K_{nm} D_n^+ [B_m, B_m^+]_- B_m) \\
&- E_m B_m^+ B_m - \sum_n J_{nm} B_m^+ B_n [B_m, B_m^+]_- \\
&- \sum_n (K_{mn}^* B_m^+ B_n^+ B_m D_m + K_{nm}^* D_n B_m^+ [B_m, B_m^+]_-) \\
&= \sum_n J_{nm} B_n^+ B_m + \sum_n (K_{mn} D_m^+ B_n + K_{nm} D_n^+ B_m) \\
&- \sum_n J_{nm} B_m^+ B_n - \sum_n (K_{mn}^* B_n^+ D_m + K_{nm}^* B_m^+ D_n) \tag{3.46}
\end{aligned}$$

Mit den bis jetzt berechneten Ausdrücken lässt sich der erste Kommutator aus Gl. (A.22) auswerten, wobei die Operatorproduktpaare direkt durch Erwartungswerte ersetzt werden können.

$$\begin{aligned}
\text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) [H_{sc}, B_m^+ B_m]_- \right\} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \left( J_{mn} \langle B_m^+ B_n \rangle - J_{nm} \langle B_n^+ B_m \rangle \right. \\
&\quad \left. + K_{mn}^* \langle B_n^+ D_m \rangle - K_{mn} \langle D_m^+ B_n \rangle + K_{nm}^* \langle B_m^+ D_n \rangle - K_{nm} \langle D_n^+ B_m \rangle \right)
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Als Nächstes müssen die vom Bad induzierten Terme  $\text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) \mathcal{D} B_m^+ B_m \right\}$  evaluiert werden.

$$\begin{aligned}
\text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) \mathcal{D} B_m^+ B_m \right\} &= \frac{1}{2} \sum_n x_n \text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) ([X_n^+ X_n, B_m^+ B_m]_+ - 2X_n^+ B_m^+ B_m X_n) \right\} \\
&= \frac{1}{2} k_m \text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) ([B_m^+ B_m, B_m^+ B_m]_+ - 2B_m^+ B_m^+ B_m B_m) \right\} \\
&\quad + \frac{1}{2} r_m \text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) ([D_m^+ D_m, B_m^+ B_m]_+ - 2D_m^+ B_m^+ B_m D_m) \right\} \\
&= k_m \text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) B_m^+ B_m \right\} - r_m \text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) D_m^+ D_m \right\}
\end{aligned} \tag{3.48}$$

Setzen wir Gl. (3.48) und Gl. (3.46) in Gl. (A.22), so erhalten wir eine Differentialgleichung für die Population des ersten angeregten Zustandes.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \langle B_m^+ B_m \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \left( J_{mn} \langle B_m^+ B_n \rangle - J_{nm} \langle B_n^+ B_m \rangle \right. \\
&\quad \left. + K_{mn}^* \langle B_n^+ D_m \rangle - K_{mn} \langle D_m^+ B_n \rangle + K_{nm}^* \langle B_m^+ D_n \rangle - K_{nm} \langle D_n^+ B_m \rangle \right) \\
&\quad - k_m \langle B_m^+ B_m \rangle + r_m \langle D_m^+ D_m \rangle
\end{aligned} \tag{3.49}$$

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit können folgende Definitionen verwendet werden:

$$\begin{aligned}
W_{mn} &= (1 - \delta_{m,n}) \langle B_m^+ B_n \rangle \\
W_{mn}^* &= (1 - \delta_{m,n}) (\langle B_m^+ B_n \rangle)^+ = (1 - \delta_{m,n}) \langle B_n^+ B_m \rangle = W_{nm} \\
R_{mn} &= (1 - \delta_{m,n}) \langle D_m^+ B_n \rangle \\
R_{mn}^* &= (1 - \delta_{m,n}) (\langle D_m^+ B_n \rangle)^+ = (1 - \delta_{m,n}) \langle B_n^+ D_m \rangle \\
R_{nm} &= (1 - \delta_{m,n}) \langle D_n^+ B_m \rangle \\
R_{nm}^* &= (1 - \delta_{m,n}) (\langle D_n^+ B_m \rangle)^+ = (1 - \delta_{m,n}) \langle B_m^+ D_n \rangle
\end{aligned} \tag{3.50a}$$

Des Weiteren können die schon bekannten Ausdrücke für die Populationen  $P_m = \langle B_m^+ B_m \rangle$  und  $N_m = \langle D_m^+ D_m \rangle$  verwendet werden. Unter Berücksichtigung des Zusam-

menhangs  $-i(z - z^*) = 2\text{Im}(z)$  erhält man:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k_m P_m + r_m N_m - \frac{i}{\hbar} \sum_n (J_{mn} W_{mn} - J_{nm} W_{nm} \\
&\quad + K_{mn}^* R_{mn}^* - K_{mn} R_{mn} + K_{nm}^* R_{nm}^* - K_{nm} R_{nm}) \\
&= -k_m P_m + r_m N_m + \frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_n J_{mn} W_{mn} \\
&\quad - \frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_n K_{mn} R_{mn} - \frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_n K_{nm} R_{nm}
\end{aligned} \tag{3.51}$$

### Erweiterung des System-Hamiltonoperators

Bis hierhin ist ein Energie-Transfer nur zwischen  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  möglich. Will man Energie-Transfer auch zwischen  $|e\rangle$  und  $|f\rangle$  erlauben, so kann man den System-Hamiltonoperator erweitern:

$$H_{\text{hes}} = \sum_{m,n} \mathcal{J}_{mn} D_m^+ D_n \tag{3.52}$$

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{sc}} + \sum_{m,n} \mathcal{J}_{mn} D_m^+ D_n \tag{3.53}$$

$\mathcal{J}_{mn}$  ist analog zu  $J_{mn}$  und  $K_{mn}$  definiert:

$$\mathcal{J}_{mn} = J_{mn}(fe, fe) = \int d^3x d^3y \frac{\rho_{fe}^{(m)}(x) \rho_{ef}^{(n)}(y)}{|x - y|} \tag{3.54}$$

Damit ergeben sich weitere Terme

$$[H_{\text{hes}}, B_m^+ B_m]_- = \sum_n \mathcal{J}_{mn} [D_m^+, D_n]_- \tag{3.55a}$$

$$\tag{3.55b}$$

Der entsprechende Term, der sich aus  $H_{\text{hes}}$  ergibt, ist

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial t} P_m\right)_{\text{hes}} &= \frac{i}{\hbar} \sum_n (\mathcal{J}_{mn} \langle D_m^+ D_n \rangle - \mathcal{J}_{nm} \langle D_n^+ D_m \rangle) \\
&\quad \text{mit } Z_{mn} = (1 - \delta_{m,n}) \langle D_m^+ D_n \rangle \\
\left(\frac{\partial}{\partial t} P_m\right)_{\text{hes}} &= -\frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_n \mathcal{J}_{mn} \langle D_m^+ D_n \rangle = -\frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_n \mathcal{J}_{mn} Z_{mn}
\end{aligned} \tag{3.56}$$

### Approximation der Erwartungswerte

Um Gl. (3.51) und (3.56) in eine geschlossene Form zu bringen, müssen die Terme  $W_{mn}$ ,  $R_{mn}$ ,  $Z_{mn}$  in geeigneter Weise approximiert werden. Die exakten Ausdrücke sind im Appendix (A.1) zu finden. Die entkoppelten Ausdrücke für  $W_{mn}$ ,  $Z_{mn}$ ,  $R_{mn}$  jeweils bis zur ersten Ordnung von  $J_{mn}$ ,  $\mathcal{F}_{mn}$ ,  $K_{mn}$  sind:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} W_{mn} &= i\omega_{mn} W_{mn} \\
&\quad + \frac{i}{\hbar} J_{nm} ((\Pi_m - P_m)P_n - P_m(P_n - \Pi_n)) \\
\frac{\partial}{\partial t} Z_{mn} &= i\Delta\tilde{\Omega}_{mn} Z_{mn} \\
&\quad + \frac{i}{\hbar} \mathcal{F}_{nm} ((P_m - N_m)N_n - N_m(P_n - N_m)) \\
\frac{\partial}{\partial t} R_{mn} &= i\tilde{\Omega}_{mn} R_{mn} \\
&\quad + \frac{i}{\hbar} (K_{mn}^* (P_m - N_m)P_n - K_{mn}^* N_m(\Pi_n - P_n)) \\
\frac{\partial}{\partial t} R_{nm} &= i\tilde{\Omega}_{nm} R_{nm} \\
&\quad + \frac{i}{\hbar} (K_{nm}^* (P_n - N_n)P_m - K_{nm}^* N_n(\Pi_m - P_m))
\end{aligned} \tag{3.57}$$

Diese inhomogenen Differentialgleichungen besitzen allgemeine Lösungen der Form  $y(t_0)e^{i\tilde{\omega}(t-t_0)} + \int_{t_0}^t dt' e^{i\tilde{\omega}(t-t')} I(t')$ , wobei  $I(t)$  die Inhomogenität darstellt. Befindet man sich im Limit der instantanen Dephasierung, so zerfällt  $e^{i\tilde{\omega}(t-t')}$  sehr viel schneller, als  $I(t)$  sich ändert. Mit  $W_{mn}(t_0) = 0$  lässt sich schreiben (entspricht  $\frac{\partial}{\partial t} y(t) = 0$ ):

$$W_{mn} = -\frac{J_{nm}}{\hbar\tilde{\omega}_{mn}} ((\Pi_m - P_m)P_n - (\Pi_n - P_n)P_m) \tag{3.58a}$$

$$R_{mn} = -\frac{K_{mn}^*}{\hbar\tilde{\Omega}_{mn}} ((P_m - N_m)P_n - (\Pi_n - P_n)N_m) \tag{3.58b}$$

$$R_{nm} = -\frac{K_{nm}^*}{\hbar\tilde{\Omega}_{nm}} ((P_n - N_n)P_m - (\Pi_m - P_m)N_n) \tag{3.58c}$$

$$Z_{mn} = -\frac{\mathcal{F}_{nm}}{\hbar\Delta\tilde{\Omega}_{mn}} ((P_m - N_m)N_n - N_m(P_n - N_n)) \tag{3.58d}$$

Setzt man Gleichungen (3.58a) bis (3.58d) in (3.51) zusammen mit dem Term aus (3.56) ein, so ergibt sich letztendlich:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} P_m + k_m P_m - r_m N_m = \\
& - 2\text{Im} \sum_n \frac{|J_{nm}/\hbar|^2}{\tilde{\omega}_{mn}} \left( (\Pi_m - P_m) P_n - (\Pi_n - P_n) P_m \right) \\
& + 2\text{Im} \sum_n \frac{|J_{nm}/\hbar|^2}{\Delta\tilde{\Omega}_{mn}} \left( (P_m - N_m) N_n - N_m (P_n - N_n) \right) \\
& + 2\text{Im} \sum_n \frac{|K_{mn}/\hbar|^2}{\tilde{\Omega}_{mn}} \left( (P_m - N_m) P_n - (\Pi_n - P_n) N_m \right) \\
& + 2\text{Im} \sum_n \frac{|K_{nm}/\hbar|^2}{\tilde{\Omega}_{nm}} \left( (P_n - N_n) P_m - (\Pi_m - P_m) N_n \right) \tag{3.59}
\end{aligned}$$

Um den Imaginärteil zu bestimmen, benötigen wir die Definitionen der verschiedenen Energiedifferenzen.

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar \tag{3.60a}$$

$$\tilde{\omega}_{mn} = \omega_{mn} + ik_{mn} \tag{3.60b}$$

$$\Delta\Omega_{mn} = [(\mathcal{E}_m - E_m) - (\mathcal{E}_n - E_n)]/\hbar \tag{3.60c}$$

$$\Delta\tilde{\Omega}_{mn} = \Delta\Omega_{mn} + i(k_{mn} + r_{mn}) \tag{3.60d}$$

$$\Omega_{mn} = (\mathcal{E}_m - E_m - E_n)/\hbar \tag{3.60e}$$

$$\tilde{\Omega}_{mn} = \Delta\Omega_{mn} + i(k_{mn} + r_m/2) \tag{3.60f}$$

Die Populationen sind bekanntermaßen reelle Größen. Damit muss nur der folgende Teil betrachtet werden:

$$\begin{aligned}
\text{Im} \frac{1}{\tilde{\omega}_{mn}} &= \text{Im} \frac{1}{\omega_{mn} + ik_{mn}} = \text{Im} \frac{\omega_{mn} - ik_{mn}}{\omega_{mn}^2 + k_{mn}^2} \\
&= -\frac{k_{mn}}{\omega_{mn}^2 + k_{mn}^2} \tag{3.61a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Im} \frac{1}{\Delta\tilde{\Omega}_{mn}} &= \frac{1}{\Delta\Omega_{mn} + i(k_{mn} + r_{mn})} = \text{Im} \frac{\Delta\Omega_{mn} - i(k_{mn} + r_{mn})}{\Delta\Omega_{mn}^2 + (k_{mn} + r_{mn})^2} \\
&= -\frac{k_{mn} + r_{mn}}{\Delta\Omega_{mn}^2 + (k_{mn} + r_{mn})^2} \tag{3.61b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Im} \frac{1}{\tilde{\Omega}_{mn}} &= \frac{1}{\Omega_{mn} + i(k_{mn} + r_m/2)} = \text{Im} \frac{\Omega_{mn} - i(k_{mn} + r_m/2)}{\Omega_{mn}^2 + (k_{mn} + r_m/2)^2} \\
&= -\frac{k_{mn} + r_m/2}{\Omega_{mn}^2 + (k_{mn} + r_m/2)^2} \tag{3.61c}
\end{aligned}$$

Fasst man alle auftretenden Konstanten zusammen, so ergeben sich drei Größen:

$$\begin{aligned}
F_{mn} &= \frac{2|J_{nm}|^2 k_{mn}}{(E_m - E_n)^2 + \hbar^2 k_{mn}^2} \\
Y_{mn} &= 2|K_{mn}/\hbar|^2 \frac{(k_{mn} + r_m/2)}{\Omega_{mn}^2 + (k_{mn} + r_m/2)^2} = \frac{2|K_{mn}|^2 (k_{mn} + r_m/2)}{(\mathcal{E}_m - E_m - E_n)^2 + \hbar^2 (k_{mn} + r_m/2)^2} \\
\mathcal{F}_{mn} &= 2|\mathcal{J}_{nm}|^2 \frac{k_{mn} + r_{mn}}{\Delta\Omega_{mn}^2 + (k_{mn} + r_{mn})^2} = \frac{2|\mathcal{J}_{nm}|^2 (k_{mn} + r_{mn})}{[(\mathcal{E}_m - E_m) - (\mathcal{E}_n - E_n)]^2 + \hbar^2 (k_{mn} + r_{mn})^2}
\end{aligned} \tag{3.62}$$

Die Größen  $F_{mn}$ ,  $\mathcal{F}_{mn}$  und  $Y_{mn}$  werden maximal, wenn die auftretenden Energiedifferenzen gleich null sind. Die Resonanzbedingung ist auf diese Art und Weise also in den Kopplungen enthalten. Verwendet man diese Ausdrücke für  $F_{mn}$ ,  $\mathcal{F}_{mn}$  und  $Y_{mn}$ , so lässt sich (3.59) kompakter notieren:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m + k_m P_m - r_m N_m &= \sum_n F_{mn} ((\Pi_m - P_m) P_n - (\Pi_n - P_n) P_m) \\
&\quad - \sum_n \mathcal{F}_{mn} ((P_m - N_m) N_n - N_m (P_n - N_n)) \\
&\quad - \sum_n Y_{mn} ((P_m - N_m) P_n - (\Pi_n - P_n) N_m) \\
&\quad - \sum_n Y_{nm} ((P_n - N_n) P_m - (\Pi_m - P_m) N_n)
\end{aligned} \tag{3.63}$$

Zieht man Terme, die nur von  $m$  abhängen, vor die Summe, so erhält man:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k_m P_m + r_m N_m \\
&\quad - P_m \sum_n F_{mn} (\Pi_n - P_n) + (\Pi_m - P_m) \sum_n F_{mn} P_n \\
&\quad + N_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} (P_n - N_n) - (P_m - N_m) \sum_n \mathcal{F}_{mn} N_n \\
&\quad - P_m \sum_n Y_{nm} (P_n - N_n) + (\Pi_m - P_m) \sum_n Y_{nm} N_n \\
&\quad - (P_m - N_m) \sum_n Y_{mn} P_n + N_m \sum_n Y_{mn} (\Pi_n - P_n)
\end{aligned} \tag{3.64}$$

Die Änderungen der Populationen  $P_m$  sind nun nur noch von  $P_m$ ,  $P_n$ ,  $N_n$ ,  $N_m$  abhängig, alle anderen Größen sind Konstanten. Für die Populationen des höher angeregten Zustandes  $N_m$  kann analog wie für  $P_m$  vorgegangen werden. Der Erwartungswert von  $D_m^+ D_m$  muss berechnet werden. Der Relaxationsterm, der sich hier ergibt, ist  $r_m N_m$ . Terme  $\propto J_{mn}$  verschwinden, da  $D_m^+ B_m^+ D_m = D_m^+ B_m D_m = 0$ . Näheres dazu ist im Anhang (A.2) zu finden.

Für  $R_{mn}$  und  $Z_{mn}$  werden wiederum Gl. (3.58b) und (3.58d) verwendet. Man erhält also auch hier geschlossene Ratengleichungen, die Terme bis zur zweiten Ordnung von  $\mathcal{F}_{mn}$  und  $K_{mn}$  enthalten. Als Variablen treten  $P_m, N_m, P_n, N_n$  auf.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N_m &= -r_m N_m \\ &\quad - N_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} (P_n - N_n) + (P_m - N_m) \sum_n \mathcal{F}_{mn} N_n \\ &\quad - N_m \sum_n \Upsilon_{mn} (\Pi_n - P_n) + (P_m - N_m) \sum_n \Upsilon_{mn} P_n \end{aligned} \quad (3.65)$$

### 3.3 Interpretation der Ratengleichungen

Die hergeleitete Ratengleichung (3.64) enthält mehrere Teile. Die ersten beiden Terme beschreiben interne Konversionsprozesse.  $-k_m P_m$  bezeichnet den Zerfall des ersten angeregten Zustandes und  $+r_m N_m$  ist der Beitrag an Population, der durch den Zerfall des höher angeregten Zustandes auf  $P_m$  übertragen wird.

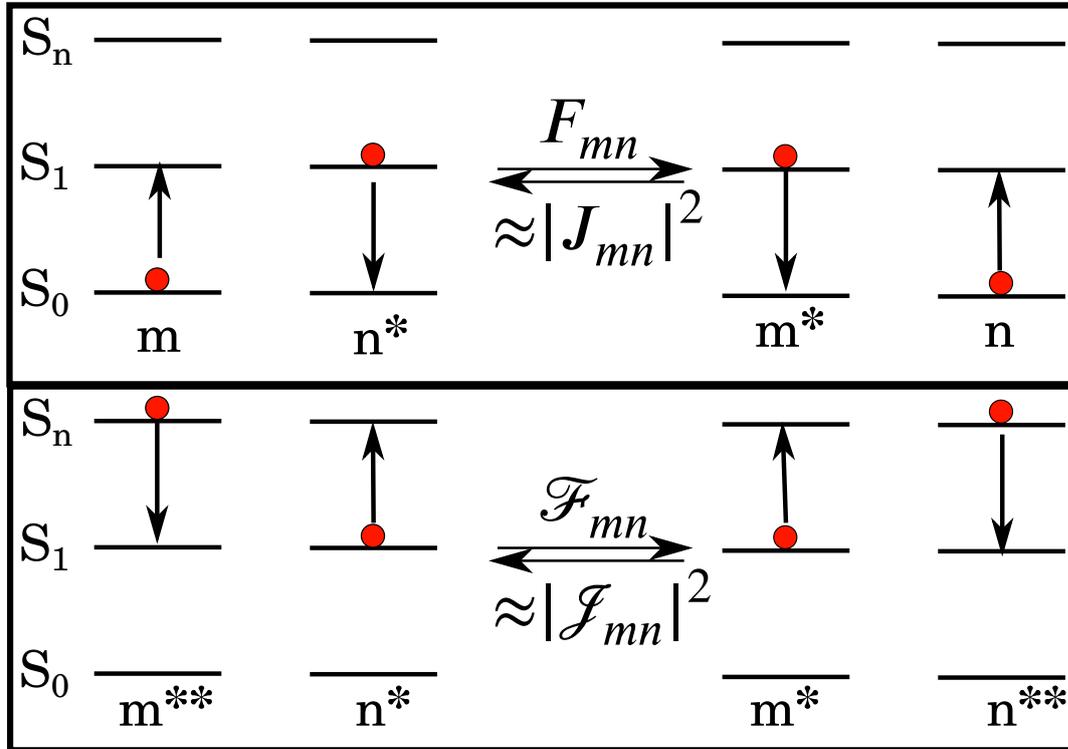
Für energieakzeptierende Moleküle treten in Gl. (3.64) immer Populationsdifferenzen auf. Der Term  $-P_m \sum_n F_{mn} (\Pi_n - P_n)$  bedeutet in diesem Sinne: Molekül  $m$  gibt Energie ab und Molekül  $n$  nimmt Energie auf. Genauer gesagt geht Population des ersten angeregten Zustand von Molekül  $m$  in Grundzustandpopulation über und entsprechend findet für Molekül  $n$  der umgekehrte Prozess statt. Man kann den Faktor  $(\Pi_n - P_n)$  auch als Gewichtungsfaktor interpretieren, da dieser sicherstellt, dass nur Energie transferiert wird, wenn  $\Pi_n \neq P_n$ .  $+(\Pi_m - P_m) \sum_n F_{mn} P_n$  beschreibt entsprechend den Energietransfer von Molekülen  $n$  zu Molekül  $m$ . Für Szenarien schwacher Anregungen also  $P_m, N_m \ll \Pi_m \approx 1$  bleibt für  $F_{mn}$ -Terme nur noch  $-\sum_n F_{mn} (P_m - P_n)$  übrig.

Dieser Ausdruck für  $F_{mn}$ -Terme bei schwachen Anregungen entspricht exakt dem, der sich für ein Zwei-Niveau-System ergibt, wie man mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation  $(\Pi_m + P_m = 1)$  zeigen kann:

$$\begin{aligned} & - P_m \sum_n F_{mn} (\Pi_n - P_n) + (\Pi_m - P_m) \sum_n F_{mn} P_n = \\ & = \sum_n F_{mn} (-1) P_m (1 - P_n - P_n) + (1 - P_m - P_m) P_n = \\ & = \sum_n F_{mn} (P_n - P_m) = \sum_n F_{mn} P_n - P_m \sum_n F_{mn} \end{aligned} \quad (3.66)$$

Die dritte Zeile von Gl. (3.64) enthält die analogen Ausdrücke für Energietransfer zwischen ersten angeregten und höher angeregten Zuständen.  $+N_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} (P_n - N_n)$  bedeutet, dass Molekül  $m$  vom höher angeregten Zustand zum ersten angeregten Zustand und Molekül  $n$  vom ersten angeregten zum höher angeregten Zustand übergehen. Der inverse Prozess wird durch  $-(P_m - N_m) \sum_n \mathcal{F}_{mn} N_n$  beschrieben. Beide Terme treten auch in Gl. ((3.65)) auf, jedoch genau mit umgekehrtem

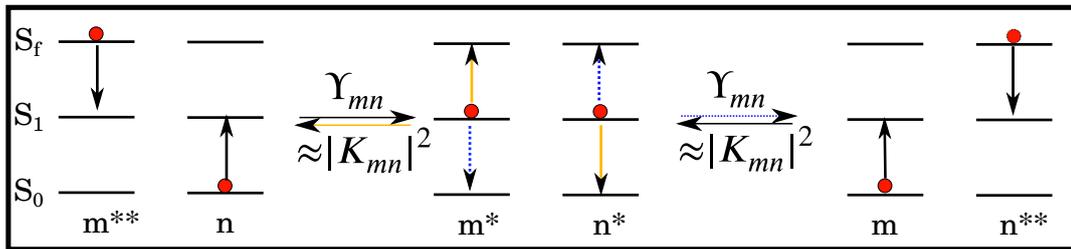
Vorzeichen. In Abb. (3.3) sind die genannten Prozesse noch einmal anschaulich dargestellt. Die letzten vier Terme aus Gl. (3.64) sind für Annihilierungsprozesse



**Abbildung 3.3:** Im oberen Kasten ist der Energietransfer zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand gezeigt, während im unteren Kasten der Energietransfer zwischen dem ersten angeregten Zustand und den höher angeregten Zuständen dargestellt ist.

verantwortlich. Der erste der vier  $\Upsilon$ -Terme  $-P_m \sum_n \Upsilon_{nm} (P_n - N_n)$  charakterisiert den Zerfall des ersten angeregten Zustands des Moleküls  $m$ , also  $P_m \rightarrow \Pi_m$ , bei gleichzeitigem Übergang des Moleküls  $n$  vom ersten in den höher angeregten Zustand, also  $P_n \rightarrow N_n$ . Man spricht hierbei auch von einer Exziton-Fusion, da aus zwei angeregten Zuständen nur ein einzelner höher angeregter Zustand entsteht. Der inverse Prozess wird über den zweiten  $\Upsilon$ -Term  $(\Pi_m - P_m) \sum_n \Upsilon_{nm} N_n$  realisiert, d.h.  $\Pi_m \rightarrow P_m$  und  $N_m \rightarrow P_n$ . Solche Vorgänge werden entsprechend als Exziton-Fission bezeichnet.

Der alternative Weg einer Exziton-Fusion, bei dem Molekül  $m$  von  $P_m \rightarrow N_m$  übergeht und Moleküle  $n$  von  $P_n \rightarrow \Pi_n$ , wird durch den dritten  $\Upsilon$ -Term  $-(P_m - N_m) \sum_n \Upsilon_{mn} P_n$  ermöglicht. Für die Exziton-Fission gibt es entsprechend auch eine weitere Möglichkeit, nämlich der Übergang  $N_m \rightarrow P_m$  und gleichzeitig  $\Pi_n \rightarrow P_n$ . Die vier Möglichkeiten sind in Abb. (3.4) zusammengefasst, wobei jeder Pfeil einem Term entspricht. Es gilt  $F \propto J^2$ ,  $\mathcal{F} \propto \mathcal{J}^2$  und  $\Upsilon \propto K^2$ , d.h. die auftretenden Raten sind proportional zu ihren zugehörigen quadratischen Kopplungen.



**Abbildung 3.4:** Die vier  $\Upsilon$ -Terme entsprechen jeweils verschiedenen Möglichkeiten Population zu übertragen.  $+N_m \sum_n \Upsilon_{mn} (\Pi_n - P_n)$  entspricht dem Übergang  $(m^{**}n \rightarrow m^*n^*)$  (von links zur Mitte) der inverse Prozess (orange) ist der Übergang  $m^*n^* \rightarrow m^{**}n$  erwirkt durch  $-(P_m - N_m) \sum_n \Upsilon_{mn} P_n$ . Übergänge der Art  $m^*n^* \rightarrow mn^{**}$  veranschaulicht der blau gestrichelte Pfeil von der Mitte nach rechts, dem der Term  $-P_m \sum_n \Upsilon_{nm} (P_n - N_n)$  entspricht. Der umgekehrte Prozess von rechts zur Mitte (schwarzer Pfeil) mit dem entsprechenden Übergang  $mn^{**} \rightarrow m^*n^*$  entspricht dem Term  $(\Pi_m - P_m) \sum_n \Upsilon_{nm} N_n$ .

### 3.3.1 Instantaner Zerfall

Um einen Annihilierungsprozess korrekt zu beschreiben, ist es nötig, dass die Relaxation im höher angeregten Zustand schneller als im ersten angeregten Zustand stattfindet. Man nimmt also an, dass  $r_m > k_m$ . Diese Annahme ist in den meisten Fällen gerechtfertigt, da eine Mannigfaltigkeit verschiedener höher angeregter Zustände existiert, zu denen konische Durchschneidungen existieren können. Die Raten  $k_m$  und  $r_m$  können auch als Mittelung der Konstanten aller möglichen Relaxationsprozesse interpretiert werden. Der Relaxationsprozess ist umso schneller, je mehr Übergangselemente  $\neq 0$  existieren. Die höhere Zustandsdichte führt also im Normalfall zu einer Verkürzung der Relaxationsrate  $r_m$ . Der schematische Prozess wurde schon in Abb. (3.1) dargestellt.

Für  $r_m \rightarrow \infty$  können Gl. (3.64) und (3.65) zusammengefasst werden. Alle Terme  $\propto N_m$  oder  $\propto N_n$  mit Ausnahme von  $r_m N_m$  können vernachlässigt werden, sodass gilt:

$$r_m N_m \approx \sum_n \Upsilon_{mn} P_m P_n \quad (3.67)$$

und für Gl. (3.64):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k_m P_m + r_m N_m \\
&\quad - P_m \sum_n F_{mn} (\Pi_n - P_n) + (\Pi_m - P_m) \sum_n F_{mn} P_n \\
&\quad - 2 \sum_n \Upsilon_{mn} P_n P_m
\end{aligned} \tag{3.68}$$

Setzt man Gl. (3.67) ein und verwendet die Vollständigkeitsrelation (3.18), so erhält man:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k_m P_m + \sum_n \Upsilon_{mn} P_m P_n \\
&\quad + \sum_n F_{mn} (-P_m + P_n) \\
&\quad - 2 \sum_n \Upsilon_{mn} P_n P_m \\
&= -k_m P_m - \sum_n \Upsilon_{mn} P_m P_n - \sum_n F_{mn} (P_m - P_n)
\end{aligned} \tag{3.69}$$

Im Kontinuumslimit also mit  $m \rightarrow \infty$  transformiert  $P_m$  bzw.  $P_n$  zu einer ortsabhängigen Dichte  $P(r, t)$ . Nimmt man an, dass die Dichten equilibriert sind, so fallen Diffusionsterme  $\propto F_{mn}$  weg und man erhält:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(r, t) = -\gamma(r) P(r, t) - \alpha(r) P^2(r, t) \tag{3.70}$$

Diese Diffusionsgleichung ist von der Form her literaturbekannt<sup>27</sup> und entspricht einer Reaktion zweiter Ordnung mit einem zusätzlichen mono-molekularen Zerfallsterm, wie sie zum Beispiel von Swenberg et. al<sup>28</sup> zur Beschreibung von Fluoreszenz-Quenching verwendet wurde. Die Ortsabhängigkeit wird jedoch meist vernachlässigt, was man in diesem Ansatz mit einer Mittelung über den Raum assoziieren könnte.  $\gamma$  wird so zur gemittelten Einzelmolekül-Relaxationsrate,  $\alpha$  zur gemittelten Annihilierungsrate und  $P(t)$  ist eine mittlere Exzitonpopulation.

# KAPITEL 4

## CEP Effekte in Modellsystemen unter Verwendung von schwachen Laserfeldern mit vielen Zyklen

### 4.1 Vorbemerkungen

Molekulare Systeme mit Hilfe von Laserfeldern zu kontrollieren, ist eine vielversprechende Idee. Denkbar ist, dass dadurch z.B. eine Vereinfachung von chemischen Synthesen durch die Verwendung von Laserfeldern möglich ist. Es konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis der abgespaltenen Liganden von  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$  ( $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), mit Hilfe eines Lasers beeinflusst werden kann.<sup>29</sup> Die Selektivität der Reaktion lässt sich also in gewissem Rahmen durch Variation der Laserparameter beeinflussen. Eine vollständige Kontrolle des Photoprodukt-Verhältnisses ist allerdings selbst bei den verwendeten 128 unabhängigen Pulsparametern nicht möglich. Letztendlich ist es die Dynamik, die in den angeregten Zuständen stattfindet, die den Ausschlag gibt, welcher Endzustand erreicht wird. Da keine detaillierten Informationen über alle beteiligten Zustände vorhanden sind, wurde in diesem Fall ein Lern-Algorithmus verwendet. In dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz verfolgt: Vergleich von analytischen und numerische Berechnungen im Rahmen von Modellsystemen. Die auftretenden Laserfelder  $E_j(t)$  sind dabei von der Form

$$E_j(t) = A_j(t - t_j) \cos[\omega_j(t - t_j) + \varphi_j]. \quad (4.1)$$

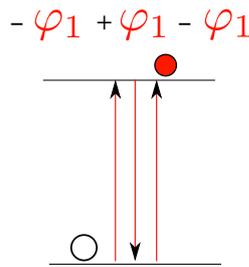
$A_j(t - t_j)$  bezeichnet die Einhüllende,  $\omega_j$  ist die Frequenz. Zum Zeitpunkt  $t = t_j$  beträgt die Phase  $\varphi_j$ . Auf den Einfluss dieses Pulsparameters  $\varphi_j$  (Englisch: carrier envelope phase, deshalb hier als CEP abgekürzt) wird in diesem Kapitel genauer eingegangen.

Betrachten wir zunächst den allgemeinen Fall, dass der Laser eine beliebige Anzahl an Übergängen durchführen kann. Es bietet sich an, für die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  eine Reihenentwicklung in Ordnungen von Netto-Photonen-Wechsel-

wirkungen  $j$  zu verwenden:<sup>30</sup>

$$\psi = \sum_{j=-\infty}^{\infty} e^{ij\beta_n} \Psi^{[j]} \quad (4.2)$$

$\beta_n$  enthält die CEP-Information und ist definiert als  $\beta_n = \varphi_n - \omega_n t_n$ . Folgt auf eine Absorption direkt eine Emission in den Ausgangszustand, so führt dies zu keiner Phasenabhängigkeit. Mit Phasenabhängigkeit ist im Folgenden die CEP-Phasenabhängigkeit gemeint, die als  $e^{\pm i\varphi}$  in Wellenfunktionen oder als  $\cos[\varphi]$  (bzw.  $\sin[\varphi]$ ) in Erwartungswerten auftaucht. Für qualitative Betrachtungen genügt es, nur die CEP-Abhängigkeit  $\varphi$ , die in  $\beta$  enthalten ist, zu betrachten. In den nachfolgenden, analytischen Berechnungen wird  $\beta$  verwendet. Ein Beispiel für einen Drei-Photonen-Übergang, der ein Netto-Ein-Photonen-Übergang ist, zeigt Abb. (4.1) Pro Netto-Wechselwirkung  $j$  tritt dabei ein Term  $e^{ij\beta}$  auf, wobei das Vorzeichen



**Abbildung 4.1:** Netto-Ein-Photonen-Übergang, der sich aus zwei Absorptionen und einer Emission zusammensetzt. Die resultierende Phasenabhängigkeit des bevölkerten Zustandes beträgt  $-\varphi_1$ .

im Exponenten davon abhängt, ob es sich um eine Absorption (-) oder eine Emission (+) handelt. Um nun die CEP-Abhängigkeit einer Observablen mit Operator  $\hat{O}$  zu bestimmen, muss der Erwartungswert ausgewertet werden:<sup>31</sup>

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \\ &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{ik\beta_n} \langle \Psi^{(l-k)} | \hat{O} | \Psi^{(l)} \rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

Diagonalterme  $\langle \Psi^{(h)} | \hat{O} | \Psi^{(h)} \rangle$  besitzen keine Phasenabhängigkeit. Nebendiagonalelemente können jedoch eine Phasenabhängigkeit besitzen, so lange gilt, dass  $\langle \Psi^{(l-k)} | \hat{O} | \Psi^{(k)} \rangle \neq 0$ . Diese Elemente könnten etwas vereinfacht werden, da phasenabhängige Terme in Paaren gemäß  $z + z^*$  auftreten ( $z$  ist eine komplexe Zahl), was

bedeutet, dass Gl (4.3) umgeschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} \langle \Psi^{(l)} | \hat{O} | \Psi^{(l)} \rangle \\ &+ 2 \sum_{k=1}^{\infty} \Re \left[ e^{ik\beta_n} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \langle \Psi^{(l-k)} | \hat{O} | \Psi^{(l)} \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.4)$$

Interessant sind hier v.a. die Nebendiagonalelemente, welche wir kurz definieren als

$$\gamma_k = 2 \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \langle \Psi^{(l-k)} | \hat{O} | \Psi^{(l)} \rangle \quad (4.5)$$

und damit ist

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\gamma_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (\cos[k\beta_n] \Re[\gamma_k] - \sin[k\beta_n] \Im[\gamma_k]) \quad (4.6)$$

Sei  $\hat{O}$  ein Projektor  $|n\rangle\langle n|$  auf einen einzelnen Zustand, so muss  $\Psi$  mindestens zwei Summanden der Form  $a_1|n\rangle + a_2|n\rangle$  besitzen, wobei  $a_1$  und  $a_2$  durch unterschiedliche Netto-Photonen-Übergänge erzeugt wurden, damit ein Term  $\langle \Psi^{(l-k)} | n \rangle \langle n | \Psi^{(l)} \rangle \neq 0$  sein kann. Im Allgemeinen kann  $\gamma_k$  auch zeitabhängig sein, was auch in Abschnitt (4.2) der Fall ist. Betrachten wir als Beispiel ein System mit Inversionssymmetrie und Zuständen  $|g, n\rangle$  und  $|u, n\rangle$ , mit Quantenzahl  $n = \{0, 1, 2, \dots, \infty\}$ . Startend vom Grundzustand  $|g, 0\rangle$  wird ein Ein-Photonen-Übergang durchgeführt. Unter Erhaltung der Symmetrie können Zustände  $|u, n\rangle$  bevölkert werden, sofern die Resonanzbedingung für diesen Übergang erfüllt sind. Der resultierende Term für diesen angeregten Zustand  $\Psi_{angeregt}$  enthält auch die Phaseninformation  $\varphi_j$ . Nimmt man an, dass nur ein Zustand  $n = 1$  die Resonanzbedingung erfüllt, so ergibt sich:

$$\Psi_{angeregt} \approx e^{-i\varphi} |u, 1\rangle \quad (4.7)$$

Falls nicht anders angegeben, sind in dieser Einleitung im Folgenden immer angeregte Zustände  $\Psi$  gemeint. Sei  $\hat{O}$  der Projektor  $|u, 1\rangle\langle u, 1|$ , so ergeben sich keine phasenabhängigen Terme  $\gamma_k$ . Findet eine zweite Anregung mit einem bis auf die Phase  $\varphi_2$  identischen Feld statt, so ergibt sich eine Wellenfunktion der Form

$$\Psi \approx e^{-i\varphi_1} |u, 1\rangle + e^{-i\varphi_2} |u, 1\rangle, \quad (4.8)$$

$$(4.9)$$

und für den Erwartungswert des Projektors  $|u, 1\rangle\langle u, 1|$

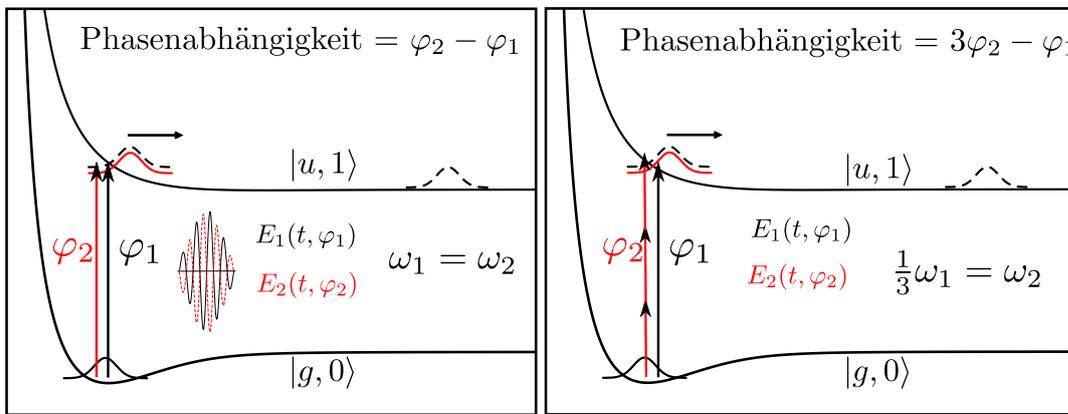
$$\langle \psi | u, 1 \rangle \langle u, 1 | \Psi \rangle = 2 |\langle u, 1 | u, 1 \rangle|^2 (1 + \cos[\varphi_2 - \varphi_1]). \quad (4.10)$$

Anhand von Gl. (4.10) ist ersichtlich, dass eine Relativphase  $\varphi_2 - \varphi_1$  als Kontrollparameter auftritt. Die Verwendung einer solchen Relativphase ist literaturbekannt.<sup>32</sup> Betrachtet man nur Absorptionen, so existieren in der Wellenfunktion aus Gl. (4.2) nur noch Vorfaktoren  $e^{-ip\varphi}$ , wobei  $p$  die Anzahl netto absorbiertes Photonen ist. Findet diese zweite Anregung durch einen Drei-Photonen-Prozess statt, so ist die Phasenabhängigkeit  $3\varphi_2 - \varphi_1$

$$\Psi \approx e^{-i\varphi_1} |u, 1\rangle + e^{-3i\varphi_2} |u, 1\rangle \quad (4.11)$$

$$\langle \psi | u, 1 \rangle \langle u, 1 | \Psi \rangle = 2 |\langle u, 1 | u, 1 \rangle|^2 (1 + \cos[3\varphi_2 - \varphi_1]) \quad (4.12)$$

Diese beiden Fälle sind in Abb. (4.2) veranschaulicht. Es finden beide Anregungen



**Abbildung 4.2:** Gezeigt sind Potentiale eines  $D_2^+$ -Modellsystems: Im linken Graphen ist die Anregung vom gebundenen Grundzustand  $|g, 0\rangle$  in einen dissoziativen Zustand  $|u, 1\rangle$  mit Hilfe von zwei Laserpulsen gezeigt. Die auftretende Phasenabhängigkeit des dissoziierenden Wellenpakets beträgt  $\varphi_2 - \varphi_1$ . Im rechten Graphen wird derselbe Zustand bevölkert, jedoch führt der zweite Laserpuls einen Drei-Photonen-Übergang durch, was eine Phasenabhängigkeit  $3\varphi_2 - \varphi_1$  bedingt.

aus demselben, gebundenen Zustand (z.B. dem  $D_2^+$ -Grundzustand) mit zwei unterschiedlichen Laserfeldern statt, wobei zweimal derselbe dissoziative Zustand bevölkert wird. Der zweite Puls muss im Falle eines Drei-Photonen-Übergangs Frequenzanteile  $\omega_2 = \frac{1}{3}\omega_1$  besitzen, damit resonante Übergänge stattfinden können. Verwendet man an Stelle von zwei Pulsen ein einziges Feld mit der Phase  $\varphi_1$ , das in der Lage ist, beide Übergänge durchzuführen, indem sowohl Frequenzbeiträge  $\omega_1$  als auch  $\omega_2$  enthalten sind, so ergibt sich:

$$\Psi \approx e^{-i\varphi_1} |u, 1\rangle + e^{-3i\varphi_1} |u, 1\rangle \quad (4.13)$$

$$\approx e^{-i\varphi_1} |u, 1\rangle (1 + e^{-2i\varphi_1}) \quad (4.14)$$

$$\langle \psi | u, 1 \rangle \langle u, 1 | \Psi \rangle = 2 |\langle u, 1 | u, 1 \rangle|^2 (1 + \cos[2\varphi_1]) \quad (4.15)$$

Ein solcher Fall, bei dem nur eine einzige Phase  $\varphi$  auftritt, wird im Folgenden als CEP-Kontrolle bezeichnet. Multi-Photonen-Prozesse sind bei höheren Feldstärken wahrscheinlicher, weshalb für eine solche CEP-Kontrolle oft starke Laserfelder verwendet werden. Da ultrakurze Pulse spektral breit sind, erhalten diese eine Vielzahl an Frequenzen. Damit ergibt sich für die verwendbaren Felder, dass diese am besten ultrakurz und von hoher Feldstärke sind. Allerdings sind auch Fälle bekannt, bei denen CEP-Kontrolle mit schwachen Feldern möglich ist.<sup>33</sup> Ein solches Auftreten einer einzelnen CEP als Kontrollparameter mit Hilfe von Übergängen unterschiedlicher Netto-Photonenzahl (hier Ein- und Drei-Photonen-Übergang) ist der "Standardfall" im Forschungsfeld "CEP-Kontrolle".

Findet die zweite Anregung nicht in denselben Zustand statt, sondern in einen anderen, z.B.  $|u, 0\rangle$ , so ergeben sich keine phasenabhängigen Terme für den Erwartungswert der Projektoren  $|u, 0\rangle\langle u, 0|$  oder  $|u, 1\rangle\langle u, 1|$ . Formal führt jedoch ein Projektor  $|u, 0 + u, 1\rangle\langle u, 0 + u, 1|$  (kurz für  $(|u, 0\rangle + |u, 1\rangle)(\langle u, 0| + \langle u, 1|)$ ) zu einer Phasenabhängigkeit:

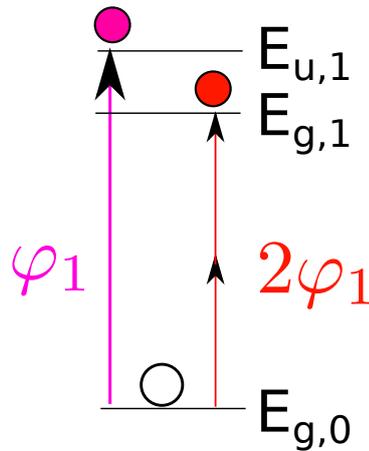
$$\begin{aligned} \Psi &\approx e^{-i\varphi_1} |u, 1\rangle + e^{-i\varphi_2} |u, 0\rangle \\ \langle \psi | u, 0 + u, 1\rangle\langle u, 0 + u, 1 | \Psi &= |\langle u, 0 | u, 0\rangle|^2 + |\langle u, 1 | u, 1\rangle|^2 \\ &\quad + 2\langle u, 0 | u, 0\rangle\langle u, 1 | u, 1\rangle \cos[\varphi_2 - \varphi_1] \end{aligned} \quad (4.16)$$

Es sei außerdem angemerkt, dass wenn zwei unterschiedliche Zustände unterschiedlicher Energie bevölkert wurden, noch ein zusätzlicher Term in der Kosinusfunktion auftritt, der die Energiedifferenz zwischen den angeregten Zuständen  $\Delta E \times t$  enthält; wie gezeigt werden wird, ergibt sich  $\approx \cos(\Delta Et + \varphi_2 - \varphi_1)$ . Eine genauere Herleitung des phasenabhängigen Terms findet an späterer Stelle statt. Ein solcher Projektor  $|u, 0 + u, 1\rangle\langle u, 0 + u, 1|$ , der Zustände deutlich unterschiedlicher Energien verbindet, ist allerdings ungewöhnlich. Sind diese beiden Zustände an Stelle von  $|u, 0\rangle$  und  $|u, 1\rangle$  jedoch zwei entartete Zustände (oder energetisch nahe), so sind solche Linearkombinationen zwischen Eigenfunktionen von physikalischer Bedeutung (siehe Abschnitt (4.3)). Betrachten wir dazu den Fall, dass eine Anregung aus dem Grundzustand in zwei fast entartete Zustände unterschiedlicher Symmetrie stattfindet, z.B. durch einen Ein-Photonen- und einen Zwei-Photonen-Übergang:

$$\begin{aligned} \Psi &\approx e^{-i\varphi_1} (|u, 1\rangle + e^{-i\varphi_1} |g, 1\rangle) \\ \langle \psi | g, 1 + u, 1\rangle\langle g, 1 + u, 1 | \Psi &= |\langle u, 1 | u, 1\rangle|^2 + |\langle g, 1 | g, 1\rangle|^2 \\ &\quad + 2\langle u, 1 | u, 1\rangle\langle g, 1 | g, 1\rangle \cos[\varphi_1] \end{aligned} \quad (4.17)$$

Eine Skizze des Anregungsschemas ist in Abb. (4.3) dargestellt.

Man sieht also, dass für diesen Projektor eine CEP-Abhängigkeit existiert, wobei wiederum Ein- und auch Mehr-Photonenübergänge auftreten. Sei  $\hat{O}$  ein Projektor  $|n\rangle\langle n|$  auf einen einzelnen Zustand, so muss  $\Psi$  mindestens zwei Summanden der Form  $a_1|n\rangle + a_2|n\rangle$  besitzen, wobei  $a_1$  und  $a_2$  von unterschiedlichen Netto-Photonen-Übergängen stammen. Für Projektoren  $\hat{O}$ , die auch Nebendiagonalelemente  $|n\rangle\langle k|$



**Abbildung 4.3:** Anregungsschema bei dem ein einzelner Laserpuls einen Ein-Photonen-Übergang in den Zustand  $|u, 1\rangle$  und einen Zwei-Photonen-Übergang in den Zustand  $|g, 1\rangle$  durchführt.

für  $n \neq k$  enthalten, wie der in Gl. (4.17) verwendete, treten ebenfalls phasenabhängige Terme auf. Die Nebendiagonalelemente sind in diesem Fall  $|g, 1\rangle\langle u, 1|$  und  $|u, 1\rangle\langle g, 1|$ .

Die Fragestellung ist nun, ob eine solche CEP-Kontrolle auch ohne Verwendung von Multiphotonen-Übergängen möglich ist. Der Vorteil dabei ist eine höhere Flexibilität bei der Wahl der Laserpulsparameter. So könnten zum Beispiel auch Pulse, die viele Oszillationszyklen enthalten, verwendet werden, wobei nur eine Phase  $\varphi$  angepasst werden muss. Dieser Teil der Arbeit ist in Zusammenarbeit mit K. Renziehausen und V. Engel entstanden.

Wie von K. Renziehausen gezeigt, ist eine solche CEP-Kontrolle auch schon im Zwei-Niveau-System möglich, solange sich in beiden Zuständen Population befindet.<sup>31</sup> Auf Grund von Relaxationsmechanismen, wie spontaner Emission, sind elektronisch höher angeregte Zustände kurzlebig, weshalb diese Tatsache bisher nicht verwendet wurde. Präpariert man das Zwei-Niveau-System mit einem Laser, sodass in beiden Zuständen Population vorliegt, so tritt wiederum die Relativphase als Kontrollparameter auf. Sind mehr als zwei Zustände vorhanden, so tritt allerdings nicht automatisch eine Relativphase auf, wie gezeigt werden wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Zwei-Pulsschema entwickelt, bei dem der erste Puls die Funktion erfüllt, mindestens ein Paar von Zuständen zu bevölkern. Von diesen beiden Zuständen ausgehend bevölkert der zweiten Puls zwei weitere Zustände. Die resultierende Wellenfunktion enthält (unter Vernachlässigung des Grundzustands) zwei Paare von Zuständen. Es wird ein lokalisierter Mess-Operator der allgemeinen Form  $\hat{O} = |g, n + u, n\rangle\langle g, n + u, n|$  vorausgesetzt (für  $n = \{0, 1\}$ ), welcher für das verwendete Schema phasenabhängige Observablen besitzt. Die folgenden Ergebnisse sind bereits publiziert und deshalb größtenteils identisch zum veröffentlichten Inhalt.<sup>34</sup> Es wurden zwei unterschiedliche Situationen

zum numerischen Test des Zwei-Pulsschemas verwendet, wobei jeweils untersucht wurde, ob und inwiefern eine CEP-Kontrolle möglich ist:

1. Die Dissoziation eines  $D_2^+$ -Modellmoleküls und die damit verbundene CEP-abhängige Lokalisierung des Elektrons auf einem der beiden Kerne
2. CEP-abhängige Lokalisierung in einem Doppelminimumpotential für jeweils unterschiedliche Startbedingung.

Als Erstes wird die Dissoziation eines  $D_2^+$ -Modellmoleküls betrachtet.

## 4.2 CEP-Effekte am $D_2^+$ -Modellmolekül

Das verwendete Modellsystem basiert auf einem von Shin und Metiu<sup>35</sup> entwickelten Ansatz. Im Rahmen dieses Modells sind Berechnungen von gekoppelten Kern-Elektron-Wellenfunktionen möglich. In diesem Kapitel wird es allerdings nur dazu verwendet, adiabatische Potentiale zu generieren. Das Modellsystem ist eindimensional, d.h. alle Teilchen liegen auf der Bindungsachse. Es sind zwei Kerne  $D^+$  vorhanden, von denen einer fest und einer beweglich ist. Das Elektron kann sich ebenso wie der bewegliche Kern entlang der Bindungsachse frei bewegen. Die Kern-Koordinate wird  $R$  genannt und die Koordinate des Elektrons  $x$  und die zugehörige Impulsoperatoren heißen für den Kern  $\hat{P}$  und für das Elektron  $\hat{p}$ . Um zu gewährleisten, dass das Elektron und Kern sich aneinander vorbeibewegen können, wird kein normales Coulomb-Potential  $\propto \frac{1}{|R-x|}$  verwendet, sondern eine abgeschirmte Variante. Da die Singularität bei  $R = x$  regularisiert, bzw. abgeschwächt wird, wird es auch "soft Coulomb-Potential" genannt. Der verwendete Modellsystem-Hamilton-Operator wird wie folgt geschrieben:

$$\hat{H}(x, R, \hat{p}, \hat{P}) = \hat{T}(\hat{p}, \hat{P}) + \hat{V}(x, R) = -\frac{1}{2M_D} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x, R) \quad (4.18)$$

Das Wechselwirkungspotential von Kern und Elektron  $\hat{V}(x, R)$  ist mit Hilfe von Fehler-Funktionen abgeschirmt:

$$\hat{V}(x, R) = \frac{1}{R} - \frac{\text{erf}(|x|/R_e)}{|x|} - \frac{\text{erf}(|R-x|/R_e)}{|R-x|}. \quad (4.19)$$

Der Grad der Abschirmung ist durch den Parameter  $R_e$  definiert. In diesem Fall wurde ein einziger Parameter für die Kern-Elektronen-Wechselwirkung verwendet. Die Einführung einer Abschirmung bedeutet anschaulich, dass das Coulomb-Potential nicht mehr "unendlich tief" ist, sondern ein endliches Minimum besitzt. Die Größe des Abschirm-Parameters bestimmt die Tiefe des Minimums und damit auch die Stärke der Wechselwirkung. Da in diesem Fall sowohl beide Kern-Elektron-Wechselwirkungen mit demselben Parameter abgeschirmt werden, heißt

das, dass die Anziehung des Elektrons an den festen Kern genauso stark ist wie an den beweglichen. Der Term  $\frac{1}{R}$  entspricht der Kern-Kern-Abstoßung zwischen dem festen Kern und dem beweglichen. Dieser Term ist nicht abgeschirmt und führt dazu, dass der bewegliche Kern den Wert  $R = 0$  nicht erreichen kann, da die Coulomb-Barriere in einer Dimension unüberwindbar für den beweglichen Kern ist. Je nachdem, welche Phänomene man untersuchen will, kann es sinnvoll sein auch Kern-Kern-Wechselwirkungen abzuschirmen. Die zugehörige elektronische Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\underbrace{\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{V}(x; R)\right)}_{\hat{H}_{el}(x; R)} \phi_{j,n}(x; R) = E_{j,n}(R) \phi_{j,n}(x; R). \quad (4.20)$$

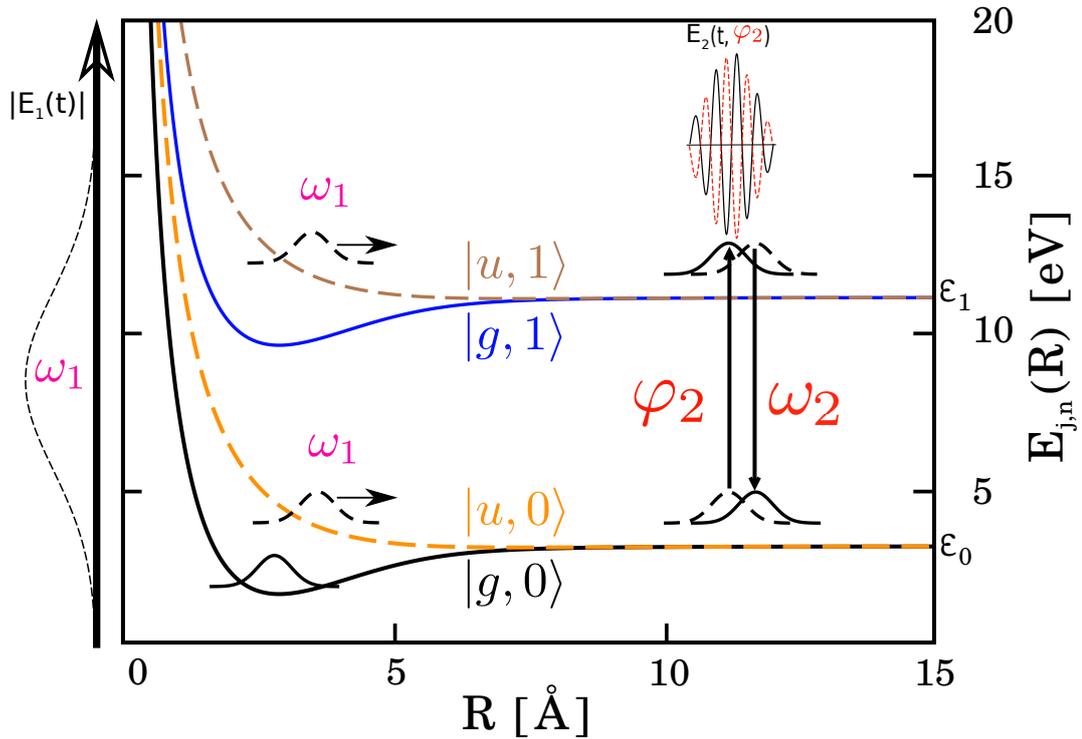
Die Variable  $R$  tritt hier nun als Parameter auf, was bedeutet, dass der Operator der kinetischen Energie des Kerns hier nicht vorliegt. Aufgrund der Existenz einer Inversionssymmetrie des Potentials  $\hat{V}(x, R)$  bezüglich  $x$  ergeben sich für  $\phi_{j,n}(x; R)$  abwechselnd gerade und ungerade Zustände, was durch den zusätzlichen Index  $j = \{g, u\}$  verdeutlicht wird. Gleiches gilt für die adiabatischen Potentiale  $E_{j,n}(R)$ . Das erste Paar von Zuständen  $\phi_{g,0}(x; R)$  und  $\phi_{u,0}(x; R)$  hat s-artigen Charakter und wurde durch imaginäre Propagation des elektronischen Hamilton-Operators  $\hat{H}_{el}$  aus Gl. (4.20) bestimmt.

Das nächste Paar  $\phi_{g,1}(x; R)$  und  $\phi_{u,1}(x; R)$  enthält jeweils einen Knoten entlang  $x$  an der Stelle  $R = 0$  und  $R = x$ , besitzt also p-artigen Charakter. Bei Berechnung der zugehörigen Potentiale  $E_{g,1}(R)$  und  $E_{u,1}(R)$  mit Hilfe der imaginären Propagation fällt auf, dass diese im Vergleich zu  $E_{g,0}(R)$  und  $E_{u,0}(R)$  leicht zu höheren Werten von  $R$  verschoben sind. Diese Tatsache führt zu einer Reduktion der CEP-Kontrolle, wie sich noch später zeigen wird. Deshalb werden vorerst  $E_{g,1}(R)$  und  $E_{u,1}(R)$  so definiert, dass sie 8 eV höher als  $E_{g,0}(R)$  und  $E_{u,0}(R)$  liegen, ohne dass eine Verschiebung entlang  $R$  existiert, d.h.

$$E_{g,1}(R) = E_{g,0}(R) + 8eV, \quad (4.21)$$

$$E_{u,1}(R) = E_{u,0}(R) + 8eV. \quad (4.22)$$

Die so konstruierten Zustände sind in Abb. (4.4) zusammen mit dem verwendeten Pulsschema dargestellt. Das Pulsschema enthält einen ersten Puls, der ein Wellenpaket auf  $E_{u,0}(R)$  und eines auf  $E_{u,1}(R)$  generiert. Dazu muss der Puls eine energetische Breite von mindestens 4 eV aufweisen, d.h. dass er nicht zu lang gewählt werden kann. Nach einer Verzögerungszeit  $\tau$  wirkt der zweite Puls, der die beiden Pakete miteinander koppelt. Dieser Puls kann theoretisch beliebig lang sein und muss lediglich die Resonanzbedingung erfüllen. Er erzeugt zwei dissoziierende Paare der Form  $\psi_{g,0}(R, t)|g, 0\rangle + e^{+i\varphi_2}\psi_{u,0}(R, t)|u, 0\rangle$  und  $\psi_{g,1}(R, t)|g, 1\rangle + e^{-i\varphi_2}\psi_{u,1}(R, t)|u, 1\rangle$ . Die zu erwartende CEP-Abhängigkeit wurde mit Hilfe von Störungstheorie von K. Renziehausen bestimmt.<sup>31</sup> Operator-Symbole werden im Folgenden vernachlässigt und die analytischen Überlegungen sind weitgehend identisch mit der schon veröffentlichten Arbeit.<sup>34</sup> Zur analytischen Berechnung der zu



**Abbildung 4.4:** In dieser Abbildung sind die vier Modellpotentiale  $E_{j,n}(R)$  für  $n = \{0, 1\}$  und  $j = \{g, u\}$  aufgetragen. Ungerade Zustände sind gestrichelt eingezeichnet und gerade mit durchgezogenen Linien. Das Pulsschema enthält einen ersten, energetisch breiten Puls ( $\omega_1$ ), der startend vom Zustand  $|g, 0\rangle$ , ein Paar von Wellenpaketen erzeugt: eines auf  $E_{u,0}(R)$  und eines auf  $E_{u,1}(R)$ . Nach einer Verzögerungszeit  $\tau$  wirkt der zweite, zeitlich breite Puls ( $\omega_2$ ), der die beiden Pakete miteinander koppelt und so zwei dissoziierende Paare der Form  $\psi_{g,0}(R, t)|g, 0\rangle + e^{+i\varphi_2}\psi_{u,0}(R, t)|u, 0\rangle$  und  $\psi_{g,1}(R, t)|g, 1\rangle + e^{-i\varphi_2}\psi_{u,1}(R, t)|u, 1\rangle$  erzeugt. Die Energie des Potentials  $E_{j,n}(R)$  bei  $R \rightarrow \infty$  ist mit  $\epsilon_0$  bzw.  $\epsilon_1$  bezeichnet.

erwartenden Ausdrücke benötigt man als Erstes einen Ansatz für den Wechselwirkungsoperator, der elektronische Übergänge ermöglicht. Dazu setzt man an, dass der Gesamt-Hamiltonoperator als Summe des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  und des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t)$  besteht: Entwickelt man beide Operatoren in der Zustandsbasis  $|j, n\rangle$  für  $n = \{0, 1\}$  und  $j = \{g, u\}$ , so erhält man eine diagonale  $4 \times 4$ -Hamiltonmatrix für  $\hat{H}_0$ .

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{g,0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{u,0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{g,1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{u,1} \end{pmatrix} + \hat{W}(t), \quad (4.23)$$

$\hat{H}_{j,n}$  ist dabei wiederum  $\hat{T}(R) + E_{j,n}(R)$ , also bestehend aus dem kinetischen Energieoperator  $\hat{T}(R)$  und dem adiabatischen Potential  $E_{j,n}(R)$ . Der Wechselwirkungsterm  $\hat{W}(t)$  enthält die Dipol-Interaktion der Form  $-\hat{\mu}(x, R)\vec{E}(t)$ , wobei  $\vec{E}(t)$  das Laserfeld der beiden Pulse bezeichnet. Die Vektor-Schreibweise wird jedoch nicht weiter verwendet, da angenommen wird, dass  $\vec{E}(t)$  und  $\vec{\mu}(x, R)$  in dieselbe Richtung zeigen. Näherungsweise gilt, dass  $\hat{W} = -\hat{\mu}E(t)$ , wobei das Dipolmoment  $\hat{\mu}$  im Ortsraum gleich  $\sum_j q_j x_j$  ist (Ladung  $q_j$  und Koordinate  $x_j$ ). Als kurzer Einschub wird gezeigt wie Übergangsmatrixelemente  $W_{mn}(x, R, t)$  im Allgemeinen aussehen können. Startend von einem allgemeinen Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(x, R, t)$  können folgende Vereinfachungen gemacht werden, wenn man ein Produkt aus adiabatischer, elektronischer Funktion  $\psi_m(x; R)$  und Kernwellenfunktion  $\phi_f(R)$  als Basis verwendet:

$$\begin{aligned}
 W_{mn}(x, R, t) &= \langle \psi_m(x; R)\phi_f(R) | W(x, R, t) | \psi_n(x; R)\phi_i(R) \rangle_{x,R} \\
 &= -E(t)[\langle \psi_m(x; R)\phi_f(R) | \mu(x) + \mu(R) | \psi_n(x; R)\phi_i(R) \rangle_{x,R}] \\
 &= -E(t)[\underbrace{\langle \phi_f(R) | \langle \psi_m(x; R) | \mu(x) | \psi_n(x; R) \rangle_x | \phi_i(R) \rangle_R}_{\mu_{el,mn}(R)} \\
 &\quad + \underbrace{\langle \psi_m(x; R) | \psi_n(x; R) \rangle_x}_{\delta_{mn}} \underbrace{\langle \phi_f(R) | \mu(R) | \phi_i(R) \rangle_R}_{\mu_{nuc,fi}}]
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Nähert man nun  $\mu_{el,mn}(R)$  als unabhängig von  $R$  so lässt sich weiter vereinfachen (auch Condon-Näherung genannt):

$$W_{mn}(t) \approx -E(t)[\mu_{el,mn}\langle \phi_f(R) | \phi_i(R) \rangle_R + \delta_{mn}\mu_{nuc,fi}] \tag{4.25}$$

Bei den Berechnungen im  $D_2^+$ -Modell-System wurden diese Matrixelemente  $\mu_{el,mn}$  nicht berechnet, sondern konstant gesetzt, d.h.  $\mu_{el,mn} = \mu$ . Das Betragsquadrat von  $\langle \phi_f(R) | \phi_i(R) \rangle_R$  ist der sogenannte Franck-Condon-Faktor, welcher hier nicht explizit verwendet wird, da keine Schwingungsbasisentwicklung durchgeführt wird. Berücksichtigt bleibt jedoch, dass nur Übergänge mit passender Symmetrie vorliegen dürfen, was sich durch Verwendung des Inversionsoperators  $\hat{i}$  überprüfen lässt. Wendet man  $\hat{i}$  auf  $\mu_{el,mn}$  an, so ergeben sich nur Elemente  $\neq 0$ , wenn  $\psi_{j,m}(x; R)$  und  $\psi_{j,n}(x; R)$  unterschiedliche Parität  $j$  besitzen, da  $\hat{i}\hat{\mu} = -\hat{\mu}$  gilt. Der zweite Term aus Gl. (4.25) ist für Schwingungsübergänge innerhalb eines elektronischen Zustands verantwortlich (IR-Übergänge), welche hier nicht näher betrachtet wurden. Außerdem wird angenommen, dass die beiden Pulse keine zeitliche Überlappung aufweisen und der zweite Puls wird so gewählt, dass er keine weiteren Übergänge vom Grundzustand aus durchführen kann. In der numerischen Simulation werden für die Feld-Interaktion, außer  $\mu = \text{konstant}$ , zwar keine weiteren Näherungen verwendet, für die analytischen Betrachtungen ist es jedoch sinnvoll, einige

Annahmen zu machen. Zum Beispiel kann analytisch die "Rotating Wave Approximation" (kurz RWA) verwendet werden, die besagt, dass bei Feldern der Form

$$E_n^\pm(t) = E_n^+(t) + E_n^-(t) \quad (4.26)$$

$$E_n^\pm(t) = \frac{A_n(t)}{2} e^{\pm i\beta_n} e^{\pm i\omega_n t} \quad (4.27)$$

an Stelle der Summe  $E_n^+(t) + E_n^-(t)$  nur jeweils ein Term pro Übergang benötigt wird, nämlich jener, der in Phase mit dem Frequenzanteil für den  $\omega_{trans} - \omega_n \approx 0$ , wobei  $\omega_{trans}$  dabei die Übergangsfrequenz bezeichnet und  $\omega_n$  die des Feldes. Für den Wechselwirkungsoperator  $W(t)$  in Dipol-Form ergibt sich dann (wiederum in der adiabatischen Basis entwickelt):

$$W(t) = \begin{pmatrix} 0 & -\mu E^+(t) & 0 & -\mu E^+(t) \\ -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^+(t) & 0 \\ 0 & -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^+(t) \\ -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^-(t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.28)$$

$E^+$  steht stellvertretend für  $E_1^+ + E_2^+$  und  $E^-$  für  $E_1^- + E_2^-$ . Das bedeutet kurz zusammengefasst, dass nur resonante Terme berücksichtigt werden, weshalb die obere Dreiecksmatrix Emissionen mit Hilfe von  $E^+(t)$  ermöglicht und die untere Absorptionen mit  $E^-(t)$ . Die zugehörige Wellenfunktion in Störungstheorie erster Ordnung hat folgende allgemeine Form:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^{(1)}(t)\rangle, \quad (4.29)$$

mit

$$|\psi^{(0)}(t)\rangle = U_0(t)|\psi_0\rangle, \quad (4.30)$$

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = \frac{1}{i} \int_0^t dt' U_0(t-t') W_1(t') |\psi^{(0)}(t')\rangle. \quad (4.31)$$

Der Term  $\hat{U}_0(t) = e^{-i\hat{H}_0 t}$  bezeichnet den Propagator des ungestörten Systems. Als Startwellenfunktion wird hier angenommen, dass sich das System im vibronischen Grundzustand befindet, d.h.  $|\psi_0\rangle = \psi_i(R) |g, 0\rangle$ . Damit sind in Störungstheorie 1. Ordnung nur Übergänge in ungerade Zustände erlaubt.  $W_1(t')$  enthält deshalb nur zwei Terme:

$$W_1(t') = -\mu E_1^-(t) [|u, 0\rangle\langle g, 0| + |u, 1\rangle\langle g, 0|] \quad (4.32)$$

Da der Laserpuls energetisch breit gewählt wurde, sind also zwei Übergänge in  $|u, 0\rangle$  und  $|u, 1\rangle$  möglich und die Wellenfunktion in erster Ordnung  $|\psi^{(1)}(t)\rangle$  lässt sich als

$$|\psi(t)\rangle = \psi_i^{(0)}(R, t) |g, 0\rangle + e^{-i\beta_1} + \left[ \psi_{u,0}^{(1)}(R, t) |u, 0\rangle + \psi_{u,1}^{(1)}(R, t) |u, 1\rangle \right]. \quad (4.33)$$

schreiben. Die Schwingungswellenfunktionen  $\psi_n(\mathbf{R}, t)$  sind ( $n = 0, 1$ ):

$$\psi_i^{(0)}(\mathbf{R}, t) = U_{g,0}(t)\psi_i(\mathbf{R}), \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \psi_{u,n}^{(1)}(\mathbf{R}, t) = & \frac{i}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' U_{u,n}(t-t') \mu A_1(t'-t_1) \\ & e^{-i\omega_1(t'-t_1)} \psi_i^{(0)}(\mathbf{R}, t'), \end{aligned} \quad (4.35)$$

wobei Zeiten betrachtet werden, die nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls liegen.  $U_{j,n}$  ist wiederum der Propagator im Zustand  $|j, n\rangle$ . Das so erzeugte Paar von Wellenpaketen bewegt sich nun in Richtung  $\mathbf{R} \rightarrow \infty$ . Nach einer Verzögerungszeit  $\tau$  trifft der zweite Puls ein. Dieser wird so gewählt, dass keine Anregungen von  $\psi_i^{(0)}(\mathbf{R}, t)$  aus stattfinden und sich stattdessen eine Emission von  $|u, 1\rangle$  nach  $|g, 0\rangle$  und eine Absorption von  $|u, 0\rangle$  nach  $|g, 1\rangle$  ereignet. Grundzustandskomponenten  $|g, 0\rangle$  in  $|\psi(t)\rangle$  werden deshalb im Folgenden vernachlässigt. Die durch den zweiten Puls erzeugten Übergänge werden resonant gewählt, d.h.  $\omega = \epsilon_2 - \epsilon_1$ , wobei  $\epsilon_2, \epsilon_1$  und die asymptotischen Werte der Potentiale darstellen. Der Mittelpunkt des zweiten Pulses liegt bei  $t = \tau$ . Die Wechselwirkung des zweiten Pulses wird wiederum in Störungstheorie 1. Ordnung berechnet und man erhält:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle = & e^{-i\beta_1} \left[ \psi_{u,0}^{(1)}(\mathbf{R}, t) |u, 0\rangle \right. \\ & + e^{-i\beta_2} \psi_{g,1}^{(2)}(\mathbf{R}, t) |g, 1\rangle \\ & \left. + \psi_{u,1}^{(1)}(\mathbf{R}, t) |u, 1\rangle + e^{i\beta_2} \psi_{g,0}^{(2)}(\mathbf{R}, t) |g, 0\rangle \right], \end{aligned} \quad (4.36)$$

mit den Funktionen:

$$\psi_{g,0}^{(2)}(\mathbf{R}, t) = \frac{i\mu F_2}{2} e^{-iT(t-\tau)} e^{-i\epsilon_1 t + i\epsilon_2 \tau} \psi_{u,1}^{(1)}(\mathbf{R}, \tau), \quad (4.37)$$

$$\psi_{g,1}^{(2)}(\mathbf{R}, t) = \frac{i\mu F_2}{2} e^{-iT(t-\tau)} e^{-i\epsilon_2 t + i\epsilon_1 \tau} \psi_{u,0}^{(1)}(\mathbf{R}, \tau). \quad (4.38)$$

Als Abkürzung wurde  $F_2$  als die Pulsfläche des zweiten Pulses verwendet. Allgemein ist  $F_n$  definiert als:

$$F_n = \int_{-\infty}^{+\infty} A_n(t' - t_n) dt' \quad (4.39)$$

Gemäß Gl. (4.36) erschließt sich, dass in den Populationen der vier Zustände keine relative Phase  $\varphi_2 - \varphi_1$  auftritt, da die globale Phase  $e^{-i\beta_1}$  herausfällt ( $\beta_n = \varphi_n - \omega_n t_n$ ). Alle vier Zustände sind entweder direkt durch den ersten Puls erzeugt oder von diesem ausgehend, sodass sich  $e^{-i\beta_1}$  ausklammern lässt. Berechnet man die Populationen  $\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle$ , so fallen allerdings auch auf Grund der Orthogonalität von

$|g, 0\rangle$ ,  $|g, 1\rangle$ ,  $|u, 0\rangle$  und  $|u, 1\rangle$  alle phasenabhängigen Terme heraus. Wie aus der vorausgehenden Diskussion abgeleitet, können Phaseninformationen für einen Operator  $\hat{O}$ , der mindestens zwei Summanden hat, erhalten werden. Im Folgenden wird eine spezielle Form von Projektor verwendet, bei dem immer ein Paar von  $|g, n\rangle$  und  $|u, n\rangle$  auftritt. Ein solcher Projektor kann auch im Sinne einer Transformation in eine lokalisierte Basis verstanden werden. Die gewählte normierte, lokalisierte Basis ist ( $n = 0,1$ ):

$$|+, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g, n\rangle + |u, n\rangle), \quad (4.40)$$

$$|-, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g, n\rangle - |u, n\rangle). \quad (4.41)$$

Projiziert man den Zustandsvektor  $|\psi(t)\rangle$  auf diese lokalisierte Basis, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \psi_{\pm,0}(R, t) &= \frac{e^{-i\beta_1}}{\sqrt{2}} \{ e^{-i(T+\epsilon_1)(t-\tau)} \psi_{u,0}^{(1)}(R, \tau) \\ &\pm e^{i\beta_2} \frac{i\mu F_2}{2} e^{-iT(t-\tau)} e^{-ie_1 t + ie_2 \tau} \psi_{u,1}^{(1)}(R, \tau) \}, \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$\begin{aligned} \psi_{\pm,1}(R, t) &= \frac{e^{-i\beta_1}}{\sqrt{2}} \{ e^{-i(T+\epsilon_2)(t-\tau)} \psi_{u,1}^{(1)}(R, \tau) \\ &\pm e^{-i\beta_2} \frac{i\mu F_2}{2} e^{-iT(t-\tau)} e^{-ie_2 t + ie_1 \tau} \psi_{u,0}^{(1)}(R, \tau) \}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Mit diesen neuen Ausdrücken lässt sich wiederum die Population angeben:

$$\begin{aligned} P_{\pm,0} &= \frac{1}{2} \{ P_{u,0} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} P_{u,1} \\ &\pm \mu F_2 \Re [ i e^{i\beta_2} \langle \tilde{\psi}_{u,0}^{(1)}(R, 0) | \tilde{\psi}_{u,1}^{(1)}(R, 0) \rangle ] \}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} P_{\pm,1} &= \frac{1}{2} \{ P_{u,1} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} P_{u,0} \\ &\pm \mu F_2 \Re [ i e^{-i\beta_2} \langle \tilde{\psi}_{u,1}^{(1)}(R, 0) | \tilde{\psi}_{u,0}^{(1)}(R, 0) \rangle ] \}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Die Terme  $P_{u,0}$ ,  $P_{u,1}$  bezeichnen Populationen, die durch den ersten Puls erzeugt wurden. Als Kurznotation wurde in der vorherigen Gleichung die Wellenfunktion

$$\tilde{\psi}_{u,n}^{(1)}(R, 0) = e^{i(T+\epsilon_n)\tau} \psi_{u,n}^{(1)}(R, \tau), \quad (4.46)$$

eingeführt, welche durch Rückwärtspropagation der ursprünglichen Funktionen  $\psi_{u,0}^{(1)}(R, \tau)$  zur Zeit  $\tau$  mit einem Propagator, der den asymptotischen Potentialterm  $\epsilon_n$  und die kinetische Energieoperator  $T$  enthält, ergibt. Das Überlappungsintegral der kernabhängigen Funktionen ist in Polarform geschrieben:

$$I(t) = |I(t)| e^{-i\alpha(t)} = \langle \tilde{\psi}_{u,0}^{(1)}(R, t) | \tilde{\psi}_{u,1}^{(1)}(R, t) \rangle. \quad (4.47)$$

Nun lassen sich die Populationen wie folgt notieren:

$$P_{\pm,0} = \frac{1}{2} \left\{ P_{u,0} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} P_{u,1} \pm \mu F_2 |I(0)| \Re [i e^{i[\beta_2 - \alpha(0)]}] \right\}, \quad (4.48)$$

$$P_{\pm,1} = \frac{1}{2} \left\{ P_{u,1} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} P_{u,0} \pm \mu F_2 |I(0)| \Re [i e^{-i[\beta_2 - \alpha(0)]}] \right\}. \quad (4.49)$$

Man sieht, dass durch den Übergang in die lokalisierte Basis weiterhin keine Abhängigkeit von  $\beta_1$  besteht, dafür aber von  $\beta_2$ . Das bedeutet, dass diese lokalisierten Populationen CEP-abhängig sind, da  $\beta_2$  von der CEP  $\varphi_2$  abhängt. Als Nächstes stellt sich die Frage, ob diese CEP-abhängigen Terme in messbare Größen eingehen. Dazu definieren wir die Asymmetrie  $S_n(\beta_2)$  in dem jeweiligen Dissoziationskanal als Observable:

$$S_0(\beta_2) = P_{+,0} - P_{-,0} = -\mu F_2 |I(0)| \sin [\varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0)] \quad (4.50)$$

$$S_1(\beta_2) = P_{+,1} - P_{-,1} = \mu F_2 |I(0)| \sin [\varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0)]. \quad (4.51)$$

Die Gesamt-Asymmetrie ist die Summe aus  $S_0$  und  $S_1$ :

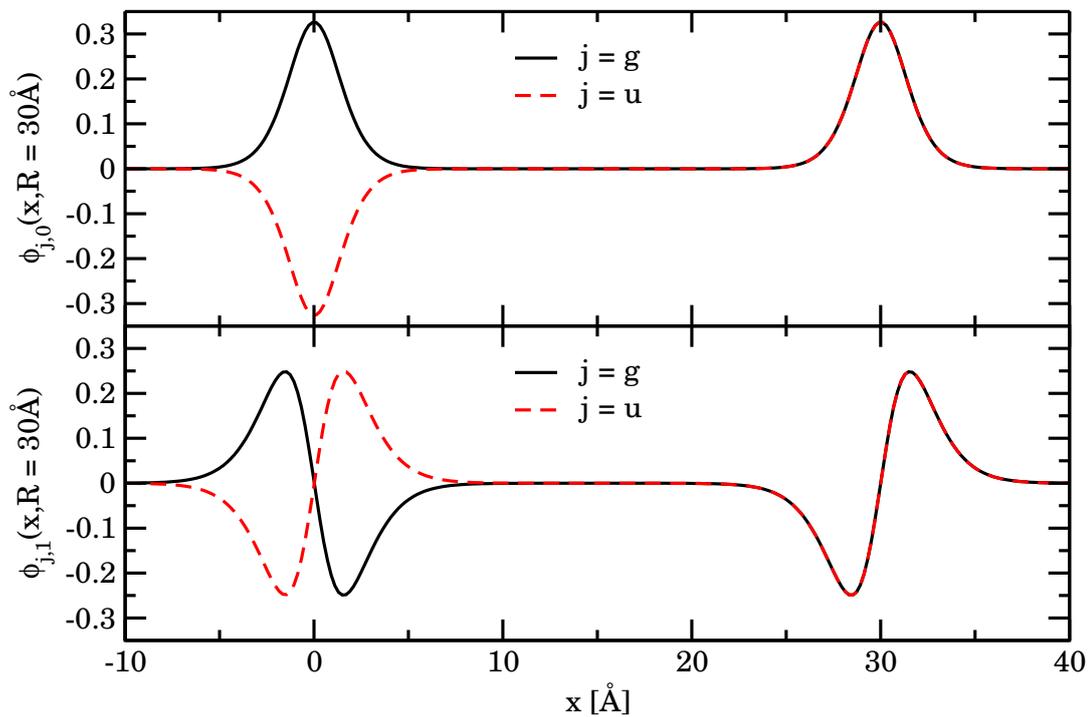
$$S_{tot} = S_0 + S_1. \quad (4.52)$$

Damit besitzt  $S_{tot}$  im hier vorliegenden Fall den Wert null. Eine Verschiebung des Ursprungs der Zeitskala im Sinne einer Ersetzung von  $t$  durch  $t' = t - \Delta t$ , beeinträchtigt das Überlappungsintegral nur in seiner Phase:

$$|I(\Delta t)| e^{-i\alpha(\Delta t)} = |I(0)| e^{-i(\alpha(0) + (\epsilon_2 - \epsilon_1)\Delta t)}. \quad (4.53)$$

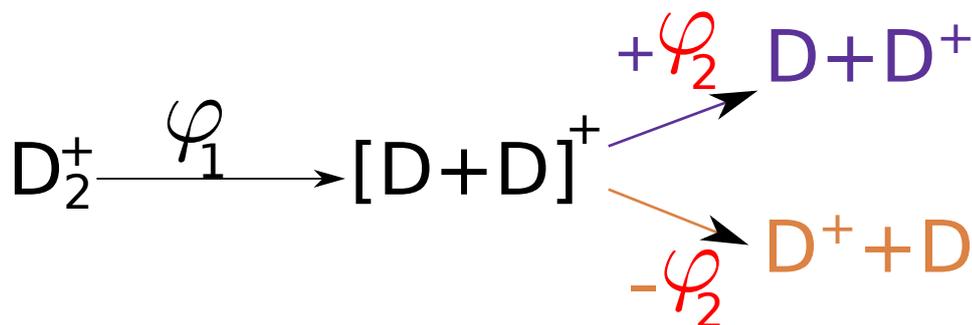
Diese zusätzliche Phase fällt jedoch in der Berechnung der Asymmetrie wieder heraus, da das Argument in der sin-Funktion in Gl. (4.49,4.51)  $\omega_2 t_2' = \omega_2(t_2 - \Delta t)$  lautet. Unter Einhaltung der Resonanzbedingung  $\omega_2 = \epsilon_2 - \epsilon_1$  ist der zusätzliche Term im Überlappungsintegral identisch dem in der sin-Funktion, aber mit anderem Vorzeichen, was zur Invarianz bezüglich einer Ursprungsverschiebung der Zeitskala führt. Nun stellt sich die Frage, welche Interpretation eine solche Basis besitzt. Im hier verwendeten Modellsystem entsprechen die Linearkombinationen im asymptotischen Bereich lokalisierten elektronischen Funktionen. Zur Veranschaulichung kann Abb. (4.5) betrachtet werden.

Die Plus-Linearkombination  $\phi_{g,0}(x, R = 30\text{\AA}) + \phi_{u,0}(x, R = 30\text{\AA})$  ist bei  $R = 30\text{\AA}$  lokalisiert und hat s-artigen Charakter (gaußförmig), wohingegen die Minus-Linearkombination bei  $R = 0\text{\AA}$  lokalisiert ist. Für Linearkombinationen von  $\phi_{j,1}(x, R = 30\text{\AA})$  gilt dasselbe, wobei der Charakter der Wellenfunktion p-artig ist. Damit ergibt sich als Interpretation für  $P_{\pm,n}$  die Wahrscheinlichkeit, das Elektron auf dem



**Abbildung 4.5:** Die obere Darstellung enthält  $\phi_{j,0}(x, R = 30\text{Å})$ , wobei die gerade Funktion durchgezogen schwarz und die ungerade gestrichelt rot gezeichnet ist. Das untere Bild enthält analog dazu  $\phi_{j,1}(x, R = 30\text{Å})$  für  $j = \{g, u\}$ .

rechten oder dem linken Kern zu finden (für den jeweiligen Fragmentkanal  $n$ ). Eine Veranschaulichung des im jeweiligen Kanal  $n$  stattfindenden Prozesses bietet Abb. (4.6).



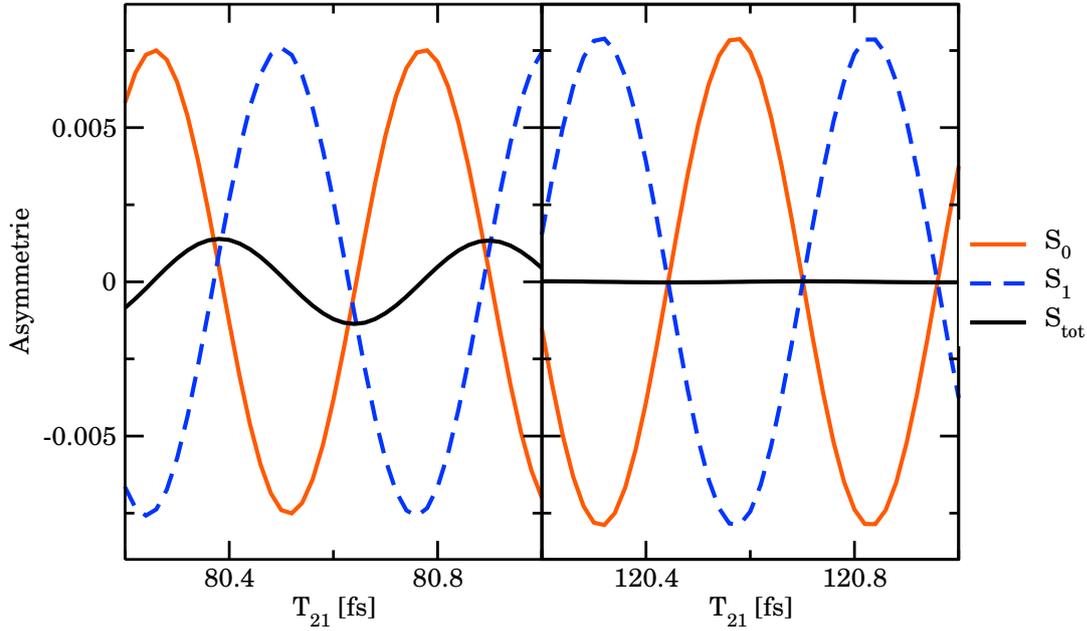
**Abbildung 4.6:** Gezeigt ist der Effekt der beiden Laserpulse mit CEP  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  in den jeweiligen Fragmentkanälen  $n$ . Der erste Puls erzeugt eine delokalisierte Fragmentation des  $D_2^+$ -Moleküls und der zweite Puls bewirkt eine von der CEP  $\varphi_2$  abhängige Lokalisierung des Elektrons auf dem linken oder rechten Kern.

Als experimentelle Herausforderung bleibt allerdings noch die Tatsache, dass die Gesamtasymmetrie null ist. Stellt man also einen Detektor links und einen rechts von der Molekül-Quelle auf und zählt ankommende Elektronen und/oder Kerne, so ist für unterschiedliche Werte von  $\varphi_2$  immer eine Asymmetrie von null zu erwarten. Deshalb ist eine kanalspezifische (unterschiedliches  $n$ ) Detektion von Kern und Elektron nötig. Denkbar wäre eine Messung des Photoelektrons, d.h. eine zusätzliche Anregung mit einem Laser, der das Elektron vollständig von den beiden Kernen entfernt. So erzeugte Photoelektronen aus den beiden Fragmentkanälen besitzen unterschiedliche asymptotische Energie, was bedeutet, dass zwei Peaks mit unterschiedlicher mittlerer kinetischer Energie im Photoelektronen-Spektrum zu sehen sein sollten. Die Höhe des Peaks bzw. das Peakintegral könnte als Größe für die Anzahl an gemessenen Elektronen verwendet werden. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal existiert der unterschiedliche elektronische Charakter, der sich jedoch nicht einfach detektieren lässt. Denkbar wäre dies mit einer winkelaufgelösten Messung des Photo-Elektrons. S-artige Wellenfunktionen sind isotrop, wohingegen p-artige Wellenfunktionen in eine Richtung polarisiert sind. Verwendet man polarisierte Felder, so ist eine Unterscheidung prinzipiell möglich. Normalerweise liegen die Moleküle allerdings zufällig orientiert im Raum vor, was dazu führt, dass das resultierende Signal durch Mittelung über verschiedene Orientierungen erzeugt wird. Dabei wird das Signal "verwaschen", d.h. die ursprüngliche elektronische Struktur ist weniger deutlich. Da  $D_2^+$  geladen ist, könnte man auch mit Hilfe eines schwachen, elektrischen Feldes, das in nur eine Richtung angelegt wird, eine Vorzugsrichtung erzeugen, in welche sich die Moleküle orientieren. Denkbar wäre auch mit Hilfe des Stark- oder Zeeman-Effektes, d.h. mit elektrischen oder magnetischen Feldern die Entartung der Zustände  $|u, n\rangle$  und  $|g, n\rangle$  aufzuheben ( $n = 0, 1$ ), was zu einer Lokalisierung führen würde. Nach Aufhebung der Entartung wäre eine Unterscheidung, ähnlich wie sie im nachfolgenden Abschnitt (4.3) als "1.Fall\*" diskutiert wird, mit Hilfe eines zeitlich sehr breiten und damit spektral sehr engen Pulses denkbar. So ließen sich auch Gesamt-Asymmetrien  $S_{tot} \neq 0$  erzeugen. Geht man vom Modellsystem zum Molekül  $D_2^+$ , so ist zu beachten, dass die beiden Potentiale der angeregten Zustände nicht exakt übereinander liegen, was bedeutet, dass unterschiedliche asymptotische Impulse vorliegen. Dies würde sich z.B. durch unterschiedliche Ankunftszeiten der  $D^+$ -Fragmente an einem räumlich weit entfernten Detektor nachvollziehen lassen. Unterschiedliche asymptotische Impulse sind allerdings nicht nur vorteilhaft im Bezug auf eine Trennung der Kanäle, sondern auch von Nachteil, da die Asymmetrien sinken, wie im Folgenden gezeigt wird.

### 4.2.1 Numerische Beispielrechnung am $D_2^+$ -Modellsystem

Um die analytischen Ergebnisse mit den numerischen vergleichen zu können, wurden die Laserparameter so gewählt, dass man sich im Bereich der Gültigkeit der Störungstheorie befindet. Der Pump-Puls hat Gaußform und besitzt eine spektrale Breite von 0.725 fs am halben Maximum (Abkürzung FWHM aus dem Engli-

schen: full width at half maximum) und ist zentriert auf die Zeit  $t_1 = 4$  fs. Die dazugehörige Frequenz entspricht einer Photonenergie von 6.83 eV. Die Intensität besitzt den Wert  $0.76 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. Die Feldstärke ist zwar sehr hoch, aber der Mittelpunkt des Lasers liegt in der Mitte der beiden anzuregenden Zustände, was bedeutet, dass nur die "Ausläufer" des gaußförmigen Feldes zur Anregung beitragen. Die spektrale Breite des Pump-Pulses beträgt ungefähr 5 eV, sodass die geforderte Anregung von  $|u, 1\rangle$  und  $|u, 2\rangle$  möglich ist. Die CEP des ersten Pulses  $\varphi_1$  ist auf null gesetzt und damit,  $\beta_1 = -\omega_1 t_1$ . Mit den gewählten Pulsparametern ergibt sich ein Populationstransfer von 1.9 % von  $|g, 0\rangle$  nach  $|u, 0\rangle$  und 1.5 % nach  $|u, 1\rangle$ . Um numerisch zu überprüfen, dass diese Phase  $\beta_1$  keinen Einfluss hat, wurden auch Berechnungen mit unterschiedlichen Werten von  $\beta_1$  durchgeführt, welche erwartungsgemäß identische Ergebnisse liefern und sind deshalb nicht gezeigt. Für die jeweiligen Übergänge sind Übergangsdipolmatrixelemente  $\mu_{mn}$  nötig, welche als konstant angenommen werden, d.h.  $\mu = 1$  a.u. Der zweite Puls enthält dem Modell entsprechend eine Pulsenergie von genau 8 eV ( $\epsilon_2 - \epsilon_1 = \omega_2$ ) und ist auf verschiedene Verzögerungszeiten zentriert mit einer FWHM von 40 fs. Es sei noch einmal betont, dass die Länge des Pulses und damit die Anzahl an optischen Zyklen (in diesem Beispiel ca. 80) hier theoretisch nicht beschränkt ist. Dadurch unterscheidet sich dieser Ansatz von anderen CEP-Kontrollansätzen, bei denen angenommen wird, dass sich CEP-Effekte für Pulse mit vielen Zyklen herausmitteln. Eine obere Grenze für die zeitliche Breite des zweiten Pulses ergibt sich lediglich aus der Tatsache, dass der zweite Puls nur auf Wellenpakete wirken sollte, die sich im asymptotischen Bereich befinden, damit die hier verwendete Analyse zutrifft. Für den zweiten Puls wurde eine Intensität von  $3.15 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup> verwendet. Mit dieser Intensität ergab sich ein Populationstransfer von 6.83 % für die Übergänge von  $|u, n\rangle$  nach  $|g, n\rangle$  für  $n = 0, 1$ . Eine über diese Werte hinausgehende Erhöhung der Feldstärke vergrößert auch die resultierenden Asymmetrien, solange die durch die höhere Feldstärke zusätzlich bereitgestellte Energie nicht durch Multiphotonen-Prozesse in die Bevölkerung höher angeregter Zustände fließt. In Abb. (4.7) sind die Asymmetrien  $S_0$  und  $S_1$  in den beiden Dissoziationskanälen als Funktion der Verzögerungszeit  $T_{21} = t_2 - t_1$  dargestellt. Man sieht, dass die Gesamtasymmetrie  $S_{tot}$  für lange Zeiten gemäß  $S_1 = -S_0$ , null ist. Bei kürzeren Zeiten  $T_{21}$  ist dies allerdings nicht der Fall. Dies liegt wie angesprochen daran, dass die beiden Wellenpakete noch nicht den asymptotischen Bereich erreicht haben und sich folglich nicht gemäß Gl. (4.51) verhalten. Die dargestellten Asymmetrien sind von den Übergangsdipolmatrixelementen  $\mu_{el,mn}$  abhängig, die hier für alle Übergänge gleich 1 a.u. gesetzt wurden. Übergangsmomente  $\langle g, 0 | \mu | u, 0 \rangle$  sind meist größer als  $\langle g, 0 | \mu | u, 1 \rangle$ , was zu asymmetrischeren Startpopulationen führen würde (Knotenebenen führen zur Verkleinerung des Integrals). Diese Asymmetrie in den Startpopulationen lässt sich jedoch durch eine entsprechende Verschiebung des Frequenzmittelpunkts des zweiten Pulses zu höheren Energien ausgleichen. Man könnte diese Tatsache eventuell auch nutzen, indem man den ersten Puls so wählt, dass er z.B. einen der beiden Kanäle stark bevorzugt. Der Betrag der



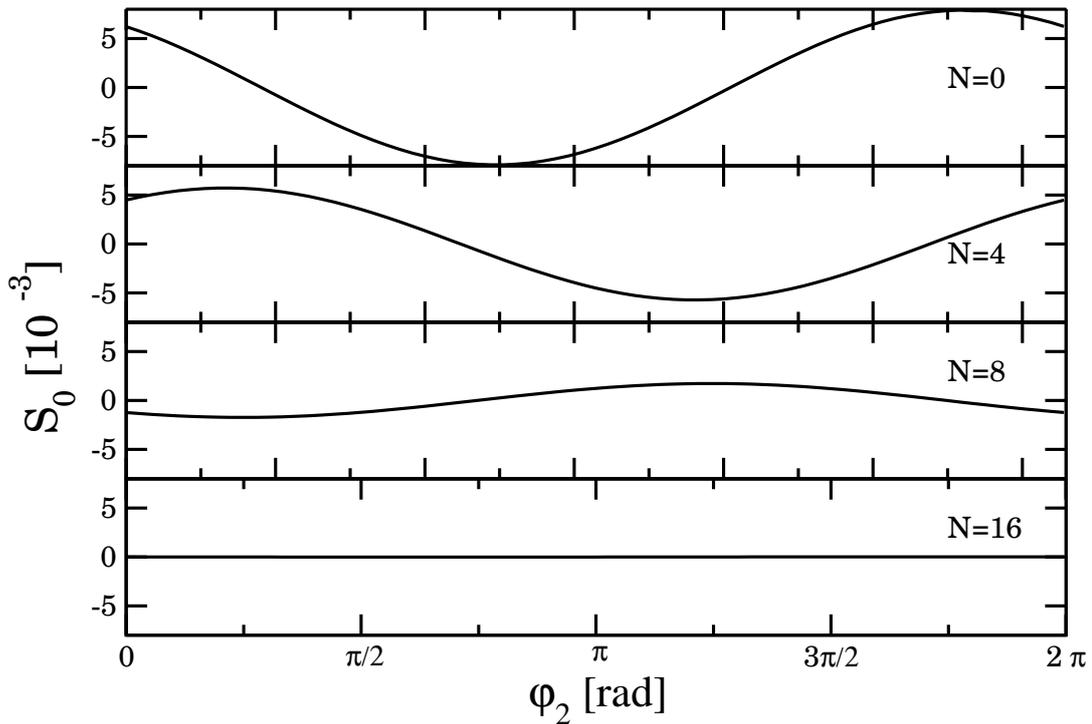
**Abbildung 4.7:** Links ist sind die Asymmetrien  $S_0$  orange,  $S_1$  blau gestrichelt und  $S_{tot}$  schwarz durchgezogen für Verzögerungszeiten  $T_{21}$  von 80.2 fs bis 81.0 fs gezeigt und rechts dieselben Asymmetrien für  $T_{21}$  von 120.2 fs bis 121.0 fs.

resultierenden Asymmetrien  $|S_0|$  und  $|S_1|$  ist zwar dann immer noch identisch, die Werte der jeweiligen Populationen  $P_{\pm,0}$  und  $P_{\pm,1}$  wären jedoch drastisch unterschiedlich. Eine Kombination von populations- und asymmetrieabhängiger Messung ist denkbar. Berücksichtigt man zusätzlich die  $R$ -Abhängigkeit von  $\mu_{mn}$ , so sind Änderungen in Amplitude und Phase zu erwarten. Der vorhergesagte CEP-Effekt ist jedoch auch ohne Verwendung der Condon-Näherung ( $\mu = \text{konstant}$ ) gültig. Bislang wurde angenommen, dass die Potentiale  $E_{j,0}(R)$  und  $E_{j,1}(R)$  dieselbe  $R$ -Abhängigkeit besitzen, d.h. also genau übereinander liegen. In echten Molekülpotentiale ist dies selten der Fall. Eine Abweichung von diesem Modell ist jedoch von Bedeutung, da die Asymmetrie vom Überlappungsintegral  $|I(0)|$  abhängt, in welches die beiden Wellenpakete  $\tilde{\psi}_{u,0}^{(1)}(R, t)$  und  $\tilde{\psi}_{u,1}^{(1)}(R, t)$  eingehen. Verschiebt man die Potentiale leicht gegeneinander, so ist eine drastische Reduktion der Größe der Asymmetrien die Folge. Numerisch wurde der Einfluss einer Verschiebung durch einen variablen Shift  $\Delta R$  realisiert:

$$E_{g,1}(R) = E_{g,0}(R - N\Delta R) + 8eV, \quad (4.54)$$

$$E_{u,1}(R) = E_{u,0}(R - N\Delta R) + 8eV. \quad (4.55)$$

Es wurden nun Berechnungen für Vielfache  $N$  von  $\Delta R$  durchgeführt, wobei  $\Delta = 0.029 \text{ \AA}$  beträgt. Die Asymmetrie  $S_0$  bei Werten von  $N = 0, 2, 4, 8$  und  $16$  ist in Abb. (4.8) bei einer festen Verzögerungszeit  $T_{21} = 120 \text{ fs}$  gezeigt. Durch Vergrößerung von  $N$  reduziert sich  $|I(0)|$  und damit auch die Asymmetrie  $S_0(t)$ . Das liegt



**Abbildung 4.8:** Die Asymmetrie  $S_0(t)$  ist von oben nach unten bei Werten von  $N = 0, 4, 8$  und  $16$  gegen die CEP-Phase  $\varphi_2$  aufgetragen. Die Verzögerungszeit  $T_{21}$  besitzt einen festen Wert von  $120$  fs. Eine Vergrößerung von  $N \Delta R$  ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Potentiale  $E_{j,1}(R)$  im Vergleich zu  $E_{j,0}(R)$ , was dazu führt, dass das Überlappungsintegral  $|I(0)|$  deutlich sinkt, was wiederum eine deutliche Verkleinerung von  $S_0$  bewirkt.

darán, dass die Steigungen der Potentiale in der Franck-Condon-Region (der Bereich, in dem die Anregung stattfindet) nun unterschiedlich sind und zusätzlich auch die asymptotischen Impulse. Das Zeitfenster, in dem die beiden Wellenpakete nennenswerte Überlappungsintegrale  $|I(0)|$  aufweisen, sinkt deshalb durch eine Vergrößerung von  $N$ . Andersherum lässt sich sagen: Je größer die räumliche Überlappung der dissoziierenden Wellenfunktionen, umso größer ist  $|I(t)|$ . Dies ist für  $N = 0$  immer der Fall, da beide Pakete identische kinetische Energie besitzen. Die Parameter wurden so gesetzt, dass die analytischen Überlegungen direkt mit den numerischen Ergebnissen vergleichbar sind. Deshalb wurden niedrige Feldstärken gewählt. Die bei höheren Feldstärken möglicherweise stattfindenden Multiphotonen-Prozesse sind jedoch nicht notwendigerweise ein Problem, verkomplizieren die analytischen Betrachtungen jedoch deutlich.

## 4.3 CEP-abhängige Lokalisierung in einem Doppelminimumpotential

Das eingeführte Pulsschema wird in einem Doppelminimumpotential verwendet. Solche Potentiale beschreiben z.B.

1. Isomere<sup>36</sup>
2. Enantiomere<sup>37-41</sup>
3. Protontransfersysteme<sup>42,43</sup>
4. Elektronen in Quantum-Trögen<sup>44,45</sup>

### 4.3.1 Das Modellpotential

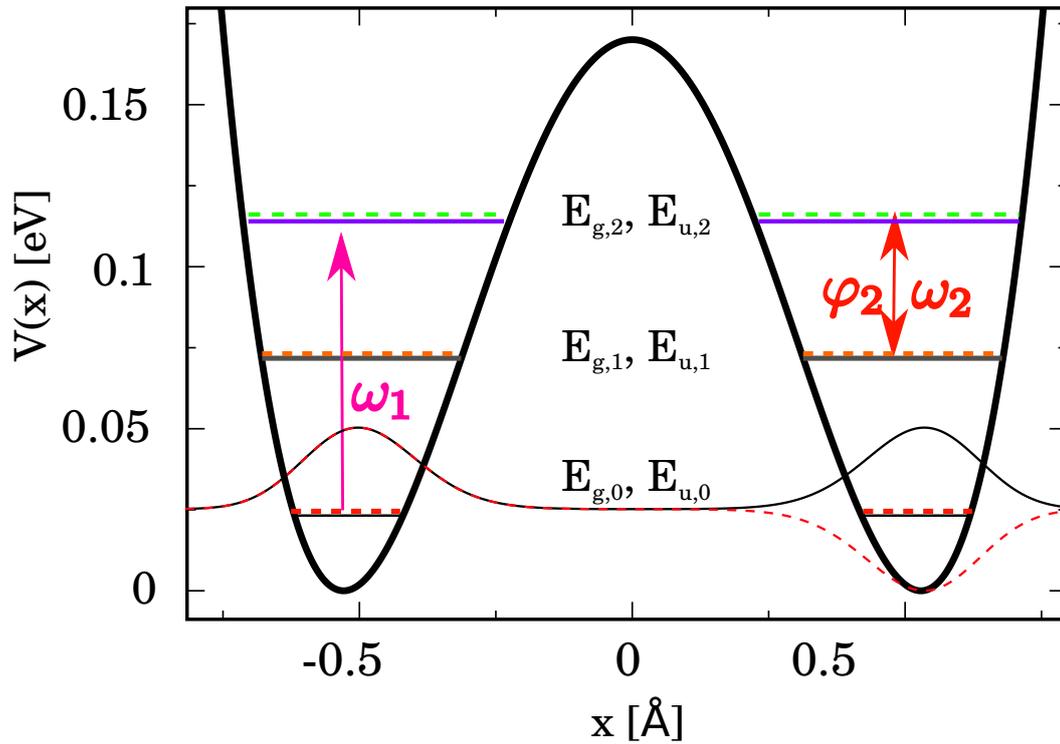
Die Symmetrie des Potentials ist bei der Parameterwahl eine wesentliche Größe. Besitzt das Potential zwei identische Minima, so liegt ein Inversionszentrum vor und die Eigenzustände treten in Paaren gerader und ungerader Symmetrie auf. Führt man eine Asymmetrie ein, so lokalisieren die Eigenzustände. Die folgenden Ausführungen entsprechen den veröffentlichten Inhalten.<sup>46,47</sup> Es wird ein symmetrisches Potential mit einer effektiven Koordinate  $x$  verwendet. Der Hamilton-Operator ist:

$$\hat{H}_0(x, t) = -\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) + \hat{W}(x, t), \quad (4.56)$$

$m^*$  ist die effektive Masse und wurde hier auf einen Wert der achtfachen Protonenmasse gesetzt. Die Parameter sind ähnlich wie in Referenz [42] gewählt, wobei dort neben den  $x^2$ - und  $x^4$ -Termen auch ein  $x$ -Term verwendet wird, was das Potential leicht asymmetrisch macht:

$$\hat{V}(x) = \frac{E_b}{x_0^4} (x - x_0)^2 (x + x_0)^2. \quad (4.57)$$

Die Barriere wurde auf  $E_b = 0.17$  eV und die Gleichgewichtslage  $x_0 = 0.5292$  Å gesetzt. Das sich aus diesen Parametern ergebende Doppelminimumpotential ist in Abb. (4.9) zusammen mit den beiden niedrigsten Eigenfunktionen  $\Psi_{g,0}(x)$  und  $\Psi_{u,0}(x)$  gezeigt. Diese energetisch niedrigsten Eigenfunktionen besitzen bei  $\pm x_0$  keine Knoten. Höhere Eigenfunktionen  $\Psi_{g,1}(x)$ ,  $\Psi_{u,1}(x)$  zeigen dort einen Knoten und  $\Psi_{g,2}(x)$ ,  $\Psi_{u,2}(x)$  zwei. Die genauen Werte der Eigenwerte des Hamiltonoperators  $H_0$  betragen:



**Abbildung 4.9:** Gezeigt ist das Doppelminimumpotential zusammen mit den Eigenenergien  $E_{j,n}$  für  $n = 0, 1, 2$  und  $j = g, u$ . Die Paare von geraden und ungeraden Zuständen  $|g, n\rangle, |u, n\rangle$  sind jeweils beinahe entartet, d.h. es existiert ein kleiner Energieunterschied  $\Delta E_n$  zwischen ihnen.  $\langle x | g, 0 \rangle$  ist in schwarzer Linie eingezeichnet und  $\langle x | u, 0 \rangle$  in gestrichelter roter Linie. Das Pulsschema ist wie folgt: Der erste Laser mit Frequenz  $\omega_1$  präpariert je nach Startzustand  $\psi(0)$  unterschiedliche Superpositionen von  $|g, n\rangle$  und  $|u, n\rangle$  für  $n = 1, 2$ . Der zweite Puls mit Frequenz  $\omega_2$  koppelt Eigenzustände  $n = 1$  und  $n = 2$  miteinander, wobei die CEP  $\varphi_2$  in die resultierende Wellenfunktion eingeht.

**Tabelle 4.10:** Eigenwerte im Doppelminimumpotential.

$n$	$E_{n,g}$ [meV]	$\Delta_n$ [meV]	$E_{n,u} = E_{n,g} + \Delta_n$ [meV]
0	24.6222569	$8 \times 10^{-6}$	24.6222649
1	71.74518	0.00134	71.74652
2	114.99438	0.08651	115.08089

Aus Tab. (4.10) geht hervor, dass die Energieniveaus  $E_{n,g}$  und  $E_{n,u}$  für die jeweiligen Werte von  $n$  nahezu entartet sind. Je näher die Zustände energetisch an der Barriere liegen, umso größer wird die Aufspaltung  $\Delta_n$ . Ebenso gilt, dass mit größerem  $\Delta_n$  die Linearkombinationen der zugehörigen Eigenfunktionen  $\Psi_{g,n}(x) \pm \Psi_{u,n}(x)$  im

Ortsraum nicht mehr vollständig in einem Potentialminimum lokalisiert sind. Die vorliegende Situation ist analog zu der aus Abschnitt (4.2) mit dem Unterschied, dass für die hier verwendeten Zustände keine ortsabhängigen Koeffizienten vorliegen. Zu analytischen Berechnungen werden sechs Zustände  $|g/u, n\rangle$  für  $n = 0, 1, 2$  betrachtet. Die resultierende Hamiltonmatrix ist analog zu Gl. (4.23):

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{g,0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{u,0} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{g,1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{u,1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{g,2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{u,2} \end{pmatrix} + \hat{W}(t), \quad (4.58)$$

Für  $W(t)$  wird wiederum die RWA verwendet, d.h. dass für Absorption nur Terme  $E_n^+$  auftauchen und für Emission nur  $E_n^-$ , siehe Gl. (4.27):

$$\hat{W}(t) = \begin{pmatrix} 0 & -\mu E^+(t) & 0 & -\mu E^+(t) & 0 & -\mu E^+(t) \\ -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^+(t) & 0 & -\mu E^+(t) & 0 \\ 0 & -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^+(t) & 0 & -\mu E^+(t) \\ -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^+(t) & 0 \\ 0 & -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^+(t) \\ -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^-(t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.59)$$

Das Dipolmoment wird als linear angesetzt, d.h.  $\mu(x) = \mu_0 x$ , wobei  $\mu_0$  willkürlich auf 1 a.u. gesetzt wird. Im Unterschied zu Abschnitt (4.2) werden vier unterschiedliche Sätze von Anfangsbedingungen betrachtet. Dazu wird ein Dichteoperator in einer Zweizustandsbasis eingeführt:

$$\hat{\rho} = w_1 |\psi_1\rangle \langle \psi_1| + w_2 |\psi_2\rangle \langle \psi_2|, \quad (4.60)$$

wobei die statistischen Gewichte  $w_i$  auftreten. Es gilt:  $w_1 + w_2 = 1$ .

1. Ein kohärenter Superpositionszustand, der lokalisiert im linken oder rechten Potentialminimum vorliegt:

$$|\psi_1(0)\rangle = a_{g,0}|g, 0\rangle + a_{u,0}|u, 0\rangle, w_1 = 1, w_2 = 0, \quad (4.61)$$

$$|\psi_1(0)\rangle = a_{g,0}|g, 0\rangle - a_{u,0}|u, 0\rangle, w_1 = 1, w_2 = 0, \quad (4.62)$$

mit Koeffizienten  $a_{g,0} = a_{u,0} = 1/\sqrt{2}$ .

2. Eine Mischung lokalisierter Zustände:

$$|\psi_1(0)\rangle = a_{g,0}|g, 0\rangle + a_{u,0}|u, 0\rangle, w_1 \neq 0, \quad (4.63)$$

$$|\psi_2(0)\rangle = a_{g,0}|g, 0\rangle - a_{u,0}|u, 0\rangle, w_2 \neq 0, \quad (4.64)$$

ebenfalls mit Koeffizienten  $a_{g,0} = a_{u,0} = 1/\sqrt{2}$ .

3. Ein einzelner, reiner Zustand mit gerader oder ungerader Symmetrie, welcher somit über beide Minima delokalisiert ist:

$$|\psi_1(0)\rangle = a_{g,0} |g, 0\rangle, w_1 = 1, w_2 = 0, \quad (4.65)$$

$$|\psi_1(0)\rangle = a_{u,0} |u, 0\rangle, w_1 = 1, w_2 = 0. \quad (4.66)$$

Die Koeffizienten betragen  $a_{g,0} = a_{u,0} = 1$ .

4. Eine Mischung von Eigenzuständen:

$$|\psi_1(0)\rangle = a_{g,0} |g, 0\rangle, w_1 \neq 0, \quad (4.67)$$

$$|\psi_2(0)\rangle = a_{u,0} |u, 0\rangle, w_2 \neq 0, \quad (4.68)$$

mit  $a_{g,0} = a_{u,0} = 1$ .

Analog zu Abschnitt (4.2) werden im Folgenden die analytischen Ausdrücke mit Hilfe von Störungstheorie hergeleitet: Beispielhaft wird die (+)-Kombination für Fall 1 untersucht, da von dieser Startbedingung alle anderen Ansätze abgeleitet werden können. Der erste Puls wird wiederum so gewählt, dass mehrere Zustände angeregt werden können, nämlich  $|g, 1\rangle$ ,  $|u, 1\rangle$ ,  $|g, 2\rangle$  und  $|u, 2\rangle$ . Höher angeregte Zustände werden vernachlässigt. In Störungstheorie 1. Ordnung ergibt sich folgender Zustandsvektor:

$$\begin{aligned} |\psi^{(0)}(t)\rangle &= a_{g,0} e^{-iE_{g,0}t} |g, 0\rangle + a_{u,0} e^{-iE_{u,0}t} |u, 0\rangle \\ |\psi^{(1)}(t)\rangle &= |\psi^{(0)}(t)\rangle \\ &+ e^{-i\beta_1} [a_{u,1} e^{-iE_{u,1}t} |u, 1\rangle + a_{u,2} e^{-iE_{u,2}t} |u, 2\rangle] \\ &+ e^{-i\beta_1} [a_{g,1} e^{-iE_{g,1}t} |g, 1\rangle + a_{g,2} e^{-iE_{g,2}t} |g, 2\rangle]. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Die auftretenden Koeffizienten für  $n = 1, 2$  sind

$$a_{g,n} = i \frac{F_1(g, n)}{2} \langle g, n | \hat{\mu} | u, 0 \rangle a_{u,0}, \quad (4.70)$$

$$a_{u,n} = i \frac{F_1(u, n)}{2} \langle u, n | \hat{\mu} | g, 0 \rangle a_{g,0}, \quad (4.71)$$

und die Pulsflächen  $F_1(g, n)$  und  $F_1(u, n)$  ( $n = 1, 2$ )

$$F_1(g, n) = \int_0^\infty dt' e^{i[E_{g,n} - (E_{u,0} + \omega_1)]t'} A_1(t' - T_1), \quad (4.72)$$

$$F_1(u, n) = \int_0^\infty dt' e^{i[E_{u,n} - (E_{g,0} + \omega_1)]t'} A_1(t' - T_1). \quad (4.73)$$

Die obere Grenze des Integrals wird wiederum auf  $\infty$  ausgeweitet, da Zeiten nach der Wechselwirkung betrachtet werden. Für den zweiten Puls wird angenommen, dass dieser nicht ausreichend Energie besitzt, um die Zustände  $|g, 0\rangle$  bzw.  $|u, 0\rangle$  zu ent- oder bevölkern. Mit dieser Annahme ergibt sich für den Zustandsvektor in 2. Ordnung :

$$|\psi^{(2)}(t)\rangle = e^{-i\beta_1} \left[ \begin{aligned} & (a_{g,1} + \tilde{a}_{g,1} e^{+i\beta_2}) e^{-iE_{g,1}t} |g, 1\rangle \\ & + (a_{u,1} + \tilde{a}_{u,1} e^{+i\beta_2}) e^{-iE_{u,1}t} |u, 1\rangle \\ & + (a_{g,2} + \tilde{a}_{g,2} e^{-i\beta_2}) e^{-iE_{g,2}t} |g, 2\rangle \\ & + (a_{u,2} + \tilde{a}_{u,2} e^{-i\beta_2}) e^{-iE_{u,2}t} |u, 2\rangle \end{aligned} \right], \quad (4.74)$$

mit den Koeffizienten

$$\tilde{a}_{g,1} = i \frac{F_2(g, 1)}{2} \langle g, 1 | \hat{\mu} | u, 2 \rangle a_{u,2} \quad (4.75)$$

$$\tilde{a}_{g,2} = i \frac{F_2(g, 2)}{2} \langle g, 2 | \hat{\mu} | u, 1 \rangle a_{u,1} \quad (4.76)$$

$$\tilde{a}_{u,1} = i \frac{F_2(u, 1)}{2} \langle u, 1 | \hat{\mu} | g, 2 \rangle a_{g,2} \quad (4.77)$$

$$\tilde{a}_{u,2} = i \frac{F_2(u, 2)}{2} \langle u, 2 | \hat{\mu} | g, 1 \rangle a_{g,1}, \quad (4.78)$$

und den zugehörigen Pulsflächen

$$F_2(g, 1) = \int_0^\infty dt' e^{i[E_{g,1} - (E_{u,2} - \omega_2)]t'} A_2(t' - T_2), \quad (4.79)$$

$$F_2(g, 2) = \int_0^\infty dt' e^{i[E_{g,2} - (E_{u,1} + \omega_2)]t'} A_2(t' - T_2), \quad (4.80)$$

$$F_2(u, 1) = \int_0^\infty dt' e^{i[E_{u,1} - (E_{g,2} - \omega_2)]t'} A_2(t' - T_2), \quad (4.81)$$

$$F_2(u, 2) = \int_0^\infty dt' e^{i[E_{u,2} - (E_{g,1} + \omega_2)]t'} A_2(t' - T_2). \quad (4.82)$$

Daraus können die Populationen in den angeregten Zuständen berechnet werden ( $n = 1, 2 \wedge j = g, u$ ):

$$P_{j,n} = |\langle j, n | \psi^{(2)} \rangle|^2 = |a_{j,n}|^2 + |\tilde{a}_{j,n}|^2 + 2\Re[a_{j,n}^* \tilde{a}_{j,n} e^{i\beta_2(-1)^{n+1}}], \quad (4.83)$$

wobei eben wie in Abschnitt (4.2) gilt, dass diese Populationen nicht von  $\beta_1$ , sondern nur noch von  $\beta_2$  abhängen. Die Phasenabhängigkeit der Gesamtpopulation gestaltet sich jedoch nun komplizierter, da eine Superposition als Startzustand gewählt wurde.

Als Nächstes wird wiederum eine nahezu lokalisierte Basis verwendet:

$$|n, \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g, n\rangle \pm |u, n\rangle). \quad (4.84)$$

Projiziert man den Zustandsvektor  $|\psi^{(2)}(t)\rangle$  auf diese Basis, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle 1, \pm | \psi^{(2)}(t) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle g, 1 | \psi^{(2)}(t) \rangle \pm \langle u, 1 | \psi^{(2)}(t) \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\beta_1} \left\{ [a_{g,1} + \tilde{a}_{g,1} e^{i\beta_2}] e^{-iE_{g,1}t} \right. \\ &\quad \left. \pm [a_{u,1} + \tilde{a}_{u,1} e^{i\beta_2}] e^{-iE_{u,1}t} \right\} \end{aligned} \quad (4.85)$$

und

$$\begin{aligned} \langle 2, \pm | \psi^{(2)}(t) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle g, 2 | \psi^{(2)}(t) \rangle \pm \langle u, 2 | \psi^{(2)}(t) \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\beta_1} \left\{ [a_{g,2} + \tilde{a}_{g,2} e^{-i\beta_2}] e^{-iE_{g,2}t} \right. \\ &\quad \left. \pm [a_{u,2} + \tilde{a}_{u,2} e^{-i\beta_2}] e^{-iE_{u,2}t} \right\}. \end{aligned} \quad (4.86)$$

Damit lassen sich die entsprechenden Populationen  $P_{\pm,n}$  berechnen (für  $n = 1, 2$ ):

$$\begin{aligned} P_{\pm,1} &= \frac{1}{2} \left\{ |a_{g,1} + \tilde{a}_{g,1} e^{i\beta_2}|^2 + |a_{u,1} + \tilde{a}_{u,1} e^{i\beta_2}|^2 \right\} \\ &\quad \pm \Re \left[ [a_{g,1} + \tilde{a}_{g,1} e^{i\beta_2}] [a_{u,1} + \tilde{a}_{u,1} e^{i\beta_2}]^* e^{i\Delta_1 t} \right] \end{aligned} \quad (4.87)$$

und

$$\begin{aligned} P_{\pm,2} &= \frac{1}{2} \left\{ |a_{g,2} + \tilde{a}_{g,2} e^{-i\beta_2}|^2 + |a_{u,2} + \tilde{a}_{u,2} e^{-i\beta_2}|^2 \right\} \\ &\quad \pm \Re \left[ [a_{g,2} + \tilde{a}_{g,2} e^{-i\beta_2}] [a_{u,2} + \tilde{a}_{u,2} e^{-i\beta_2}]^* e^{i\Delta_2 t} \right]. \end{aligned} \quad (4.88)$$

Analog zum vorherigen Kapitel definieren wir die Asymmetrien  $S_1$  und  $S_2$ :

$$S_1(t) = P_{+,1} - P_{-,1} = 2\Re \left[ [a_{g,1} + \tilde{a}_{g,1} e^{i\beta_2}] [a_{u,1} + \tilde{a}_{u,1} e^{i\beta_2}]^* e^{i\Delta_1 t} \right]. \quad (4.89)$$

Verwendet man die Polardarstellung  $z_j = |z_j| e^{in_j}$  für die auftretenden komplexen Zahlen, so lässt sich kürzer schreiben:

$$S_1(t) = s_{1a}(t) + s_{1b}(t) + s_{1c}(t) + s_{1d}(t), \quad (4.90)$$

wobei folgende Definitionen verwendet wurden:

$$s_{1a}(t) = 2|a_{g,1}||a_{u,1}| \cos [\alpha_{g,1} - \alpha_{u,1} + \Delta_1 t], \quad (4.91)$$

$$s_{1b}(t) = 2|\tilde{a}_{g,1}||\tilde{a}_{u,1}| \cos [\tilde{\alpha}_{g,1} - \tilde{\alpha}_{u,1} + \Delta_1 t], \quad (4.92)$$

$$s_{1c}(t) = 2|a_{g,1}||\tilde{a}_{u,1}| \cos [\alpha_{g,1} - \tilde{\alpha}_{u,1} + \Delta_1 t - \beta_2], \quad (4.93)$$

$$s_{1d}(t) = 2|\tilde{a}_{g,1}||a_{u,1}| \cos [\tilde{\alpha}_{g,1} - \alpha_{u,1} + \Delta_1 t + \beta_2]. \quad (4.94)$$

Analog lassen sich Ausdrücke für  $S_2$  formulieren:

$$S_2(t) = s_{2a}(t) + s_{2b}(t) + s_{2c}(t) + s_{2d}(t), \quad (4.95)$$

wobei die auftretenden Terme definiert sind als:

$$s_{2a}(t) = 2|a_{g,2}||a_{u,2}| \cos [\alpha_{g,2} - \alpha_{u,2} + \Delta_2 t], \quad (4.96)$$

$$s_{2b}(t) = 2|\tilde{a}_{g,2}||\tilde{a}_{u,2}| \cos [\tilde{\alpha}_{g,2} - \tilde{\alpha}_{u,2} + \Delta_2 t], \quad (4.97)$$

$$s_{2c}(t) = 2|a_{g,2}||\tilde{a}_{u,2}| \cos [\alpha_{g,2} - \tilde{\alpha}_{u,2} + \Delta_2 t + \beta_2] \quad (4.98)$$

$$s_{2d}(t) = 2|\tilde{a}_{g,2}||a_{u,2}| \cos [\tilde{\alpha}_{g,2} - \alpha_{u,2} + \Delta_2 t - \beta_2]. \quad (4.99)$$

Diese für die (+)-Linearkombination hergeleiteten Ausdrücke, lassen sich ebenso für die (-)-Kombination berechnen. Der Koeffizient  $a_{u,0}$  trägt ein Minuszeichen, welches sich auf die Koeffizienten erster Ordnung  $a_{g,1}$ ,  $a_{g,2}$  und zweiter Ordnung  $\tilde{a}_{u,2}$ ,  $\tilde{a}_{u,1}$  überträgt. Es ergibt sich also:

$$S_2(t) = -s_{2a}(t) - s_{2b}(t) + s_{2c}(t) + s_{2d}(t). \quad (4.100)$$

und

$$S_1(t) = -s_{1a}(t) - s_{1b}(t) + s_{1c}(t) + s_{1d}(t). \quad (4.101)$$

Im Folgenden wird beispielhaft die Asymmetrie  $S_2(t)$  analysiert, die sich auf die Zustände mit Quantenzahl  $n = 2$  beschränkt. Eine Behandlung von  $S_1(t)$  ist analog durchführbar. Vergleicht man die auftretenden Terme ( $s_{2a}(t)$ ,  $s_{2b}(t)$ ,  $s_{2c}(t)$ ,  $s_{2d}(t)$ ) mit denen aus Abschnitt (4.2), so fällt auf, dass zeitlich oszillierende Terme auftreten, wobei die Energiedifferenz der jeweiligen Zustände  $\Delta_2$  die Oszillationsperiode bestimmt. Zwei der vier Terme enthalten die CEP ( $s_{2c}$ ,  $s_{2d}$ ), wobei die CEP-Abhängigkeit einmal  $+\beta$  und das andere Mal  $-\beta$  beträgt.

Im Fall zwei beginnt man mit einer inkohärenten Superposition von lokalisierten Zuständen (im linken oder rechten Potentialminimum). Durch analoge Berechnungen lässt sich die Asymmetrie  $S_2(t)$  berechnen:

$$S_2(t) = (w_1 - w_2) (s_{2a}(t) + s_{2b}(t)) + s_{2c}(t) + s_{2d}(t), \quad (4.102)$$

Liegen identische Gewichte, d.h.  $w_1 = w_2 = 1/2$  vor, so ergibt sich:

$$S_2(t) = s_{2c}(t) + s_{2d}(t). \quad (4.103)$$

Die resultierenden Beiträge  $s_{2c}$  und  $s_{2d}$  sind von der CEP abhängig.

Im Fall drei befindet man sich anfänglich in einem reinen Zustand  $|g, 0\rangle$ . Das bedeutet, dass alle Koeffizienten  $a_{u,0} = a_{g,1} = a_{g,2}$  gleich null sind und ebenso,  $\tilde{a}_{u,1}$  und  $\tilde{a}_{u,2}$ . Somit bleibt nur noch ein Term übrig:

$$S_2(t) = s_{2d}(t). \quad (4.104)$$

Ebenso bleibt nur ein Term übrig, wenn vom Startzustand  $|u, 0\rangle$  ausgegangen wird. Dabei verschwinden alle Beiträge, die Koeffizienten  $a_{g,0}$ ,  $a_{u,1}$ ,  $a_{u,2}$ ,  $\tilde{a}_{g,1}$  und  $\tilde{a}_{g,2}$  enthalten:

$$S_2(t) = s_{2c}(t). \quad (4.105)$$

$s_{2c}(t)$  und  $s_{2d}(t)$  sind beides CEP-abhängige Terme, was bedeutet, dass eine Kontrolle mit Hilfe der CEP des 2. Pulses möglich ist. Für statische Mischungen der Zustände  $|g, 0\rangle$  und  $|u, 0\rangle$  mit Gewichten  $w_1$ ,  $w_2$  berechnet sich die Asymmetrie als die gewichtete Summe

$$S_2(t) = w_1 s_{2c}(t) + w_2 s_{2d}(t). \quad (4.106)$$

Für gleiche Gewichte  $w_1 = w_2 = 1/2$ , sind die resultierenden Asymmetrien des 2. Falls identisch mit denen des 4. Falls. Vergleicht man Gl. (4.103) mit Gl. (4.106) so muss beachtet werden, dass unterschiedliche Normierungsfaktoren für beide Gleichungen vorliegen. Im 2. Fall betragen die Koeffizienten  $a_{g,0} = a_{u,0} = 1/\sqrt{2}$ , im 4. Fall hingegen gilt  $a_{g,0} = a_{u,0} = 1$ . Dies bedeutet, dass im 4. Fall die Terme  $s_{2c}$  und  $s_{2d}$  doppelt so groß sind wie im 2. Fall, was zusammen mit dem globalen Faktor  $\frac{1}{2}$  aus den Gewichten eins ergibt.

## 4.4 Numerische Ergebnisse

Die vier verschiedenen Fälle werden nun numerisch behandelt. Als Veranschaulichung sind die vier verschiedenen Szenarien in Abb. (4.11) gezeigt. Anhand der auftretenden Terme in  $S_2(t)$  ist abzulesen, dass im 3. und 4. Fall  $S_2(t)$  CEP-abhängig ist. Der 4. Fall und der 2. Fall sind für gleiche Gewichte  $w_1 = w_2 = \frac{1}{2}$  identisch. Im 1. Fall sind zwar CEP-abhängige Terme vorhanden, ob diese jedoch einen sichtbaren Einfluss auf  $S_2(t)$  besitzen, hängt von der relativen Größe der CEP-abhängigen Terme im Vergleich zu den unabhängigen ab.

Analog zu Abschnitt (4.2) wurde die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung auf einem Gitter mit Hilfe der Split-Operator-Technik gelöst. Die numerischen Berechnungen enthalten die vollständigen System-Feld-Wechselwirkungen und basieren somit nicht auf zeitabhängiger Störungstheorie. Für den ersten Puls wurde eine Frequenz  $\omega_1$  von 86.0 meV verwendet. Dieser Wert ist so gewählt, dass eine ungefähre Gleichbesetzung der Zustände mit Quantenzahl  $n = 1$  und  $n = 2$  vorliegt. Da Übergänge in Zustände  $n = 2$  eine kleinere Übergangswahrscheinlichkeit besitzen als die Übergänge in  $n = 1$ , wurde der Frequenzmittelpunkt ausgehend vom

$a, b \sim \varphi \wedge c, d \sim \varphi$

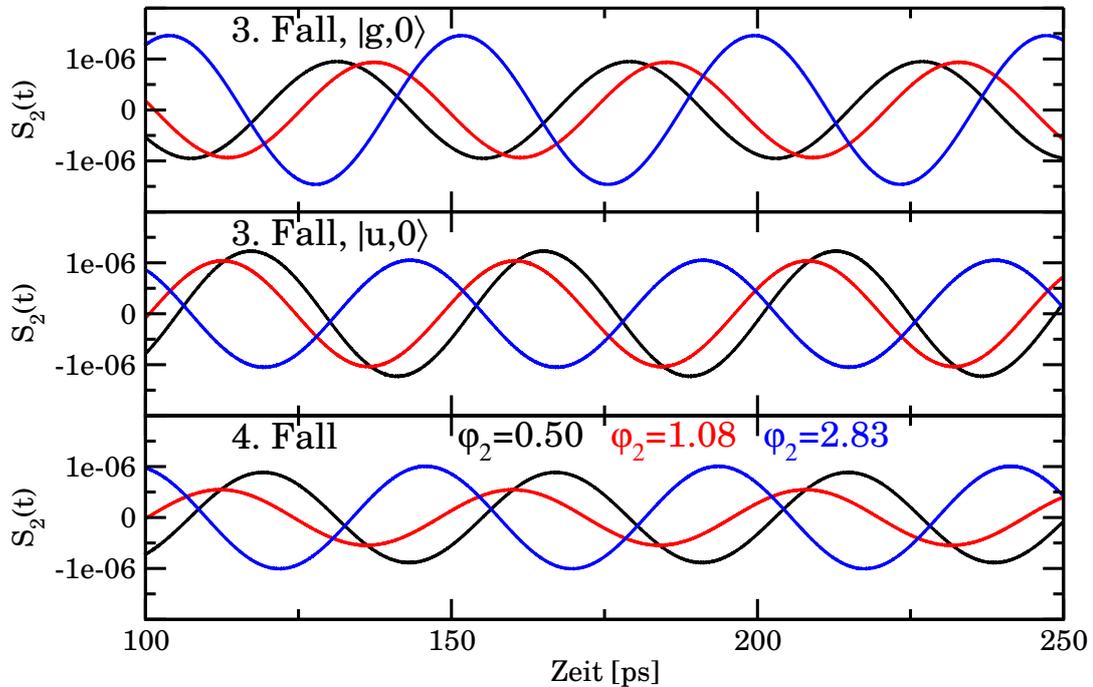
	$\rho = w_1  \psi_1\rangle \langle \psi_1  + w_2  \psi_2\rangle \langle \psi_2 $	$S_2(t)$	
<b>1. Fall</b>	$\rho = w_1  \text{---}\wedge  \langle \text{---}\wedge $	$a+b+c+d$	$w_1=1, w_2=0$
	$\rho = w_2  \text{---}\wedge  \langle \text{---}\wedge $	$-a-b+c+d$	$w_1=0, w_2=1$
<b>2. Fall</b>	$\rho = w_1  \text{---}\wedge  \langle \text{---}\wedge  + w_2  \text{---}\wedge  \langle \text{---}\wedge $	$c+d$	$w_1=w_2=\frac{1}{2}$
<b>3. Fall</b>	$\rho = w_1  \text{---}\wedge  \langle \text{---}\wedge $	$d$	$w_1=1, w_2=0$
	$\rho = w_2  \text{---}\wedge  \langle \text{---}\wedge $	$c$	$w_1=0, w_2=1$
<b>4. Fall</b>	$\rho = w_1  \text{---}\wedge  \langle \text{---}\wedge  + w_2  \text{---}\wedge  \langle \text{---}\wedge $	$c+d$	$w_1=w_2=\frac{1}{2}$

**Abbildung 4.11:** Asymmetrie  $S_2(t)$  für die vier verschiedenen Fälle bei verschiedenen Gewichten  $w_1$  und  $w_2$ . Auftretende Terme  $s_{2a}$ ,  $s_{2b}$ ,  $s_{2c}$  und  $s_{2d}$  wurden als a, b, c, d abgekürzt. Terme a, b, in blau sind CEP-unabhängig, wohingegen c, d von der CEP abhängen.

Mittelwert  $\frac{E_{u,1}+E_{u,2}}{2}$  in Richtung höherer Energien verschoben. Die transferierte Population beträgt  $\approx 6 \times 10^{-3} \%$ . Als Einhüllende wurde eine Gaußfunktion mit einer FWHM von 84.6 fs auf den Wert 200 fs zentriert. Die verwendete Feldstärke für den ersten Puls beträgt  $2.75 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ . Dieser Wert wurde nicht höher gewählt, um Multi-Photonen-Übergänge zu höheren Zuständen zu vermeiden. Der zweite Puls wurde so gewählt, dass er Übergänge zwischen  $|u, 1\rangle$  und  $|g, 2\rangle$  ermöglicht. Die Frequenz  $\omega_2$  ist 43.2 meV. Der Gaußpuls besitzt eine FWHM von 4.03 ps und ist auf 8 ps zentriert. Daraus ergibt sich, dass der Puls ungefähr 42 optische Zyklen besitzt. Als Feldstärke wurde ein Wert von  $1.26 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$  gewählt, welcher zu einem Populationstransfer im Bereich von 1 % führt. Eine Variation der CEP  $\varphi_1$  des ersten Pulses führte zu keiner Änderung der Asymmetrie, was im Einklang mit den vorausgegangen analytischen Überlegungen ist.

Der einfachste Fall ist der dritte, da in  $S_2(t)$  jeweils nur ein Term auftritt, nämlich  $s_{2d}$  für  $\rho = |g, 0\rangle \langle g, 0|$  und  $s_{2c}$  für  $\rho = |u, 0\rangle \langle u, 0|$ . Für eine statistische Mischung dieser beiden Funktionen erhält man in der Asymmetrie ebenso eine Mischung aus  $s_{2c}$  und  $s_{2d}$ , woraus sich der 4. Fall ergibt. Die Asymmetrien  $S_2(t)$  für den 3. und 4. Fall sind für drei Werte der CEP  $\varphi_2 = 0.50, 1.08, 2.83$  in Abb. (4.12) gezeigt. Kurven, die zur selben CEP  $\varphi_2$  gehören, aber von unterschiedlichen Funktionen aus starten, sind gegeneinander verschoben und oszillieren mit ähnlicher Amplitude. Die Oszillationsperiode  $T_{osc} = 2\pi/\Delta_2$  ist durch den Energieunterschied  $\Delta_2$  bestimmt und beträgt 47 ps. Für eine CEP von  $\varphi_2 = 1.08$  oszillieren die beiden Funktion nahezu gegenphasig und für einen Wert von  $\varphi_2 = 2.83$  annähernd in Phase. Gewichtet man diese beiden Anteile asymmetrisch, so resultiert immer eine CEP-Abhängigkeit für alle Werte von  $\varphi_2$ , wie im unteren Bild in Abb. (4.12)

beispielhaft für Gewichte  $w_1 = \frac{1}{4}$  und  $w_2 = \frac{3}{4}$  angedeutet ist. Die resultierende Kurve (rot) ähnelt der stärker gewichteten Funktion, in diesem Fall ist also der Term  $s_{2c}$  bestimmend. Die numerisch berechneten Asymmetrien für diesen 2. Fall sind



**Abbildung 4.12:** Gezeigt sind die Asymmetrien  $S_2(t)$  für verschiedene Anfangszustände und verschiedene Phasen  $\varphi_2$ . Oberer Bereich 3. Fall: Startzustand  $|g, 0\rangle$ , mittlerer Bereich 3. Fall: Startzustand  $|u, 0\rangle$ , unterer Bereich 4. Fall: statistische Mischung aus  $w_1 |g, 0\rangle\langle g, 0| + w_2 |u, 0\rangle\langle u, 0|$  mit Gewichten  $w_1 = 1/4$  und  $w_2 = 3/4$ .

in Abb. (4.13) dargestellt. Wie angesprochen verschwindet die CEP-Abhängigkeit für  $\varphi_2 = 1.08$  nahezu. Bei genauer Betrachtung des Oszillationsverhaltens der drei Kurven fällt auf, dass diese näherungsweise zu denselben Zeitpunkten den Wert null annehmen. Dies lässt sich durch eine Umformung von Gl. (4.103) erklären:

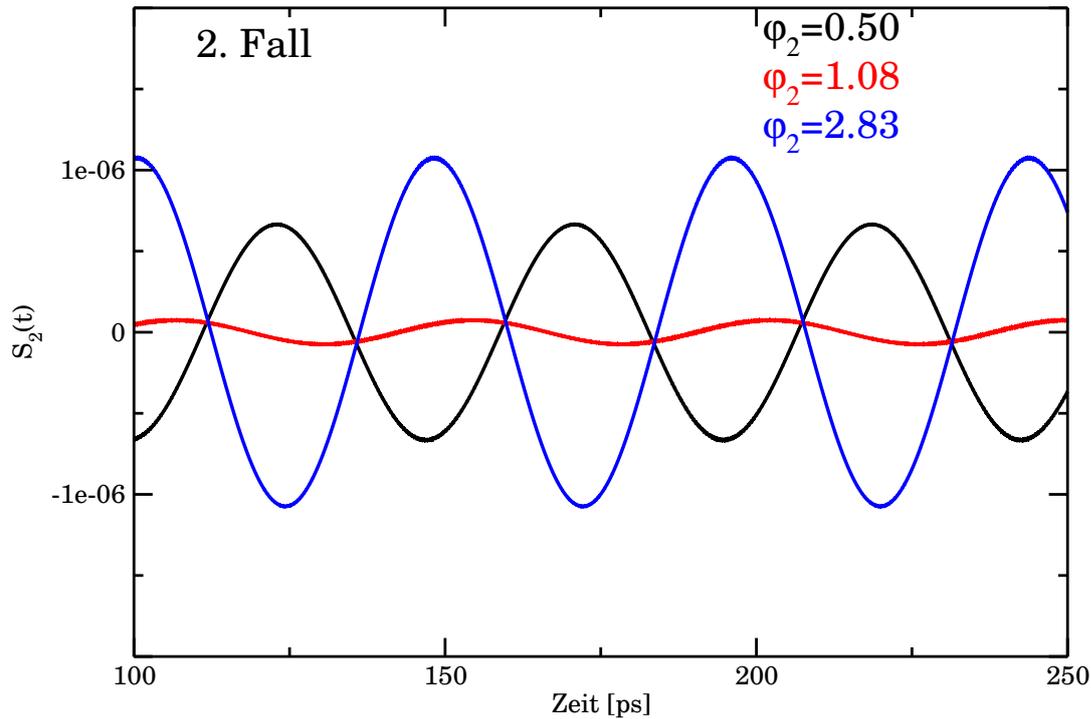
$$\begin{aligned} S_2(t) &\approx (\cos[\lambda_c + \Delta_2 t + \varphi_2] + \cos[\lambda_d + \Delta_2 t - \varphi_2]) \\ &= 2 \cos\left[\frac{\lambda_c + \lambda_d}{2} + \Delta_2 t\right] \cos\left[\frac{\lambda_c - \lambda_d}{2} + \varphi_2\right], \end{aligned} \quad (4.107)$$

mit den Definitionen

$$\lambda_c = \alpha_{g,2} - \tilde{\alpha}_{u,2} - \omega_2 T_2, \quad (4.108)$$

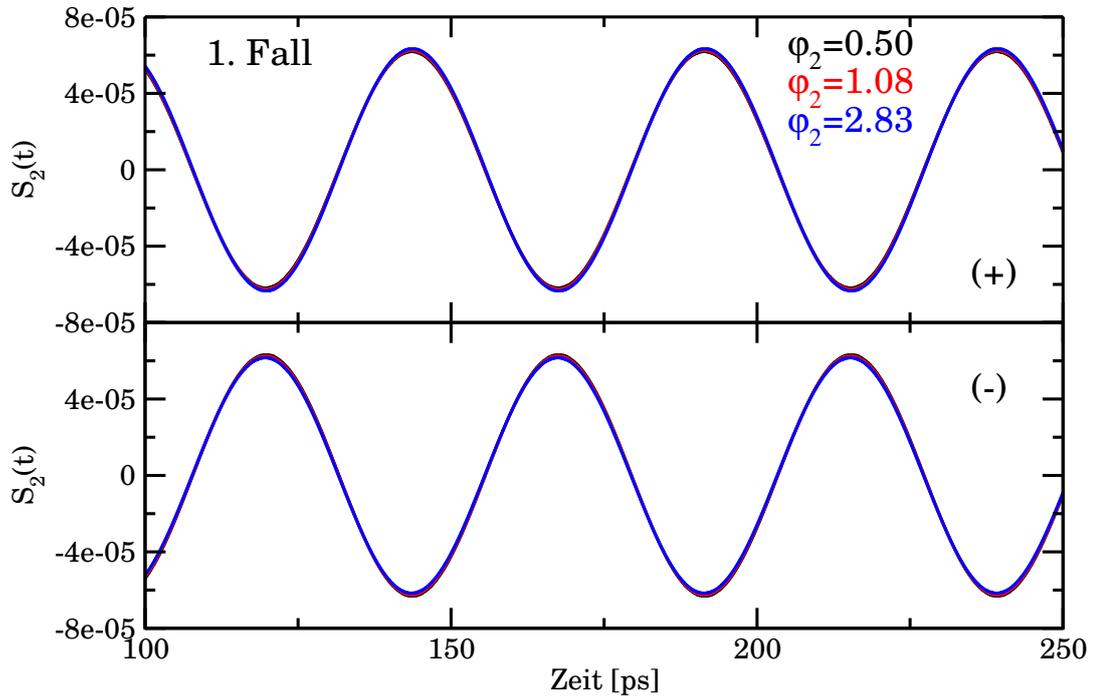
$$\lambda_d = \tilde{\alpha}_{g,2} - \alpha_{u,2} - \omega_2 T_2. \quad (4.109)$$

Aus Gl. (4.107) lässt sich folgern, dass sich die Asymmetrie  $S_2(t)$  als Produkt aus einem zeitabhängigen und einem zeitunabhängigen Term darstellen lässt. Für den



**Abbildung 4.13:** Gezeigt ist die Asymmetrie  $S_2(t)$  für den 2. Fall, d.h. der "raze-mischen" Mischung für verschiedene Phasen  $\varphi_2$ . Es liegt also eine statistische Mischung aus  $0.5 \times w_1 |g, 2 + u, 2\rangle \langle g, 2 + u, 2| + 0.5 \times w_2 |g, 2 - u, 2\rangle \langle g, 2 - u, 2|$  mit Gewichten  $w_1 = w_2 = 1/2$  vor.

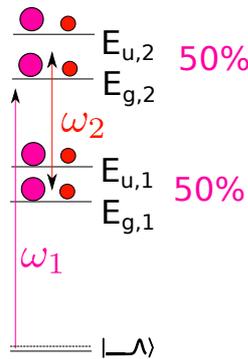
Fall, dass einer der beiden Faktoren null ist, ist  $S_2(t)$  ebenso null. Daraus folgt, dass alle Kurven unabhängig von der CEP  $\varphi_2$  zum selben Zeitpunkt  $t$  Nullstellen besitzen (Faktor  $\cos \left[ \frac{\lambda_c + \lambda_d}{2} + \Delta_2 t \right] = 0$ ). Analog gilt wenn  $\cos \left[ \frac{\lambda_c - \lambda_d}{2} + \varphi_2 \right]$  null ist, so ist auch  $S_2(t)$  null für alle Werte von  $t$ . Numerisch wurde allerdings kein solcher Wert für  $\varphi_2$  gefunden. Dies ist nicht allzu verwunderlich, da hierfür  $\frac{\lambda_c - \lambda_d}{2} + \varphi_2$  ein exaktes  $n$ -faches von  $\frac{\pi}{2}$  sein muss. Eine starke Reduktion der Amplitude für  $\varphi_2 = 1.08$  im Vergleich zu andern Werten von  $\varphi_2$  ist jedoch klar in Abb. (4.13) dokumentiert. Durch eine Variation der CEP lässt sich die Amplitude der zeitabhängigen Oszillationen in  $S_2(t)$  von einem, für die jeweiligen Pulsparameter, maximalen Wert auf nahezu null (für alle Zeiten  $t$ ) anpassen. Wie auch schon aus Gl. (4.101) hervorgeht, ist der 1. Fall der komplizierteste, da hier alle vier Terme  $s_{2a}, s_{2b}, s_{2c}$  und  $s_{2d}$  zur Asymmetrie  $S_2(t)$  beitragen. Die Ergebnisse der numerischen Rechnungen sind in Abb. (4.14) dargestellt. Aus dieser Abbildung kann man klar entnehmen, dass auf der verwendeten Skala keine CEP-Abhängigkeit existiert. Eine Änderung des Vorzeichens von der (+)-Linearkombination auf die (-)-Linearkombination bedeutet im Wesentlichen eine Verschiebung um eine halbe Oszillationsperiode. Die fehlende CEP-Abhängigkeit lässt sich anhand der relativen Größe der vier Terme  $s_{2a}, s_{2b}, s_{2c}$  und  $s_{2d}$  nachvollziehen. Dazu betrachtet man am besten die Defi-



**Abbildung 4.14:** Oberer Bereich: Asymmetrie  $S_2(t)$  für den 1. Fall, bei der der Anfangszustand eine (+)-Linearkombination des geraden und des ungeraden Grundzustandes ist. Zu sehen sind jeweils drei Kurven mit verschiedenen Phasen  $\varphi_2$ , die sich jedoch nicht sichtbar unterscheiden. Unterer Bereich: Analog zu oben, aber startend von der (-)-Linearkombination.

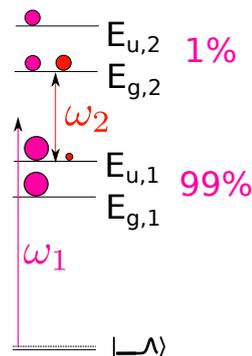
nitionen Gl. (4.96)-(4.99). Die auftretenden Koeffizienten  $a_{g,2}, a_{u,2}$  resultieren aus Wechselwirkungen des ersten Pulses mit dem System, wohingegen  $\tilde{a}_{g,2}$  und  $\tilde{a}_{u,2}$  aus Wechselwirkungen des ersten und des zweiten Pulses stammen. Bei den hier verwendeten Intensitäten sind Koeffizienten erster Ordnung  $a_{g,2}, a_{u,2}$  deutlich größer als Koeffizienten zweiter Ordnung  $\tilde{a}_{g,2}, \tilde{a}_{u,2}$ . Daraus resultiert  $S_2(t) \approx s_{2a}(t)$ , da  $s_{2a}$  sich als Produkt zweier Koeffizienten erster Ordnung ergibt. Da  $s_{2a}$  nicht von der CEP  $\varphi_2$  abhängt, tritt auch in  $S_2(t)$  keine CEP-Abhängigkeit auf. Analoges gilt für die (-)-Kombination, welche im unteren Abschnitt von Abb. (4.14) zu sehen ist. Der beobachtete Phasenshift um  $\pi$ , bezogen auf die (+)-Kombination, leitet sich direkt aus Gl. (4.101) ab, da hier  $S_2(t) \approx -s_{2a}(t)$  gilt. Es muss also festgestellt werden, dass im ersten Fall keine CEP-Kontrolle mit dem hier vorgeschlagenen Pulsschema möglich ist. Eine vereinfachte Darstellung des Pulsschemas im ortsunabhängigen Zustandsbild bietet Abb. (4.15).

Aus diesem Schema lässt sich die CEP-Abhängigkeit der resultierenden Asymmetrien intuitiv nachvollziehen. Startet man mit einer lokalisierten Wellenfunktion, so erzeugt der erste Puls Populationen in allen vier angeregten Zuständen mit Energien  $E_{j,n}$  mit  $j = g, u$  und  $n = 1, 2$ , welche als rosafarbene Kugeln (Koeffizienten



**Abbildung 4.15:** vereinfachtes Pulsschema für den 1. Fall: Ein energetisch breiter erster Puls erzeugt gleichmäßig viel Population in den Zuständen der Energie  $E_{g,1}$  und  $E_{u,1}$ . Der darauffolgende zweite Puls ist zeitlich breiter gewählt und ermöglicht Übergänge  $|u, 1\rangle \leftrightarrow |g, 2\rangle$  und  $|u, 2\rangle \leftrightarrow |g, 1\rangle$ .

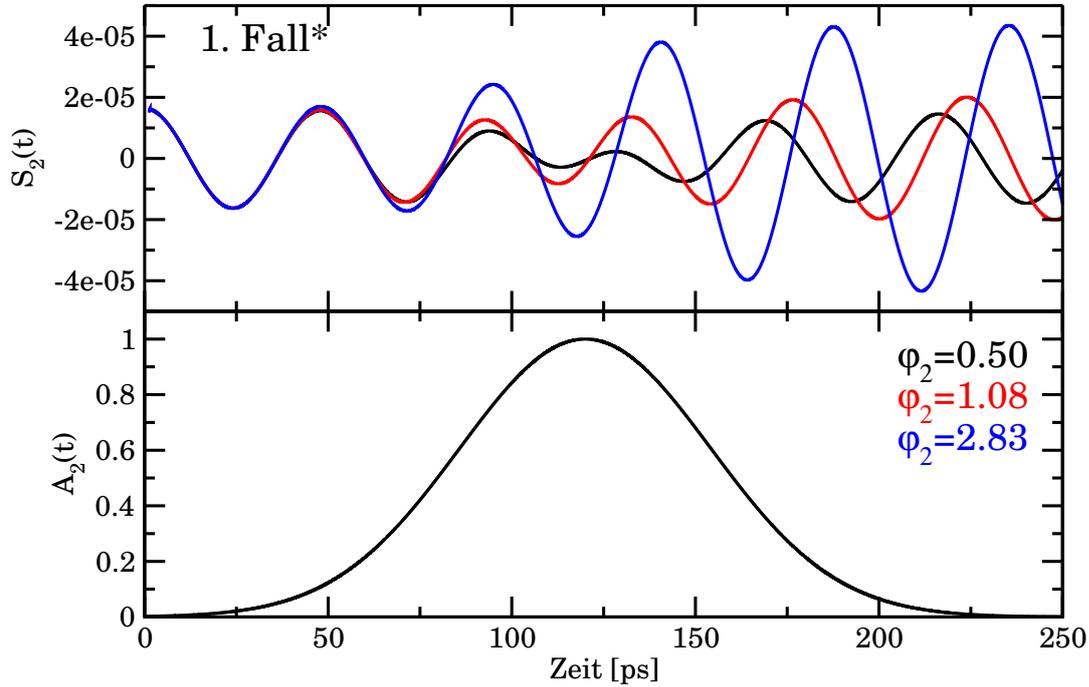
erster Ordnung) dargestellt werden. Der zweite Puls, dessen CEP-Abhängigkeit in  $S_2(t)$  eingeht, erzeugt wiederum in allen vier Zuständen Population (rote Kugeln, Koeffizienten zweiter Ordnung). Betrachtet man nun z.B. nur  $S_2(t)$  und damit das Zustandspaar mit Energien  $E_{g,2}$  und  $E_{u,2}$ , so treten bei der Berechnung der Asymmetrie bildlich gesprochen Terme auf, die durch verschiedene Paarbildungen von Kugeln aus  $E_{g,2}$  mit Kugeln aus  $E_{u,2}$  zustande kommen. Das Paar der beiden rosafarbenen Kugeln ergibt den Koeffizienten  $s_{2a}$  (Produkt aus Koeffizienten erster Ordnung) und das Paar von roten Kugeln ergibt  $s_{2b}$  (Produkt Koeffizienten zweiter Ordnung).  $s_{2c}$  und  $s_{2d}$  resultieren aus einer Kombination einer rosafarbenen mit einer roten Kugel (Produkt aus Koeffizienten erster und zweiter Ordnung). Betrachtet man weiterhin nur die Asymmetrie  $S_2(t)$ , so können Anpassungen an diesem Schema vorgenommen werden, die eine Reduktion von  $s_{2a}$  und eine Erhöhung von  $s_{2d}$  bewirken. Zur besseren Unterscheidung wird dieses modifizierte Schema als 1. Fall\* bezeichnet und ist in Abb. (4.16) skizziert. Aus dieser einfachen Skizze lässt sich ablesen, dass ein höheres Maß an CEP-Abhängigkeit für  $S_2(t)$  vorliegt, da die Größe der Koeffizienten zweiter Ordnung (rote Kugeln) im Vergleich zu den Koeffizienten erster Ordnung (rosafarbene Kugeln) erhöht wurde. Die resultierenden Paare von Kugeln der Farbe [ Rot + Rosa ] =  $s_{2a}(t)$  und [ Rosa + Rosa ] =  $s_{2d}(t)$  sind deshalb von vergleichbarer Größe. Umgesetzt wird dieses Schema durch eine Verschiebung des Mittelpunkts des Frequenzspektrums des ersten Pulses in Richtung der Zustände  $|g, 1\rangle, |u, 1\rangle$ . Dadurch werden Übergänge in  $|g, 2\rangle$  und  $|u, 2\rangle$  weniger wahrscheinlich. Als Photonenenergie wurde  $\omega_1 = (E_{u,1} + E_{g,2})/2$  verwendet. Daraus ergibt sich, dass  $|a_{g,1}|$  und  $|a_{u,1}|$  ungefähr neun Mal so groß, wie  $|a_{g,2}|$  und  $|a_{u,2}|$  sind. Die Intensität des ersten Feldes beträgt weiterhin  $2.75 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  mit FWHM = 84.5 fs. Die zeitliche Breite beträgt 80.6 ps und die Frequenz  $\omega_2 = E_{g,2} - E_{u,1}$ . Als Intensität wurde  $1.26 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$  gewählt. Der in Abb. (4.16) skizzierte Effekt der eingeführten Resonanzbedingung schlägt sich



**Abbildung 4.16:** vereinfachtes Pulsschema für den 1. Fall\*: Ein energetisch breiter erster Puls erzeugt vorwiegend Population in den Zuständen der Energie  $E_{g,1}$  und  $E_{u,1}$ . Der darauffolgende zweite Puls ist zeitlich breit gewählt und ermöglicht nur resonante Übergänge zwischen  $|u, 1\rangle$  und  $|g, 2\rangle$ . Die Populationen in den Zuständen  $|g, 1\rangle$  und  $|u, 1\rangle$  ist ungefähr 99 Mal so hoch wie die in  $|g, 2\rangle$  und  $|u, 2\rangle$ .

mathematisch in einer Minimierung des Koeffizienten  $\tilde{a}_{u,2}$  und damit auch der Terme  $s_{2b}(t)$  und  $s_{2c}(t)$  nieder. Die relative Bedeutung der verbleibenden Terme  $s_{2a}(t)$  (siehe Gl. 4.96)) und  $s_{2d}(t)$  (siehe Gl. (4.99)) hängen also vom Verhältnis  $|\tilde{a}_{g,2}|/|a_{g,2}|$  ab. Da der erste Puls eine starke Ungleichheit zu Gunsten der Populationen  $P_1$  im Vergleich zu  $P_2$  erzeugt, besitzt der Koeffizient 2. Ordnung  $|\tilde{a}_{g,2}|$  eine ähnliche Größenordnung wie der Koeffizient 1. Ordnung  $a_{g,2}$ , was dazu führt, dass das erhaltene Verhältnis nach vollständiger Interaktion des zweiten Pulses ungefähr eins beträgt. Letztendlich wurde durch Änderung des Pulsschemas der relative Beitrag des Terms  $s_{2d}(t)$  in  $S_2(t)$  erhöht, was sich auch in den numerischen Daten, welche in Abb. (4.17) gezeigt sind, widerspiegelt. Die Asymmetrie  $S_2(t)$  (oberer Bereich der Abb.) weist eine moderate Phasenabhängigkeit auf, wobei sich auch die Amplitude deutlich ändert. Im unteren Bereich ist die Einhüllende  $A_2(t)$  des zweiten Pulses dargestellt. Es lässt sich beobachten, dass eine CEP-Abhängigkeit bei kürzeren Zeiten nicht existent ist, welche sich jedoch ab ca. 50 ps langsam aufbaut. Die Amplitudenänderung mit Abhängigkeit von  $\varphi_2$  lässt sich als konstruktive oder destruktive Überlagerung der beiden Terme  $s_{2a}$  und  $s_{2d}$  verstehen. Es sei angemerkt, dass in diesem Schema die CEP-Abhängigkeit der Asymmetrie  $S_1(t)$  minimiert wird, da der phasenabhängige Term aus einer Emission von  $|u, 2\rangle$  resultiert und somit sehr klein ist. Für den 2., 3. und 4. Fall sind die CEP-Abhängigkeiten für  $S_1(t)$  und  $S_2(t)$  jedoch vergleichbar, wie aus der Betrachtung der Gleichungen (4.91)-(4.94) und (4.96)-(4.99) hervorgeht. Über die Wahl der Laserparameter lässt sich die relative Größe der beiden Asymmetrien  $S_1(t)$  und  $S_2(t)$  steuern.

Für den benutzten Parametersatz traten bei der Berechnung der Asymmetrie  $S_1(t)$  numerische Probleme auf. Vermutlich sind diese auf die niedrigen Werte an transferierter Population durch Puls zwei zurückzuführen, weshalb ein anderer Parametersatz mit höherer Feldstärke für Puls zwei verwendet wurde: Intensität des



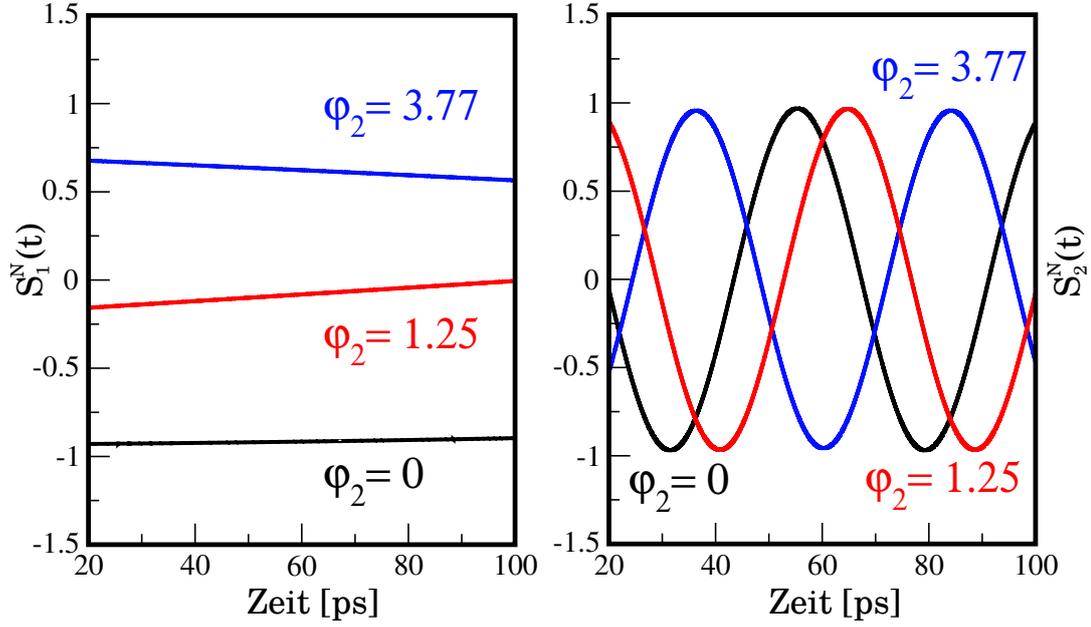
**Abbildung 4.17:** Oberer Bereich: Asymmetrie  $S_2(t)$  für den 1. Fall\*, bei dem der Anfangszustand eine (+)-Linearkombination des geraden und des ungeraden Grundzustandes ist. Zu sehen sind jeweils drei Kurven mit verschiedenen Phasen  $\varphi_2$ . In diesem Schema bevölkert der erste Puls ( $\epsilon_1$ ) im wesentlichen Zustände der Quantenzahl  $n = 1$ . Unterer Bereich: Einhüllende  $A_2(t)$  des zweiten Pulses ( $\epsilon_2$ ). Die Frequenz des zweiten Pulses ist so gewählt, dass nur resonante Übergänge zwischen  $|u, 1\rangle \leftrightarrow |g, 2\rangle$  stattfinden.

ersten Feldes  $3.5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ , FWHM = 84.5 fs, zeitlicher Mittelpunkt der Einhüllenden  $T_1 = 0.2 \text{ ps}$ , Photonenenergie  $\omega_1 = 86.0 \text{ meV}$ . Exemplarisch wird als Anfangsbedingung der 3. Fall mit Startzustand  $|g, 0\rangle$  gewählt. Nach der Wechselwirkung mit dem ersten Puls beträgt die Population in  $|u, 1\rangle$   $5.4 \times 10^{-3} \%$  und in  $|u, 2\rangle$   $5.9 \times 10^{-3} \%$ . Der zweiten Puls besitzt eine zeitliche Breite von 4.03 ps und eine Photonenenergie von 43.2 meV. Als Intensität wurde  $8.8 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  verwendet, womit sich ein Populationstransfer von 5.2 % nach  $|g, 2\rangle$  ausgehend von  $|u, 1\rangle$  und 5.6 % in  $|g, 1\rangle$  ausgehend von  $|u, 2\rangle$  ergibt. Die normierten Asymmetrien  $S_n^N(t)$  sind wie folgt definiert: (für  $n = 1, 2$ )

$$S_n^N(t) = \frac{P_{+,n}(t) - P_{-,n}(t)}{P_{+,n}(t) + P_{-,n}(t)} \quad (4.110)$$

$$(4.111)$$

Die beiden normierten Asymmetrien  $S_1^N(t)$  und  $S_2^N(t)$  sind in Abb. (4.18) für verschiedene Phasen  $\varphi_2$  gezeigt. Als größter Unterschied zwischen den beiden Asym-



**Abbildung 4.18:** 3. Fall: Das linke Bild zeigt den zeitlichen Verlauf der Asymmetrie  $S_1^N(t)$  und das rechte den der Asymmetrie  $S_2^N(t)$  für unterschiedliche Werte der CEP  $\varphi_2$ .

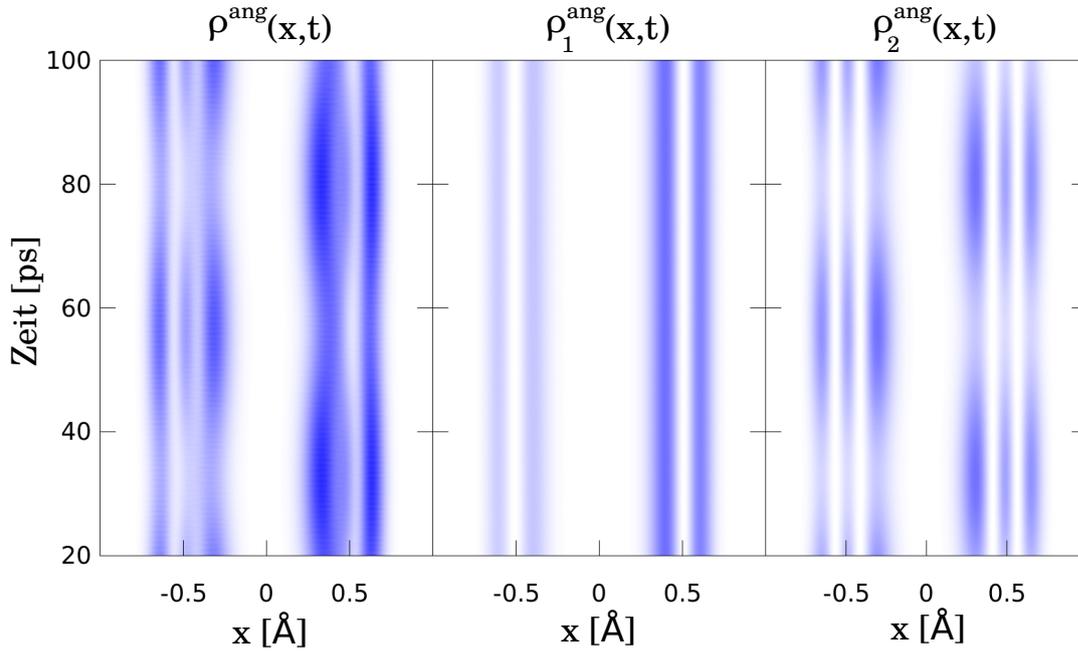
metrien ist die unterschiedliche Oszillationsperiode, welche durch  $\Delta E_n$  bestimmt ist, zu nennen. Für  $S_1^N(t)$  beträgt die Periode  $T_{osc} = 2\pi/\Delta_1 = 3038$  ps, und für  $S_2^N(t)$  47 ps. Für  $S_2^N(t)$  ergibt sich gemäß Gl. (4.99) der CEP-abhängige Term  $s_{2d}$  und für  $S_1^N(t)$  gemäß Gl. (4.94)  $s_{1d}$ , wobei zu beachten ist, dass durch die Normierung die Amplituden beeinflusst werden. Betrachtet man die Gesamtasymmetrie als Summe der beiden Asymmetrien, so ergeben sich zeitliche Oszillationen, die auf trennbaren Zeitskalen stattfinden. Dieselben Oszillationen treten auch in ortsabhängigen Dichten der angeregten Zustände auf. Der Grundzustand wird hierbei herausprojiziert, d.h. es gilt: ("ang" kurz für "angeregt")

$$\rho^{ang}(x, t) = |\Psi^{(2)}(x, t) - \langle g, 0 | \Psi^{(2)}(t) \rangle \Psi_{g,0}(x)|^2. \quad (4.112)$$

Den Asymmetrien  $S_1(t)$  und  $S_2(t)$  entsprechend können Dichten für die Quantenzahlen  $n = 1$  und  $n = 2$  definiert werden:

$$\rho_n^{ang}(x, t) = |\langle g, n | \Psi^{(2)}(x, t) \rangle \Psi_{g,n}(x) + \langle u, n | \Psi^{(2)}(x, t) \rangle \Psi_{u,n}(x)|^2. \quad (4.113)$$

In der numerischen Rechnung wird anstelle der Wellenfunktion 2. Ordnung  $\Psi^{(2)}(x, t)$  die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{total}(x, t)$  verwendet. Die Dichte der angeregten Zustände  $\rho^{ang}(x, t)$  ist zusammen mit  $\rho_1^{ang}(x, t)$  und  $\rho_2^{ang}(x, t)$  in Abb. (4.19) für  $\varphi_2 = 0$  dargestellt. Das Verhalten von  $\rho^{ang}(x, t)$  lässt sich im Wesentlichen als Überlagerung von  $\rho_1^{ang}(x, t)$  und  $\rho_2^{ang}(x, t)$  interpretieren. Innerhalb der gezeigten 100 ps befindet sich  $\rho_1^{ang}(x, t)$  nahezu ausschließlich im rechten Potentialminimum, wohingegen



**Abbildung 4.19:** linkes Bild:  $\rho^{\text{ang}}(x,t)$ , mittleres Bild:  $\rho_1^{\text{ang}}(x,t)$ , rechtes Bild:  $\rho_2^{\text{ang}}(x,t)$  für  $\varphi_2 = 0$ .

$\rho_2^{\text{ang}}(x,t)$  zwischen linkem und rechtem Minimum oszilliert. Es lässt sich feststellen, dass zu keinem Zeitpunkt eine vollständige Lokalisierung vorliegt. Zusätzlich zu den beiden Oszillationsperioden von 3038 ps (assoziiert mit  $\Delta_1$ ) und 47 ps (assoziiert mit  $\Delta_2$ ) liegen für  $\rho^{\text{ang}}(x,t)$  schnelle Oszillationen von unter 100 fs vor, welche aus Termen, die die Energiedifferenzen  $E_{j,2} - E_{j,1}$  für  $j = g, u$  enthalten, resultieren.

## 4.5 Zusammenfassung: CEP-Effekte in Modellsystemen unter Verwendung von schwachen Laserfeldern mit vielen Zyklen

Das entwickelte Doppelpulsschema wurde erfolgreich sowohl im  $D_2^+$ -Modellsystem als auch im Doppelminimumpotential getestet. Die innerhalb störungstheoretischer Betrachtungen abgeleitete Unabhängigkeit sämtlicher Asymmetrien von der CEP-Phase  $\varphi_1$  des ersten Pulses konnte durch numerische Rechnung bestätigt werden. Für das  $D_2^+$ -Modellsystem wurde gezeigt, dass eine von der CEP  $\varphi_2$  abhängige Lokalisierung des Elektrons auf einem der beiden dissoziierenden Kerne existiert. Dabei treten für den zweiten Puls keine Begrenzungen für die Anzahl an Laserzyklen auf. Das Maß an erreichbarer CEP-Abhängigkeit ist jedoch stark vom Überlappungsintegral dissoziierender Kernwellenpakete abhängig, was die Anwendbarkeit des Schemas limitiert.

Im Doppelminimumpotential wurde die CEP-Abhängigkeit der Asymmetrien für verschiedene Startkonfigurationen betrachtet. Für alle untersuchten Startkonfigurationen konnte ein Laserparametersatz gefunden werden, der für zumindest eine der beiden Asymmetrien  $S_1(t)$  bzw.  $S_2(t)$  eine CEP-Abhängigkeit liefert. Im Unterschied zum  $D_2^+$ -System ist aufgrund der aufgehobenen energetischen Entartung die resultierende Lokalisierung im rechten oder linken Potentialminimum zeitabhängig, wobei die Oszillationsperiode vom energetischen Unterschied  $\Delta_1$  bzw.  $\Delta_2$  abhängt. Vollständige Lokalisierung auf eines der beiden Potentialminima existiert nur im Grenzfall  $\Delta_n$  gleich null. Für die hier vorliegenden Fälle  $\Delta_n \neq 0$  bleibt folglich immer ein kleiner Teil an Dichte im jeweils anderen Minimum zurück. Das über zeitabhängige Störungstheorie abgeschätzte Verhalten der Asymmetrien konnte verwendet werden, um unterschiedliche Beiträge zu identifizieren. Für den 1. Fall des lokalisierten Wellenpakets im linken oder rechten Minimum als Startzustand treten vier Terme auf, wovon jeweils zwei CEP-abhängig und zwei CEP-unabhängig sind. Da die unabhängigen Terme im Falle schwacher Felder größer als die abhängigen sind, musste ein modifiziertes Schema verwendet werden, um eine beobachtbare CEP-Abhängigkeit zu erreichen. Die Pulsparameter des ersten Pulses wurden so gewählt, dass ein starkes Populationsungleichgewicht zwischen Zuständen  $n = 1$  und  $n = 2$  herrscht. Die Verwendung eines zeitlich breiten, zweiten Pulses, der nur einen resonanten Übergang ermöglicht, reduziert die Anzahl an relevanten Termen und vereinfacht so das Verhalten der Asymmetrien. Startet man von einem Eigenzustand  $|g, 0\rangle$  oder  $|u, 0\rangle$  so ergibt sich eine starke CEP-Abhängigkeit. Eine Variation von  $\varphi_2$  bewirkt dabei eine Verschiebung der Asymmetrie. Inkohärente Mischungen dieser beiden Zustände im Verhältnis 50 % : 50 % ergeben eine Situation, bei der mit Hilfe der CEP die Amplitude der Asymmetrie  $I_{max}$  alle Werte im Intervall  $[-I_{max}, I_{max}]$  und damit auch den Wert null annehmen kann. Dies bedeutet also, dass mit Hilfe der CEP zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz gewechselt werden kann. Für andere Gewichtungen tritt keine vollständige Auslöschung der Asymmetrie auf. Ähnliches gilt für inkohärente Mischungen aus lokalisierten Zuständen, welche oft als Modell für Razemate verwendet werden. [37–41]. Weicht man hier jedoch vom Verhältnis 50 % : 50 % ab, so heben sich die CEP-unabhängigen Terme nicht mehr heraus und dominieren das zeitabhängige Verhalten der Asymmetrien.

Als Möglichkeit zur Messung der Asymmetrien ergeben sich je nach vorliegendem System verschiedene Möglichkeiten. Im Fall des  $D_2^+$ -Systems ist kanalspezifische ( $n = 1$  oder  $n = 2$ ) Detektion nötig, da die Gesamtasymmetrie  $S_{tot}$  gleich null ist. Im Doppelminimumpotential müssen die auftretenden zeitabhängigen Asymmetrien durch den Detektor aufgelöst werden können. Eine ortsabhängige Beobachtung der zeitabhängigen Dichten mittels Röntgen- oder Elektronenbeugung ist denkbar.<sup>48–50</sup> In beiden Modellsystemen bietet sich zur Detektion die Aufnahme eines Photoelektronen-Spektrums an, wozu ein zeitlich verzögerter, dritter, ionisierender Laser nötig ist. Die beiden Kanäle  $n = 1$  und  $n = 2$  liefern zwei prinzipiell unterscheidbare Peaks. Des Weiteren können Eigenschaften wie Chiralität ausgenutzt werden (falls vorhanden). Ein winkelaufgelöstes Photoelektronen-Spektrum mit

zirkular polarisiertem Licht kann z.B. zur Unterscheidung von R- oder S-Enantiomeren verwendet werden. [51, 52]

## Gekoppelte Kern-Elektron-Dynamik in vier Dimensionen

---

### 5.1 Einleitung

Photochemische Prozesse finden in elektronisch höher angeregten Zuständen statt. In größeren molekularen Systemen existieren viele verschiedene Möglichkeiten Elektronen anzuregen, was dazu führen kann, dass eine Mannigfaltigkeit energetisch nahe beieinanderliegender Zustände vorliegt. Solange diese Zustände nicht aus Symmetriegründen entkoppelt sind, können nicht-adiabatische Kopplungselemente in der Nähe von vermiedenen Kreuzungen oder konischen Durchschneidungen Werte annehmen, die sich deutlich von null unterscheiden und in manchen Fällen sogar singular werden. Die Existenz solcher nicht-adiabatischer Kopplungselemente ist von wesentlicher Bedeutung für die Dynamik des Systems nach der Photoanregung. Viele DNA-Basen verdanken ihre photochemische Stabilität der Existenz von konischen Durchschneidungen in der Nähe der Franck-Condon-Region.<sup>53,54</sup> Die Anregung durch z.B. Sonnenlicht wird mit Hilfe dieser Durchschneidungen effizient wieder in den Grundzustand zurückgeführt, wobei die Anregungsenergie durch Schwingungsrelaxation abgeführt werden kann. Gelingt die schnelle, strahlungsfreie Abregung in den Grundzustand, so bedeutet dies, dass der Anteil an Molekülen, der über inter-system-crossing (ISC) in hoch reaktive Triplett-Zustände übergeht, minimiert wird. Diese Hypothese ist im Einklang mit den experimentell gemessenen kurzen Lebenszeiten für verschiedene DNA-Basen, die im niedrigen ps-Bereich<sup>55</sup> liegen. Solche konischen Durchschneidungen quantenchemisch gut zu beschreiben, ist vor allem für höher dimensionale Systeme eine Herausforderung, da die Verwendung einer Methode, die mehr als eine elektronische Referenz-Konfiguration besitzt, nötig ist. Solche multi-reference-Methoden, wie z.B. CASSCF oder CASPT, sind schwierig zu handhaben, da das Finden eines guten "active space" meist nicht trivial ist.<sup>56</sup> Die Gesamt-Dynamik im angeregten Zustand wird meist wie folgt beschrieben:

- Quantenchemische Berechnungen der adiabatischen Zustände
- Diabatisierung der adiabatischen Zustände
- Kerndynamik auf den gekoppelten, diabatischen Zuständen

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz verwendet, nämlich die explizite numerische Berechnung der gekoppelten Kern-Elektron-Wellenfunktion in einem Modellsystem. Das benutzte System besitzt dabei zwei elektronische und zwei Kern-Freiheitsgrade. Solche Kalkulationen sind numerisch anspruchsvoll, da die Wahl des Zeitschritts  $\Delta t$  von der Elektron-Dynamik bestimmt wird, welche auf der Attosekunden-Zeitskala stattfinden kann. Die Kerndynamik ist der Masse entsprechend deutlich langsamer. Als Alternative zur numerischen Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit Hilfe der Split-Operator-Technik wurde deshalb versucht, die Zeitentwicklung mit Hilfe der MCTDH-Gleichungen zu beschreiben. Die zum Vergleich herangezogenen Berechnungen auf einem Orts-Gitter mit der Split-Operator-Methode wurden von Julian Albert durchgeführt.

## 5.2 Vierdimensionales Modellsystem

Das Modellsystem wurde von Min, Abedi, Kim, und Gross entwickelt.<sup>57</sup> Falls nicht anders angegeben, sind alle verwendeten Größen in atomaren Einheiten definiert. Der auftretende Gesamt-Hamilton-Operator ist:

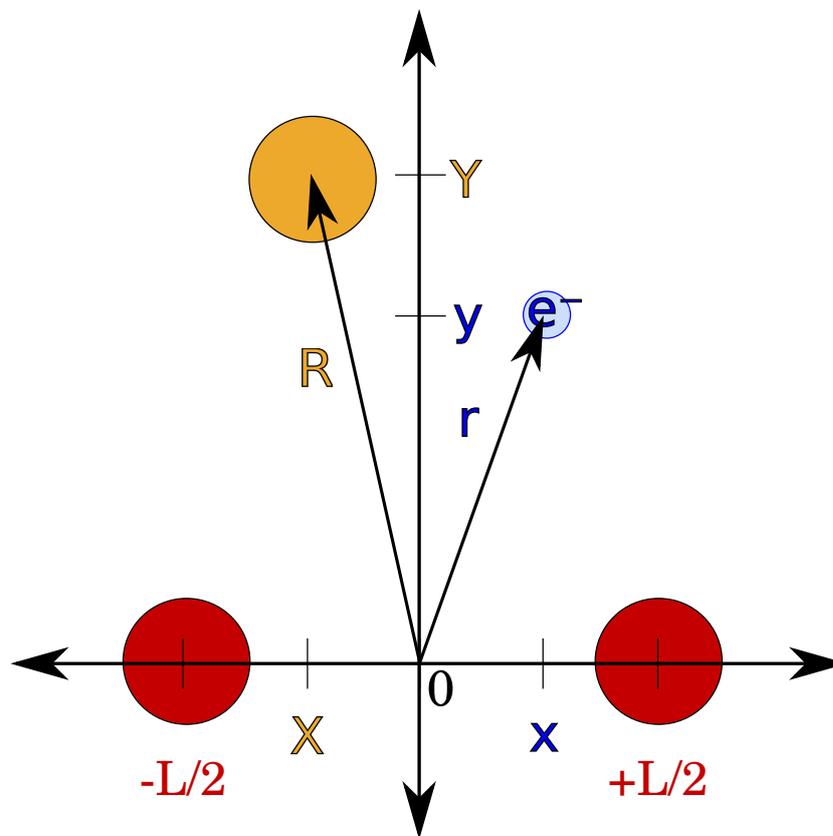
$$\begin{aligned} \hat{H}(r, R) = & -\frac{1}{2M}\nabla_R^2 - \frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{en}(|r - (\frac{L}{2}, 0)|) \\ & + V_{en}(|r - (-\frac{L}{2}, 0)|) + V_{en}(|r - R|) \\ & + V_{nn}(|R - (\frac{L}{2}, 0)|) + V_{nn}(|R - (-\frac{L}{2}, 0)|) \\ & + V_{nn}(|L|) + (R/R_0)^4. \end{aligned} \quad (5.1)$$

$r$  bezeichnet den Koordinatenvektor des Elektrons, das sich in zwei-Dimensionen  $x$ ,  $y$  bewegen kann und  $R$  den Koordinatenvektor des Kerns, der sich in  $X$  und  $Y$  bewegen kann. Auf Vektorpfeile wird jedoch verzichtet. Zusätzlich sind zwei statische Kerne vorhanden, von denen einer auf der Position  $(-\frac{L}{2}, 0$  a.u.) fixiert ist und der andere auf  $(\frac{L}{2}, 0$  a.u.). Der Term  $-\frac{1}{2M}\nabla_R^2$  ist der Operator der kinetischen Energie des Kerns und  $-\frac{1}{2}\nabla_r^2$  der Operator der kinetischen Energie des Elektrons.  $V_{en}$  sind Kern-Elektron-Wechselwirkungsterme und  $V_{nn}$  sind Kern-Kern-Wechselwirkungsterme. Das Modellsystem ist schematisch in Abb. (5.1) gezeigt. Der  $R^4$ -Term in Gl. (5.1) bewirkt eine Begrenzung des Potentials an den Rändern. Dieser macht das System effektiv gebunden. Da drei positive Kernladungen und nur ein Elektron vorhanden sind, führt  $R_0 \rightarrow \infty$  dazu, dass viele Zustände dissoziativen Charakter besitzen. Alle auftretenden  $V_{en}$ - und  $V_{nn}$ -Terme sind abgeschirmte Coulombwechselwirkungen, wobei unterschiedliche Abschirmungsparameter für  $V_{en}$  und  $V_{nn}$  verwendet werden:

$$V_{en}(q) = - \frac{1}{\sqrt{a + q^2}} \quad (5.2)$$

$$V_{nn}(q) = + \frac{1}{\sqrt{b + q^2}} \quad (5.3)$$

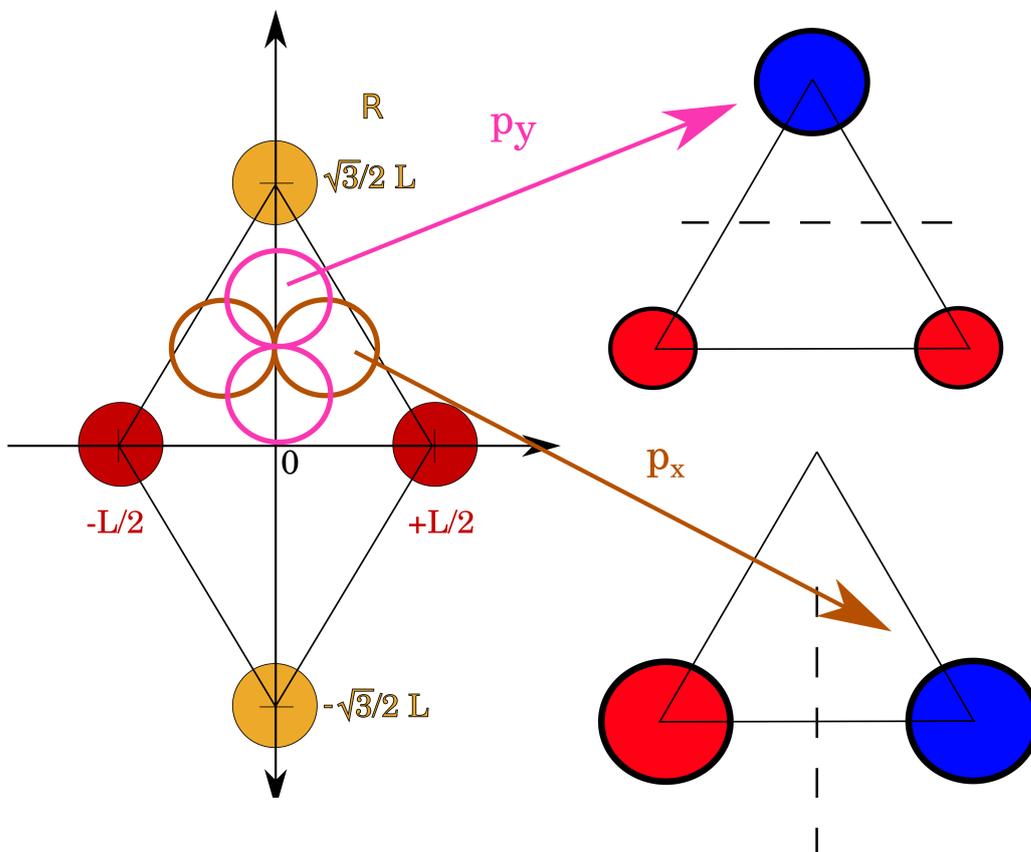
$$(5.4)$$



**Abbildung 5.1:** Zweidimensionales Modellsystem mit einem beweglichen Kern und Elektron, sowie zwei festen Kernen. Einer der festen Kerne ist auf  $(-L/2, 0)$  fixiert und der andere auf  $(L/2, 0)$ .

Es wurden dieselben Parameter wie in Referenz<sup>57</sup> verwendet:  $a = 0.5 [a.u.]^2$ ,  $b = 10.0 [a.u.]^2$ ,  $R_0 = 3.5$  a.u. und  $L = 4\sqrt{3}/5$  a.u.. Ein Wert von  $a$ , bzw.  $b \rightarrow 0$  bedeutet keine Abschirmung und ein größerer Wert eine größere Abschirmung. Kern-Kern-Abstoßungsterme sind also stärker abgeschirmt als Kern-Elektron-Anziehungsterme. Als Masse wurde  $M = m_p = 1836$  a.u. (Masse eines Protons) verwendet, falls nicht anders angegeben. Es existieren zwei Kern-Konfigurationen, die ein gleichseitiges Dreieck bilden und somit der Punktgruppe  $D_{3h}$

angehören. Diese Konfigurationen sind besonders interessant, da der erste angeregte Zustand, der irreduziblen Darstellung  $E$  angehört, d.h. zweifach entartet ist. Bewegt sich der Kern von diesen Punkten  $R_{CI,\pm} = (0 \text{ a.u.}, \pm\sqrt{3}/2 L)$  weg, so wird die  $D_{3h}$ -Symmetrie aufgehoben, was bedeutet, dass dieser Punkt eine konische Durchschneidung darstellt. Entlang der Linie  $X = 0 \text{ a.u.}$  bleibt die Spiegelachse erhalten. Abweichungen von  $X = 0 \text{ a.u.}$  führen zum Wegfall dieser Achse. Mit  $L = 4\sqrt{3}/5 \text{ a.u.}$  ergibt sich  $R_{CI,\pm} = (0 \text{ a.u.}, \pm 1.2 \text{ a.u.})$ . Eine Skizze der beiden  $R_{CI,\pm}$ -Konfigurationen ist in Abb. (5.2) zu sehen.



**Abbildung 5.2:** Kernkonfigurationen  $R_{CI,\pm} = (0 \text{ a.u.}, \pm\sqrt{3}/2 L)$  bilden gleichseitige Dreiecke  $\rightarrow D_{3h}$ -Symmetrie. Rechts sind die beiden entarteten elektronischen Zustände für  $R_{CI,+}$  in einer s-Orbital-Basis (ein s-Orbital pro Kern) skizziert. Der  $p_x$ -artige Zustand besitzt einen Knoten an der Stelle  $x = (0 \text{ a.u.}, 0 \text{ a.u.})$  und der  $p_y$ -artige Zustand einen an der Stelle  $x = (0 \text{ a.u.}, \sqrt{3}/4 L)$ .

Der elektronische Hamilton-Operator  $\hat{H}_{el}(r; R)$  lautet:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el}(r; R) = & -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{en}(|r - (\frac{L}{2}, 0)|) \\ & + V_{en}(|r - (-\frac{L}{2}, 0)|) + V_{en}(|r - R|) \\ & + V_{mn}(|R - (\frac{L}{2}, 0)|) + V_{mn}(|R - (-\frac{L}{2}, 0)|) \\ & + V_{mn}(|L|) + (R/R_0)^4\end{aligned}\quad (5.5)$$

Die Bestimmung der adiabatischen Eigenfunktionen der elektronischen Schrödinger Gleichung wurde durch imaginäre Propagation mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}(r; R)$  aus Gl. (5.5) auf einem Orts-Gitter mit der Split-Operator-Technik durchgeführt. Der Grundzustand mit dem Potential  $V_0(R)$  entspricht im Wesentlichen dem eines zweidimensionalen harmonischen Oszillators mit  $X_0 = 0$  a.u.,  $Y_0 = 0$  a.u.. Da er energetisch wesentlich tiefer liegt als die Potentiale  $V_1(R)$  und  $V_2(R)$ , die zu den angeregten Zuständen  $\Psi_{adia,1}^{Split}(r; R)$  und  $\Psi_{adia,2}^{Split}(r; R)$  gehören, wird  $V_0(R)$  im Weiteren nicht näher untersucht. Die Potentiale  $V_1(R)$  und  $V_2(R)$  sind in Abb. (5.3) dargestellt. Der erwartete Entartungspunkt  $R_{CI,\pm}$  hat die numerisch ermittelte Energie von -0.283 a.u.. Die Eigenfunktionen  $\Psi_{adia,1}^{Split}(r; R)$  und  $\Psi_{adia,2}^{Split}(r; R)$  wechseln abhängig von der jeweiligen Kernposition  $R$  ihre Ausrichtung. Eine klare Zuordnung im Sinne eines  $p_x$ - oder  $p_y$ -Charakters ist damit nur entlang  $X = 0$  a.u. oder  $Y = 0$  a.u. möglich. Als übersichtliche Darstellung dieses Zusammenhangs wurde das Vektorfeld  $F_n(R)$  gemäß

$$F_n(R) = \int r \Psi_{adia,n}^{Split}(r; R) dr, \quad (5.6)$$

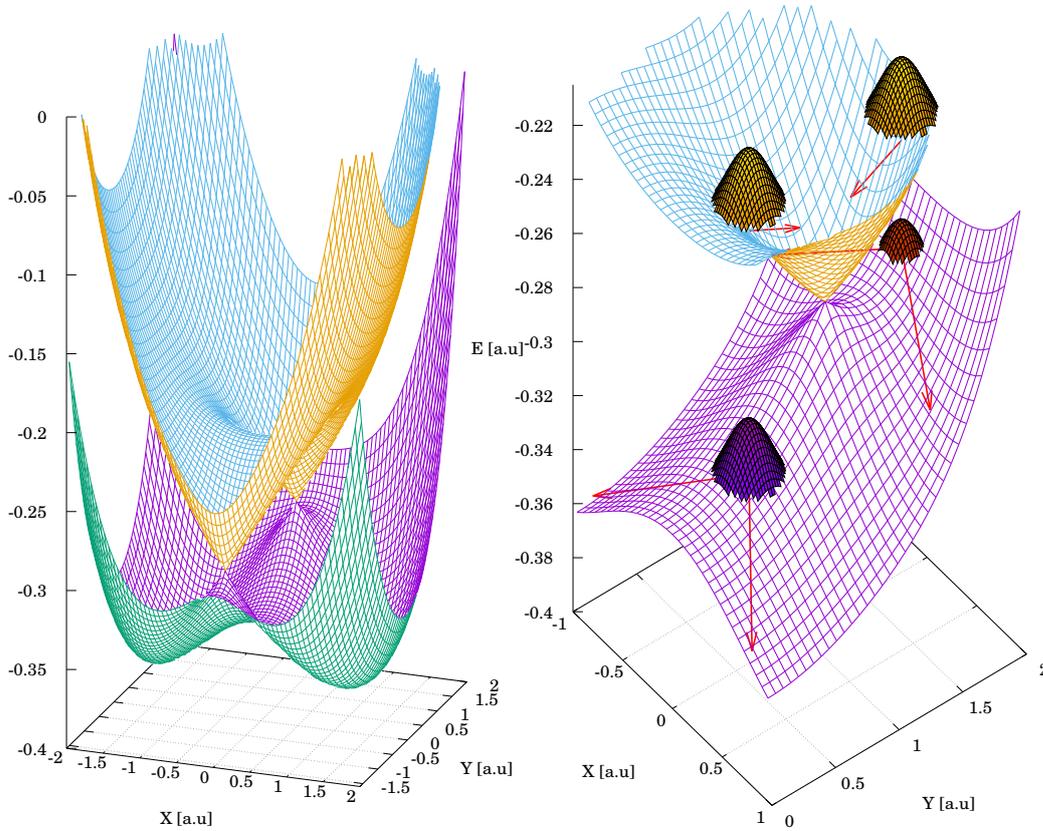
berechnet.  $F_1(R)$  und  $F_2(R)$  sind in Abb. (5.4) gezeigt. Der rote Kasten markiert die Unregelmäßigkeit in beiden Vektorfeldern. Die Vektorfelder  $F_n(R)$  werden an späterer Stelle zur Analyse der Elektron-Dichte verwendet.

Wie schon in Ref.<sup>57</sup> gezeigt, ist die Existenz dieser Sprungstellen auf die parametrisch gewählte, (adiabatische) Basis  $\Psi_{adia,n}^{Split}(r; R)$  zurückzuführen. Unseparierte Wellenfunktionen  $\Psi(r, R)$ , die keine parametrische Abhängigkeit von  $R$  aufweisen, sondern die  $r$ - und  $R$ -Abhängigkeit gleichermaßen enthalten, besitzen solche Sprungstellen nicht. Dasselbe gilt für exakt faktorisierte Ansätze  $\Psi_{ele}(r)\Psi_{nuc}(R)$ , siehe Referenz.<sup>57</sup>

Die Fragestellung ist nun, wie die gekoppelte Kern-Elektronen-Dynamik der unseparierten Wellenfunktion  $\Psi(r, R)$  durch die Existenz der zwei konischen Durchschneidungen beeinflusst wird.

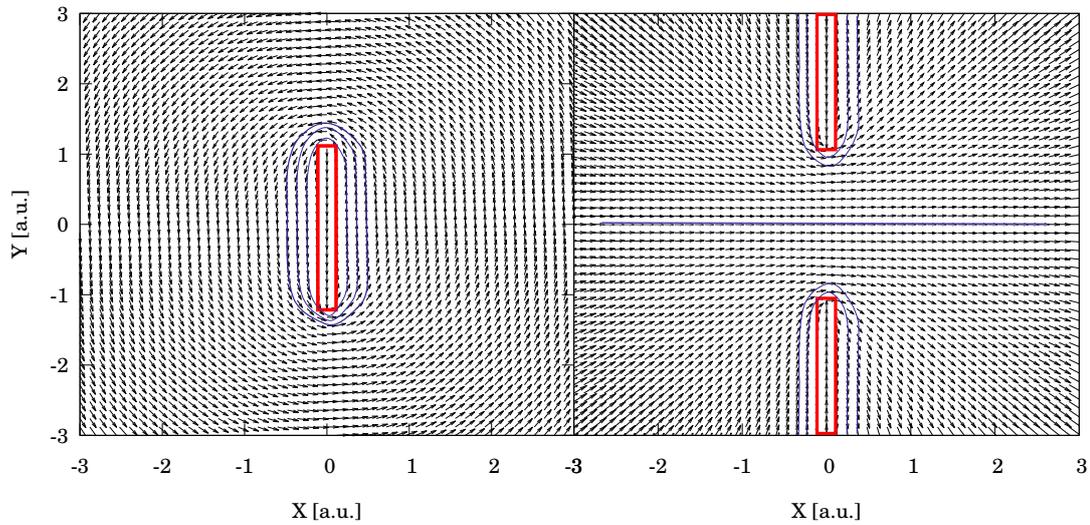
### 5.2.1 Berechnungsablauf und Parameterwahl

Da die Beschreibung eines vierdimensionalen Kern-Elektron-Systems eine hohe zeitliche und räumliche Auflösung erfordert, ist die Propagation auf einem Orts-



**Abbildung 5.3:** Links: Potentiale  $V_1(R)$  und  $V_2(R)$  in der Nähe der beiden konischen Durchschneidungen  $R_{CI,\pm}$ . Rechts: Vergrößerte Darstellung in der Nähe von  $R_{CI,+}$  zusammen mit vier Startkernwellenfunktionen  $\chi(R)$ .

grid mit Hilfe der Split-Operator-Technik sehr zeitaufwendig (wenngleich machbar). Deshalb wurde der MCTDH-Ansatz zur Propagation verwendet. Die numerischen Rechnungen wurden mit dem Heidelberger-MCTDH-Programmpaket Version 84.11 durchgeführt. Der MCTDH-Ansatz ist zwar für Coulomb-Potentiale nicht direkt anwendbar, aber mit Hilfe des Potfit-Algorithmus<sup>21</sup> konnte eine Entwicklung des Hamiltonoperators aus Gl. (5.1) in die MCTDH-Basis durchgeführt werden. Das so approximierte Potential wurde anschließend genutzt, um Startwellenfunktionen zu erzeugen, die denen einer adiabatischen Basis sehr nahekommen. Dieses Verfahren wurde deshalb gewählt, da das direkte Einlesen einer z.B. mit Hilfe der Split-Operator-Technik berechneten, parametrischen adiabatischen Basis  $\Psi_{\text{adia},n}^{\text{Split}}(r; R)$  nicht möglich ist, da nur Funktionen eingelesen werden können, die die MCTDH-Form erfüllen. Deshalb wird zur Berechnung einer Startwellenfunktion das volle vierdimensionale Potential, das auch bei der anschließenden



**Abbildung 5.4:** Vektorfeld  $F_2(R)$  links und  $F_1(R)$  rechts. Die entlang der Linie  $X = 0$  a.u. auftretenden Sprungstellen sind durch einen roten Kasten hervorgehoben.

Propagation verwendet wird, eingesetzt, da so gewährleistet ist, dass dieselbe DVR- und SPF-Basis benutzt wird. Es wird also eine elektronische Eigenfunktion  $\Psi_n^{\text{MCTDH}}(r, R)$  in der Nähe einer vorgegebenen Kernwellenfunktion  $\chi(R)$  gesucht. Die Quantenzahl  $n = 0$  bezeichnet den quasi-harmonischen Grundzustand (deshalb nicht gezeigt),  $n = 1$ , den ersten angeregten Zustand und  $n = 2$ , den zweiten angeregten Zustand. Es wurde folgendes Vorgehen gewählt:

1. Fitten des analytisch berechneten Potentials mit Hilfe des Potfit-Algorithmus
2. Imaginäre Propagation zur Bestimmung einer Eigenfunktion  $\Psi_n^{\text{MCTDH}}(r, R)$  in der Nähe der Startwellenfunktion  $\chi(R)$
3. Einlesen der berechneten Eigenfunktion  $\Psi_n^{\text{MCTDH}}(r, R)$ , Projektion auf die Kernwellenfunktion  $\chi(R)$  mit anschließender Normierung
4. Propagation der Gesamtwellenfunktion bis zum Endzeitpunkt  $t_{\text{end}}$
5. Analyse mittels Ausschreiben der MCTDH-Wellenfunktion  $\Psi_n^{\text{MCTDH}}(r, R, t)$  auf das Ortsgrid (zu bestimmten Zeiten) und Berechnung der Projektionen auf die adiabatischen Eigenfunktionen  $\Psi_{\text{adia},1}^{\text{Split}}(r; R)$  und  $\Psi_{\text{adia},2}^{\text{Split}}(r; R)$

Im 2. Schritt wurde die "improved relaxation" Methode verwendet, welche die Optimierung der SPF durch Propagation in imaginärer Zeit (Runge-Kutta 8. Ordnung) und die Optimierung des A-Vektors durch Diagonalisierung (Davidson-Diagonalisierung) erzielt. Die Kern-Freiheitsgrade wurden dabei mit dem Freeze-Befehl eingefroren. Um die erhaltenen Funktionen einer einzelnen, adiabatischen Eigenfunktion möglichst stark anzunähern, wurde zusätzlich eine Masse von  $1000 m_p$

verwendet. Im build-Konstrukt, das die Startwellenfunktionen definiert, wurden für alle Freiheitsgrade Gaußfunktionen verwendet. Für die elektronischen Freiheitsgrade wurde mit dem "pop = 1" Schlüsselwort eine knotenfreie Gaußfunktion erzeugt und mit "pop = 2" eine Gaußfunktion mit einem Knoten. Das verwendete Schlüsselwort zur Durchführung der Relaxation ist "lock", was bedeutet, dass der Eigenvektor gesucht wird, der die größte Überlappung mit der Startwellenfunktion besitzt. Diese Nebenbedingung ist hier von besonderer Bedeutung, da ohne sie in der Nähe der konischen Durchschneidungen immer der energetisch niedrigere Zustand erreicht wird. Es wurden folgende Gridparameter für alle folgenden Berechnungen gewählt:

**Tabelle 5.5:** Gridparameter für  $r$  und  $R$ .

Freiheitsgrad	SPF-Anzahl	Gridanzahl	Start [a.u.]	Ende [a.u.]
$x, y$	8	81	-12	+12
$X, Y$	8	101	-3	+3

Die verwendeten Basisfunktionen sind ebene Wellen, auch FFT-Basis (fast fourier transform) genannt. MCTDH-Rechnungen mit anderen Basisfunktionen, wie z.B. den Hermite-Polynomen, ergaben starke Abweichungen im Vergleich zu Berechnungen, die mit Hilfe der Split-Operator-Technik durchgeführt wurden. Die Propagation wurde mit folgenden Integrator-Parametern durchgeführt:

- $CMF/var = 0.1$  a.u.,  $1.0 \times 10^{-6}$  a.u.  
CMF bedeutet "constant mean field", /var zeigt an, dass ein variabler Zeitschritt verwendet wird. 0.1 a.u. ist das Zeitintervall des ersten Zeitschritts und  $1.0 \times 10^{-6}$  a.u. gibt die Genauigkeit an (Abbruchbedingung).
- $BS/spf = 10$ ,  $1.0 \times 10^{-8}$  a.u.,  $1.0 \times 10^{-4}$  a.u.  
BS ist die Abkürzung für den Bulirsch-Stoer-Algorithmus, /spf bedeutet, dass dieser Algorithmus zur Propagation der SPF verwendet wird. 10, ist die maximale Ordnung, wobei die Integrationsordnung dynamisch angepasst wird,  $1.0 \times 10^{-8}$  a.u. gibt die Genauigkeit an und  $1.0 \times 10^{-4}$  a.u. ist wiederum das Zeitintervall des ersten Zeitschritts.
- $SIL/A = 20$ ,  $1.0 \times 10^{-8}$  a.u.  
SIL steht kurz für "short iterative Lanczos", /A heißt, dass dieser Algorithmus zur Propagation des A-Vektors verwendet wird. 20 ist die maximale Ordnung, wobei die Integrationsordnung ebenfalls dynamisch angepasst wird und  $1.0 \times 10^{-8}$  a.u. bestimmt die Genauigkeit

Details zur Implementierung und Fehlerabschätzung finden sich in Referenz Beck und Meyer [58]. Die verwendeten Parameter besitzen im Vergleich zu den Standard-Einstellungen des MCTDH-Pakets erhöhte Genauigkeit, welche nötig ist, da Elektronen sich im as-Bereich bewegen können und die Freiheitsgrade des betrachteten Systems hoch korreliert sind. Auch sind 8 SPF pro Freiheitsgrad mehr als die normalerweise verwendete Anzahl (3-5). Eine Reduktion der Anzahl an SPF ist jedoch nicht empfehlenswert, da das niedrigste Gewicht der SPF am Ende der Rechnungen im Bereich von  $10^{-3}$  liegt.

## 5.2.2 Numerische Ergebnisse

Die Projektion auf eine Gaußfunktion  $\chi(R)$  gibt die Position des Kernwellenpakets auf der adiabatischen Potentialfläche vor. Dieses Vorgehen ist dem der Definition einer Startwellenfunktion  $\Psi(r, R, t = 0)$  als Produkt  $\chi(R)\Psi_{\text{adia},n}^{\text{Split}}(r; R)$  sehr ähnlich. Die eingelesene Funktion  $\Psi^{\text{MCTDH}}(r, R)$  ist allerdings eine Lösung der Gesamtschrödinger-Gleichung in der Nähe von  $R$  und nicht der elektronischen Schrödinger-Gleichung, was dazu führt, dass  $\Psi^{\text{MCTDH}}(r, R)$  in der Nähe der CI sowohl Anteile  $\Psi_{\text{adia},1}^{\text{Split}}(r; R)$  als auch  $\Psi_{\text{adia},2}^{\text{Split}}(r; R)$  besitzt.  $\chi(R)$  ist in  $X$  und  $Y$  definiert als:

$$\chi(X, Y) = N e^{-\beta(X-X_0)^2} e^{-\beta(Y-Y_0)^2} \quad (5.7)$$

Die Normierungskonstante  $N$  ist dabei nicht von Bedeutung, da die Gesamtwellenfunktion nach der Projektion normiert wird.  $\beta$  bestimmt die Breite der Gaußfunktion und wurde gleich 9.0 gesetzt (Einheit  $1/[\text{a.u.}]^2$ ). Es wurden sechs Berechnungen für jeweils 10 fs durchgeführt für verschiedene Werte von  $X_0$ ,  $Y_0$  und  $n$ .

**Tabelle 5.6:** Parameter der Startwellenfunktionen.

Rechnung	$X_0$ [ a.u. ]	$Y_0$ [ a.u. ]	$n$	Energie [ a.u. ]
#1	0.0	1.8	2	-0.190
#2	0.0	0.6	1	-0.318
#3	0.0	1.8	1	-0.268
#4	0.5	1.5	1	-0.293
#5	0.0	2.1	1	-0.225
#6	0.0	0.6	2	-0.236

Die Startkernwellenfunktionen  $\chi(R)$  von Rechnung #1, #2, #3 und #6 sind auf der rechten Seite von Abb. (5.3) eingezeichnet. Die Kerndichte  $\rho_n(R, t)$  und die Elek-

trondichte  $\rho_e(r, t)$  sind definiert als:

$$\rho^e(r, t) = \int |\Psi(r, R, t)|^2 dR \quad (5.8)$$

$$\rho^n(R, t) = \int |\Psi(r, R, t)|^2 dr \quad (5.9)$$

Die Dichten  $\rho^n(R, t)$  und  $\rho^e(r, t)$  der Rechnung #1 sind in Abb. (5.8) bis (5.10) abgebildet. Die Darstellung der Gesamtwellenfunktion in der Basis der beiden adiabatischen Wellenfunktionen  $\Psi_{\text{adia},1}(r; R)$  und  $\Psi_{\text{adia},2}(r; R)$  ist:

$$\Psi(r, R, t) = c_1(R, t)\Psi_{\text{adia},1}^{\text{Split}}(r; R) + c_2(R, t)\Psi_{\text{adia},2}^{\text{Split}}(r; R). \quad (5.10)$$

Die Koeffizienten der adiabatischen Entwicklung für  $n = 1$  und  $n = 2$  errechnen sich durch Projektion

$$c_1(R, t) = \langle \Psi_{\text{adia},1}^{\text{Split}}(r; R) | \Psi(r, R, t) \rangle_r, \quad (5.11)$$

$$c_2(R, t) = \langle \Psi_{\text{adia},2}^{\text{Split}}(r; R) | \Psi(r, R, t) \rangle_r, \quad (5.12)$$

woraus sich direkt die adiabatischen Kerndichten

$$\rho_1^n(R, t) = |c_1(R, t)|^2, \quad (5.13)$$

$$\rho_2^n(R, t) = |c_2(R, t)|^2 \quad (5.14)$$

und die Populationen

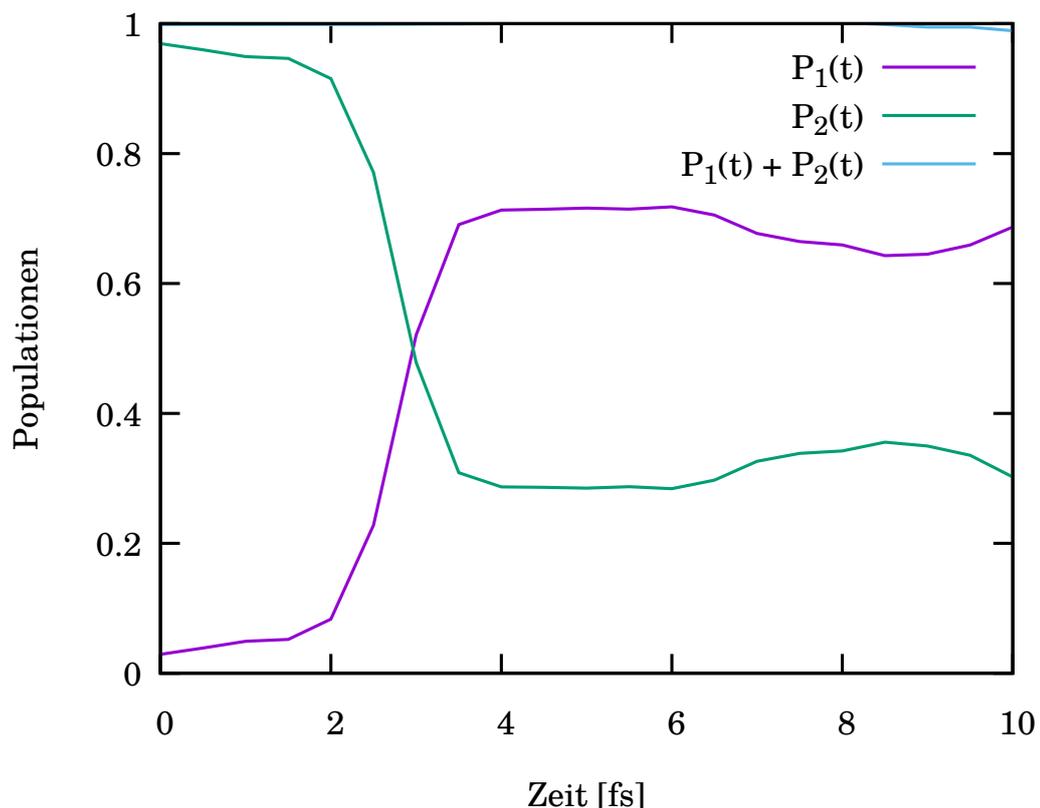
$$P_1(t) = \int dR \rho_1^n(R, t), \quad (5.15)$$

$$P_2(t) = \int dR \rho_2^n(R, t) \quad (5.16)$$

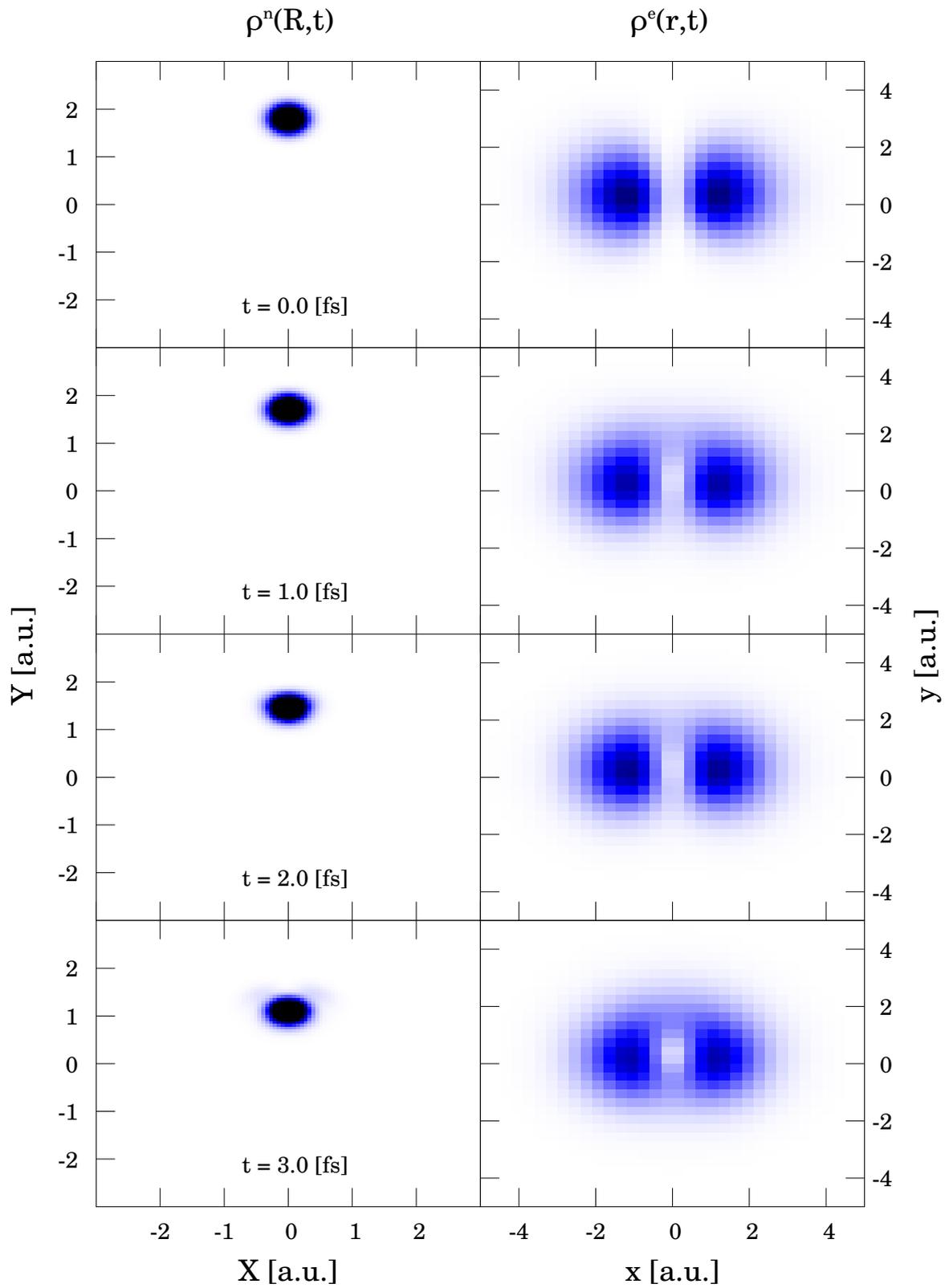
ergeben.

**Rechnung #1,  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 2$ , Energie =  $-0.190$  a.u.**

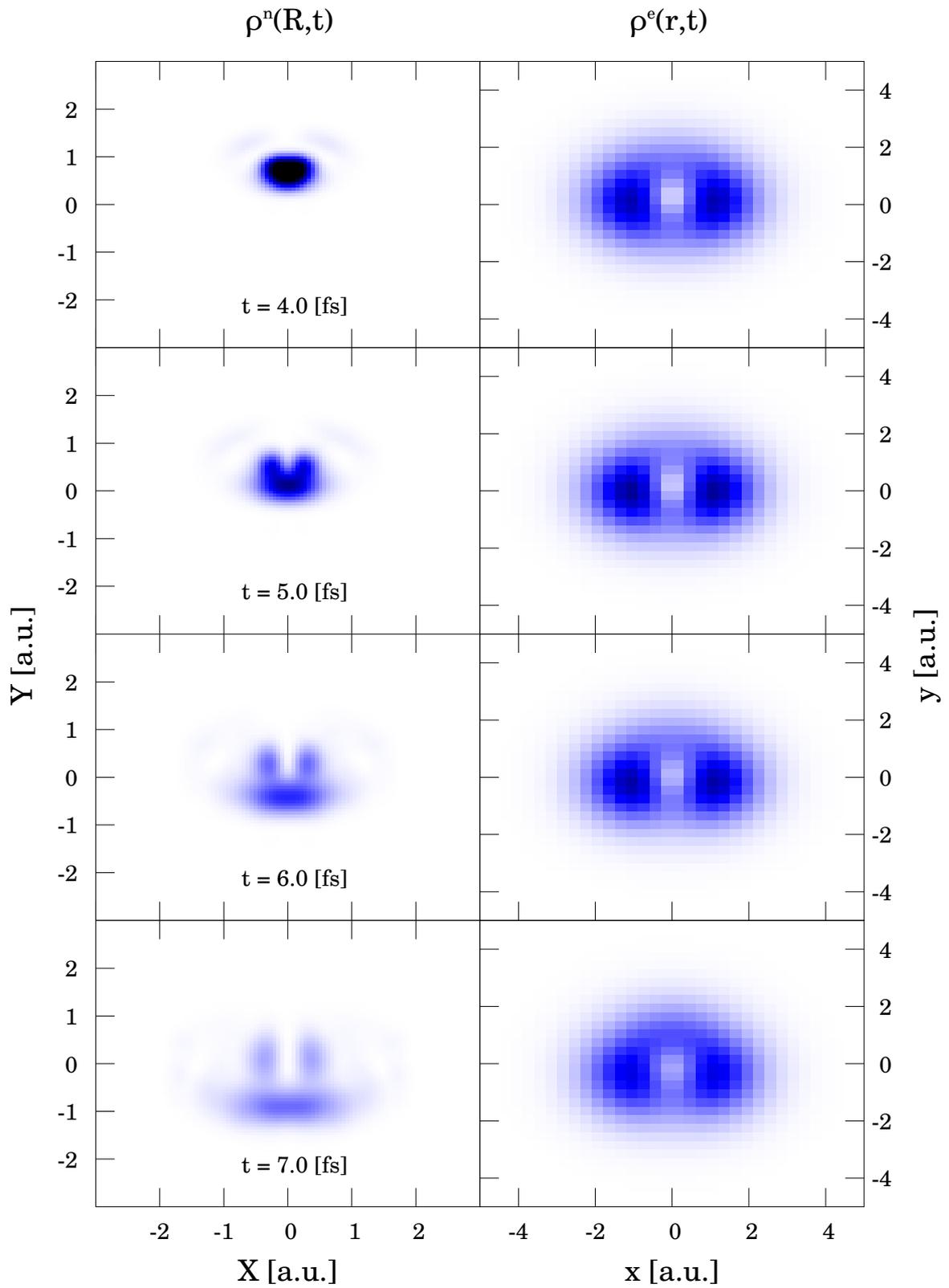
Abb. (5.7) enthält die Populationen  $P_1(t)$ ,  $P_2(t)$  und deren Summe  $P_1(t) + P_2(t)$ . Wie schon angesprochen ist die Population  $P_1(t)$  nicht exakt 1 bei  $t = 0$  fs, aber sie liegt im Bereich von ca. 0.95, was zeigt, dass anfänglich nahezu ausschließlich der adiabatische Zustand mit  $n = 2$  bevölkert ist. Zwischen 2 fs und 4 fs findet ein Transfer von  $P_2(t)$  auf  $P_1(t)$  statt, wobei sich ein Verhältnis  $P_1(t) : P_2(t)$  von grob 71% zu 29 % ergibt. Ab ca. 6 fs findet ein leichter Rücktransfer statt. Betrachtet man die Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  und die Elektrondichte  $\rho^e(r, t)$  im Bereich von 0 fs bis 3 fs, gezeigt in Abb. (5.8), so ist in diesen 3 fs wenig Änderung beobachtbar. Die Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  bewegt sich im Wesentlichen von  $Y = 1.8$  a.u. senkrecht nach unten, während die Elektrondichte  $\rho^e(r, t)$  konstant bleibt. Erst ab 5 fs, wie in Abb. (5.8) zu sehen ist, zeigt die Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  eine Abweichung von  $X = 0$  a.u. und spaltet sich in einen schnelleren und einen langsameren Teil auf. Zur Interpretation dieser Tatsache lassen sich die adiabatischen Kerndichten  $\rho_1^n(R, t)$  und  $\rho_2^n(R, t)$  zu Rate ziehen, welche in Abb. (5.11) bis (5.13) zusammen mit der Gesamt-Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  gezeigt sind.



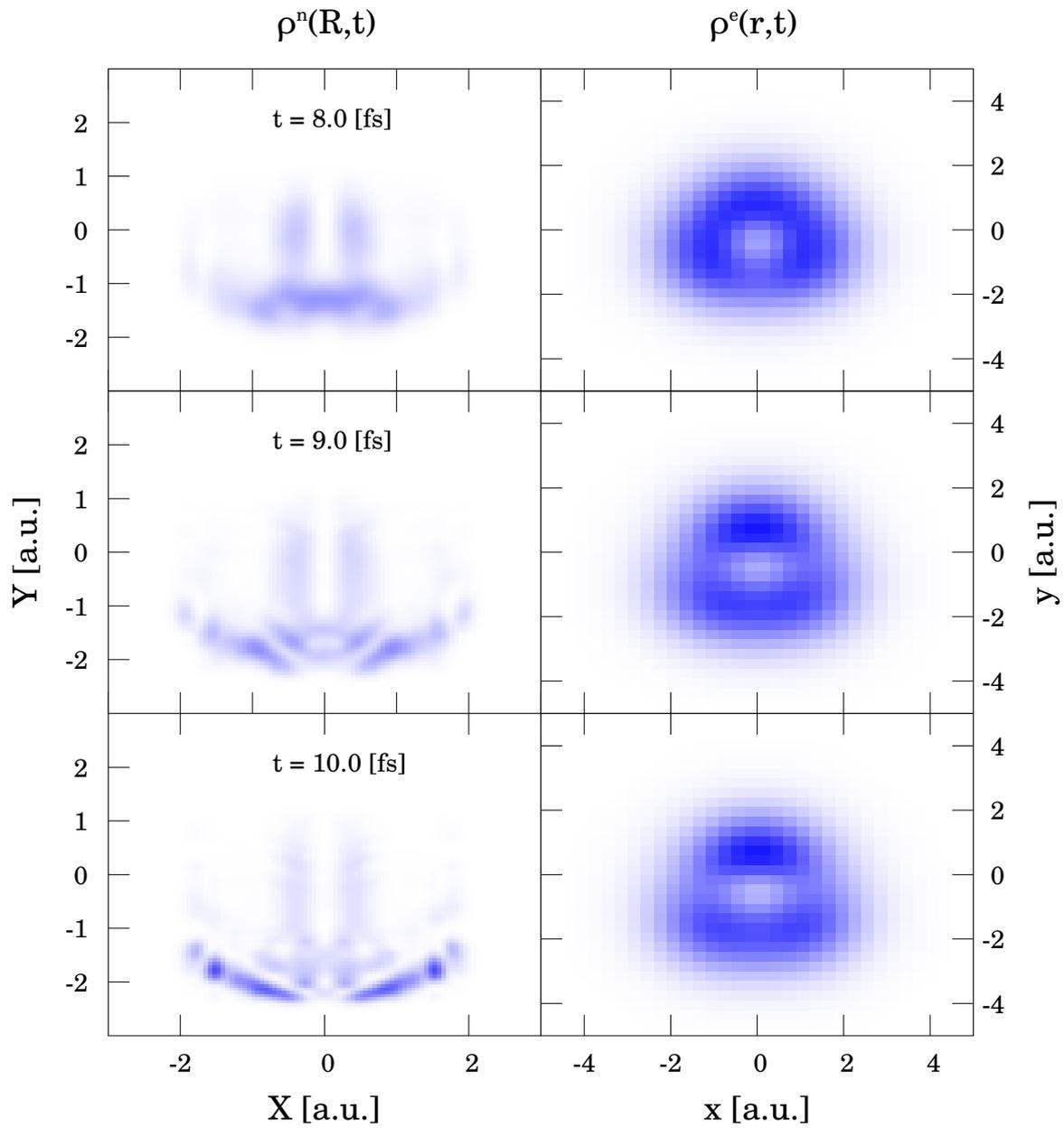
**Abbildung 5.7:** Rechnung #1 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 2$ . Populationen  $P_1(t)$  und  $P_2(t)$  und ihre Summe  $P_1(t) + P_2(t)$ .



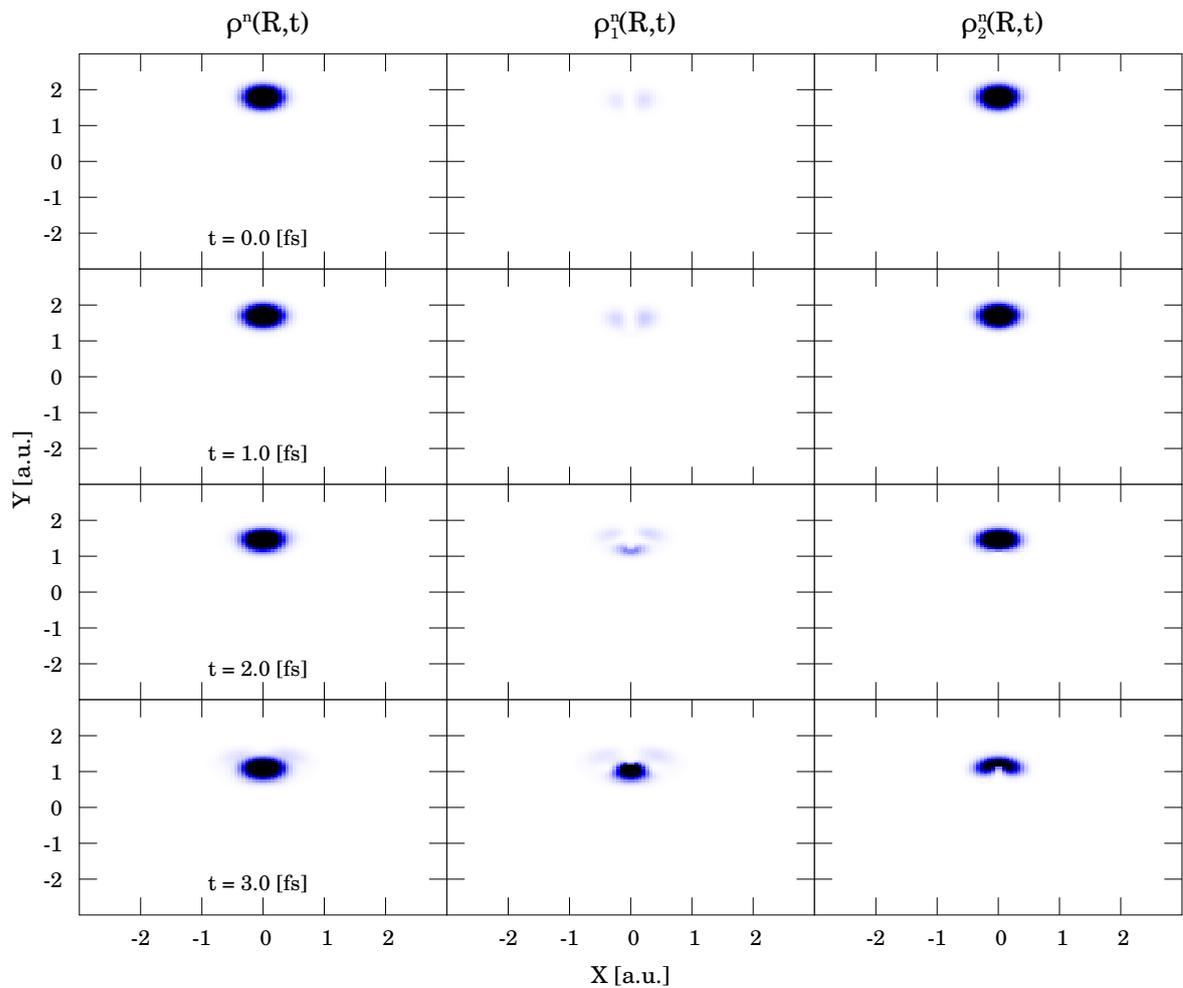
**Abbildung 5.8:** Rechnung #1 mit  $X_0 = 0.0$ ,  $Y_0 = 1.8$ ,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 0 fs bis 3 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(r,t)$  von 0 fs bis 3 fs.



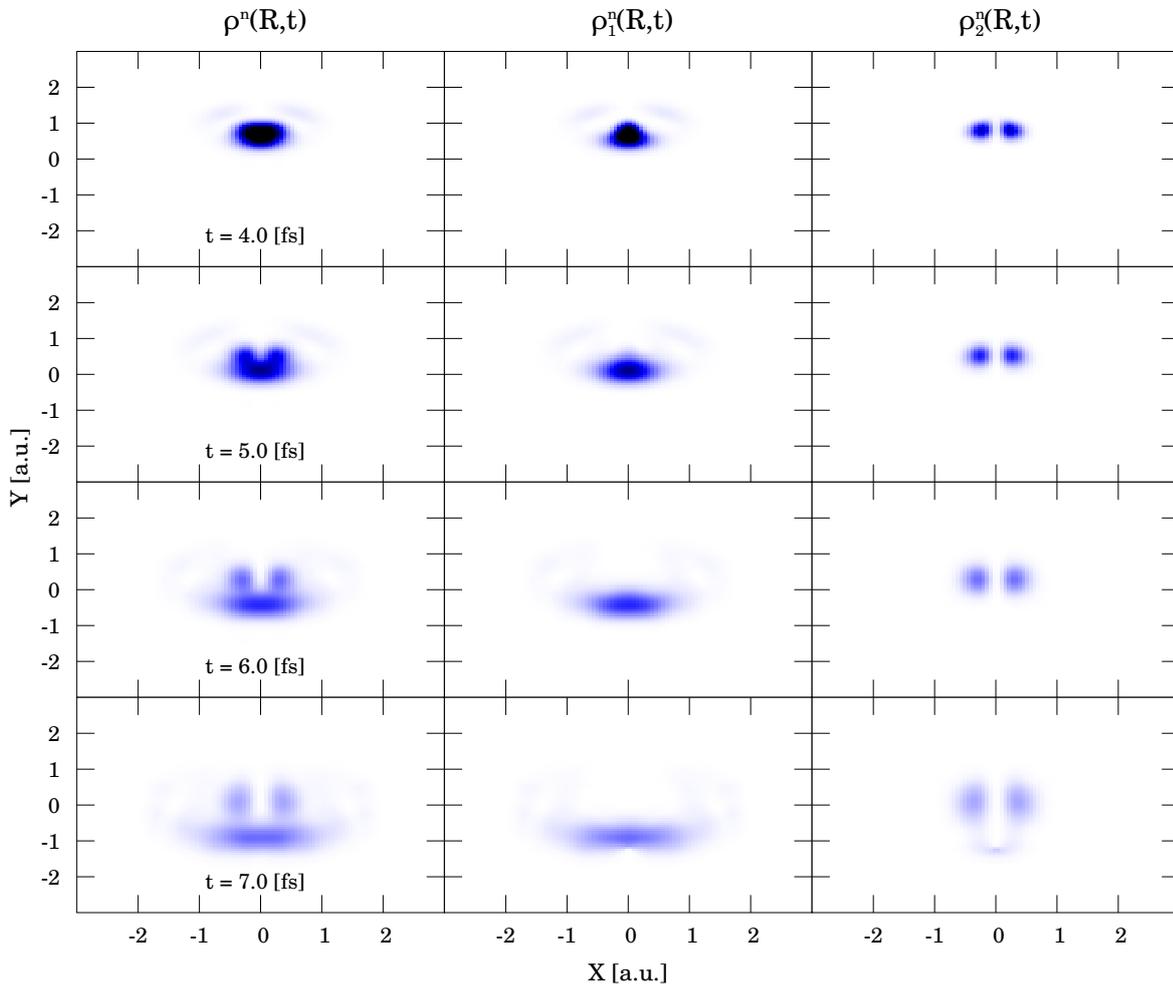
**Abbildung 5.9:** Rechnung #1 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(\mathbf{R}, t)$  von 4 fs bis 7 fs.  
 Rechte Seite: Elektrondichte  $\rho^e(\mathbf{r}, t)$  von 4 fs bis 7 fs.



**Abbildung 5.10:** Rechnung #1 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 8 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(r,t)$  von 8 fs bis 10 fs.

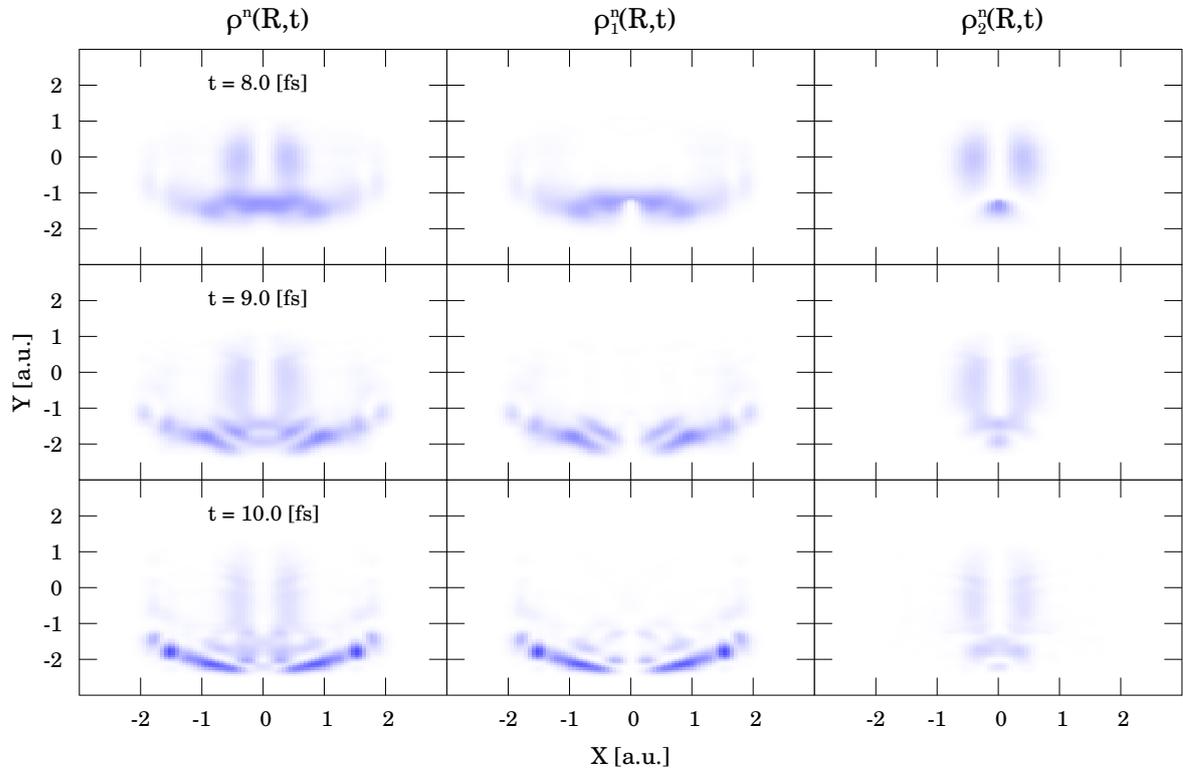


**Abbildung 5.11:** Rechnung #1 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 0 fs bis 3 fs.  
 Mittlere Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_1^n(R,t)$  von 0 fs bis 3 fs.  
 Rechte Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_2^n(R,t)$  von 0 fs bis 3 fs.



**Abbildung 5.12:** Rechnung #1 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  von 4 fs bis 7 fs.  
 Mittlere Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_1^n(R, t)$  von 4 fs bis 7 fs.  
 Rechte Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_2^n(R, t)$  von 4 fs bis 7 fs.

Aus Abb. (5.12) geht hervor, dass der schnellere Anteil auf der unteren adiabatischen Potentialfläche liegt ( $\rho_1^n(R, t)$ ) und der langsamere Teil ( $\rho_2^n(R, t)$ ), der zwei symmetrische Teile um  $X = 0$  a.u. besitzt, auf der oberen Potentialfläche. Trotz dieser Aufspaltung zeigt die Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  erst ab 8 fs, wie aus Abb. (5.17) zu entnehmen ist, merkliche Abweichungen vom  $p_x$ -artigen Charakter. Die Änderungen in  $\rho^e(r, t)$  sind allerdings weniger auf das erneute Passieren einer CI bei  $X = 0$  a.u.,  $Y = -1.2$  a.u. zurückzuführen, sondern eher auf die Verbreiterungen der Anteile in  $\rho_1^n(R, t)$ .

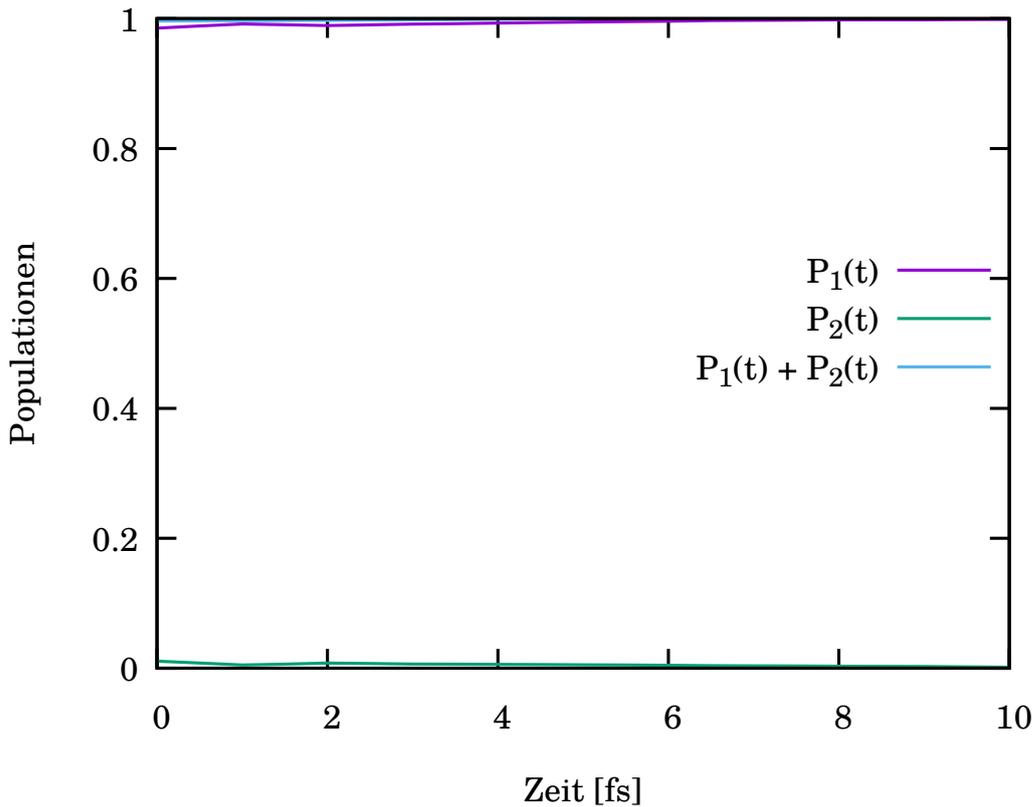


**Abbildung 5.13:** Rechnung #1 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 8 fs bis 10 fs  
 Mittlere Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_1^n(R,t)$  von 8 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_2^n(R,t)$  von 8 fs bis 10 fs.

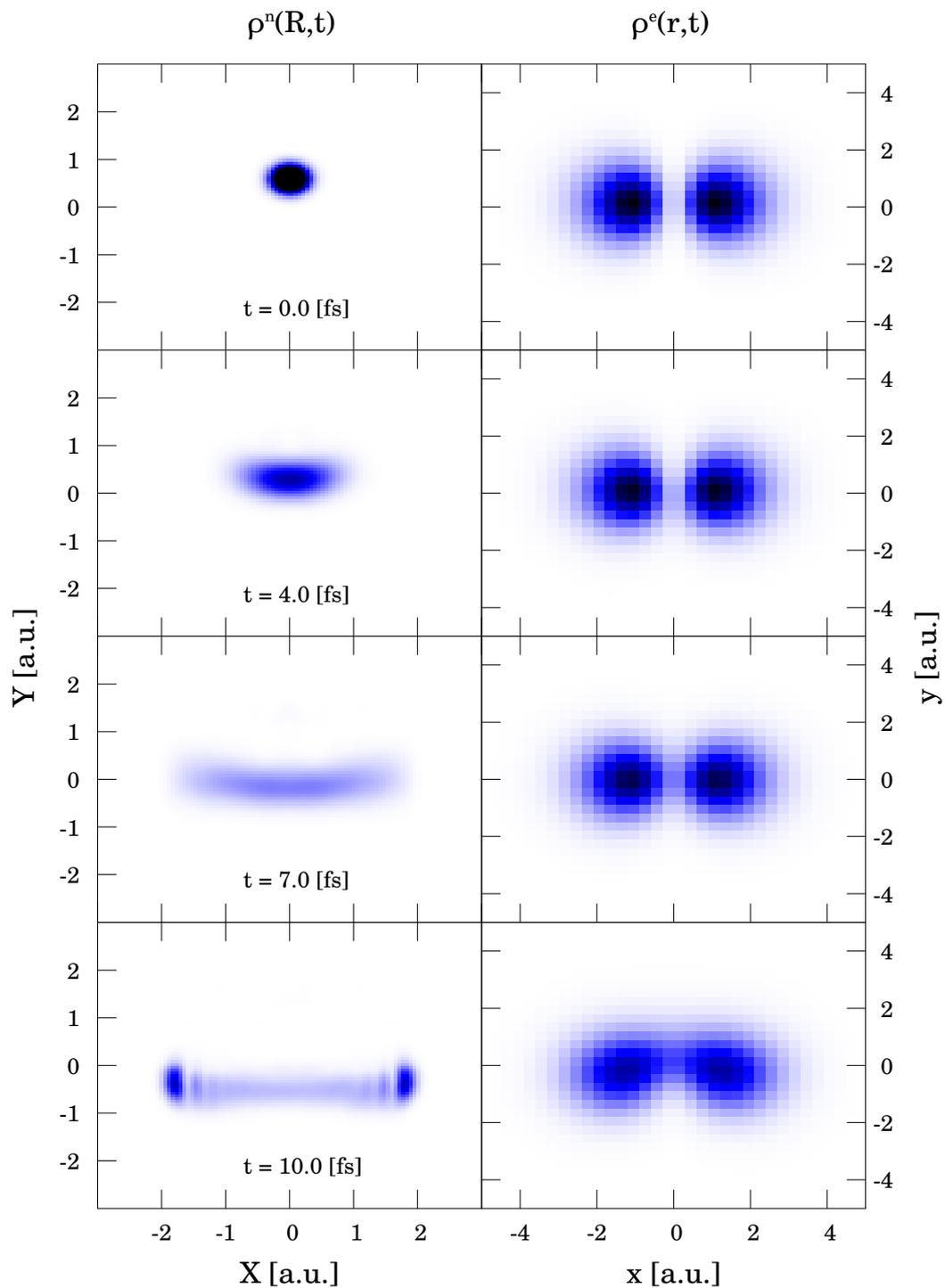
Das Verhalten von  $\rho_2^n(R,t)$  ist bestimmt durch eine nahezu harmonische Bewegung eines zweigeteilten Wellenpakets, dessen Teile ihr Zentrum bei  $X = \pm 0.5$  a.u. haben und sich von  $Y = 1.8$  a.u. in Richtung  $Y = -1.8$  a.u. bewegen. Ein kleiner Teil aus  $\rho_1^n(R,t)$ , der auf  $X = 0$  a.u. zentriert ist, taucht ab 6 fs wieder in  $\rho_2^n(R,t)$  auf und verschwindet danach wieder. Dieser Teil ist für den angesprochenen Rücktransfer (siehe Abb. (5.7)) verantwortlich. Eine interessante Beobachtung ist, dass die Elektronendichte  $\rho^e(r,t)$  von  $t = 0$  fs bis ca. 5 fs unverändert auf den festen Kernen bleibt und das, obwohl im Bild der adiabatischen Populationen  $P_1(t)$  und  $P_2(t)$  ein Transfer von ca. 70 % stattfindet. Eine solche Dynamik könnte man als diabatisch bezeichnen, da das Elektron nicht dem Kern folgt und im Wesentlichen statisch bleibt. Zur weiteren Analyse der einzelnen Teile wurde in der folgenden Rechnung #2 das Kernwellenpaket auf dem unteren Potential,  $n = 1$ , platziert.

**Rechnung #2,  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 1$ , Energie =  $-0.318$  a.u.**

Die hier verwendete Herangehensweise zur Definition der Startwellenfunktion ist analog zum Vorgehen aus Rechnung #1. Die gewählten Kernpositionen sind nun  $X_0 = 0$  a.u. und  $Y_0 = 0.6$  a.u.. Die Näherung  $\Psi^{\text{MCTDH}}(r, R) \approx \chi(R)\Psi_{\text{adia},1}^{\text{Split}}(r; R)$  ist in dieser Rechnung erstaunlich gut erfüllt, wie Abb. (5.14) zu entnehmen ist. Die aus der Projektion auf  $\Psi_{\text{adia},1}^{\text{Split}}(r; R)$  errechnete Population  $P_1(t)$  beträgt nahezu 100 %. Da die Startfunktion energetisch unter der CI liegt, kann kein effektiver Populationstransfer erfolgen. Die stattfindende Dynamik ist in Abb. (5.15) gezeigt und kann als Verbreiterung des Kernwellenpakets nach außen (Richtung  $X = \pm 2$  a.u.) mit gleichzeitiger Bewegung von  $Y = 0.6$  a.u. nach  $Y = -0.6$  a.u. charakterisiert werden. Der Knoten der Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  wird in Folge der Verbreiterung "ausgewaschen". Die Kerndynamik ist, bis auf die Tatsache, dass hier eine niedrigere kinetische Energie vorliegt, mit der des schnelleren Teils des Kernwellenpakets  $\rho_1^n(R, t)$  aus Rechnung # 1 identisch, wie aus Abb. (5.12) hervorgeht.



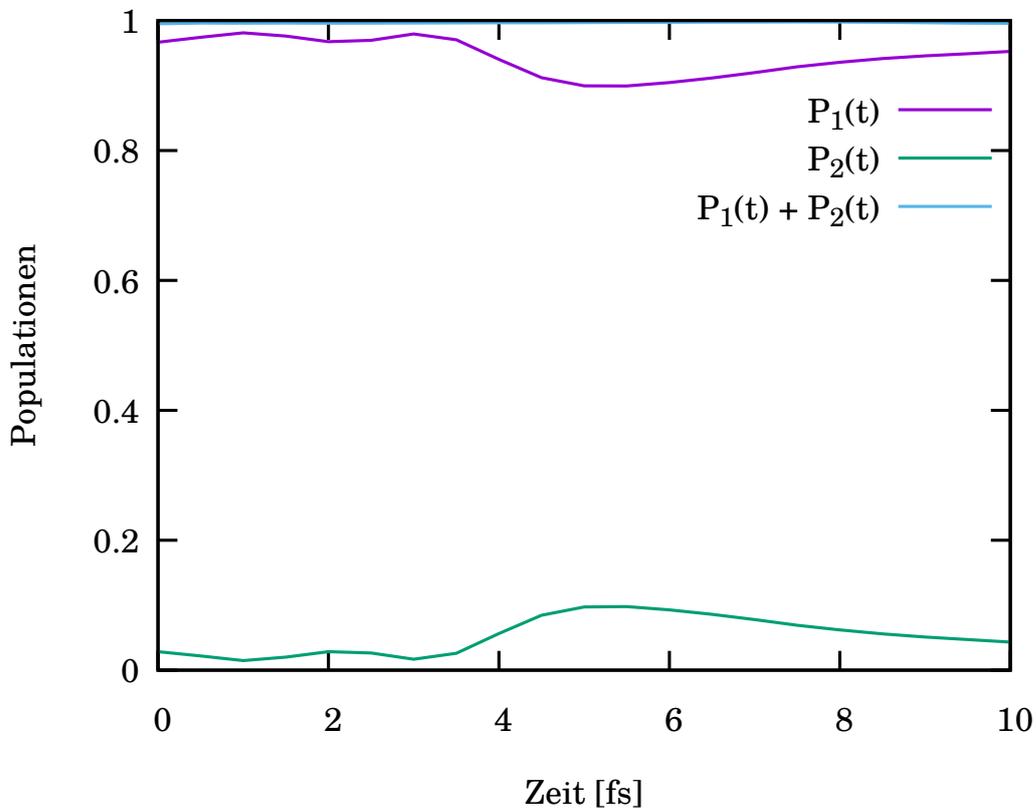
**Abbildung 5.14:** Rechnung #2 mit  $X_0 = 0.0$ , a.u.  $Y_0 = 0.6$ , a.u.  $n = 1$ . Populationen  $P_1(t)$  und  $P_2(t)$  und ihre Summe  $P_1(t) + P_2(t)$ .



**Abbildung 5.15:** Rechnung #2 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(\mathbf{R}, t)$  von 0 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(\mathbf{r}, t)$  von 0 fs bis 10 fs.

**Rechnung #3,  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 1$ , Energie =  $-0.268$  a.u.**

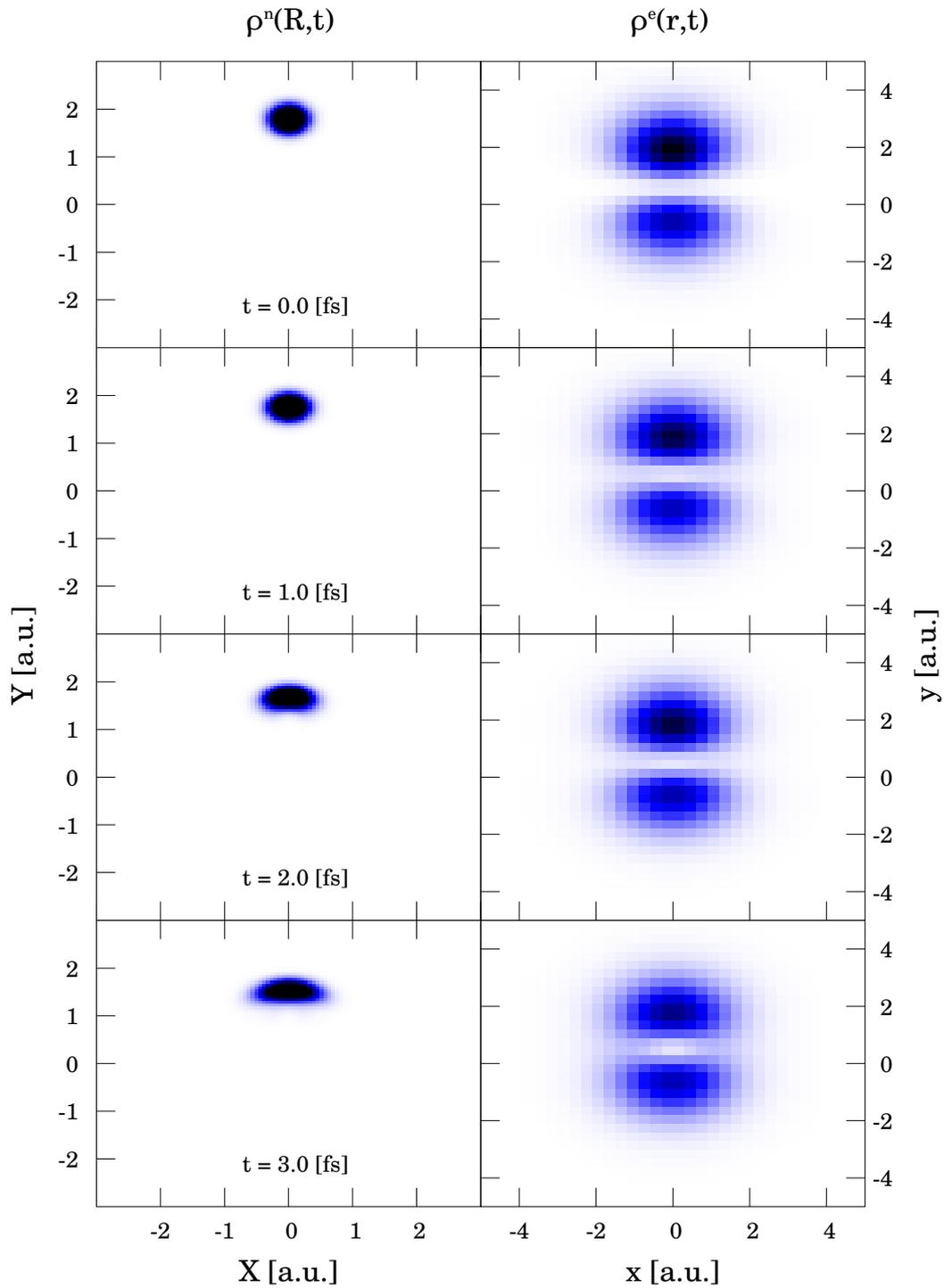
Rechnung #3 und Rechnung # 1 besitzen dieselben Startpositionen in Bezug auf die Kernkoordinaten:  $X_0 = 0$  a.u. und  $Y_0 = 1.8$  a.u.. Sie unterscheiden sich jedoch im elektronischen Anteil der Startwellenfunktion:  $n = 1$  und damit  $\Psi^{\text{MCTDH}}(r, R) \approx \chi(R) \Psi_{\text{adia},1}^{\text{Split}}(r; R)$ . Dies bedeutet auch, dass die Startwellenfunktion weniger Energie ( $-0.268$  a.u.) besitzt, aber energetisch immer noch leicht oberhalb der CI ( $-0.283$  a.u.) liegt. Diese Tatsache führt dazu, dass ein kleiner Teil der Population  $P_1(t)$  in  $P_2(t)$  übergeht, wie in Abb. (5.16) zu sehen ist. Bei ca. 5 fs erreicht  $P_2(t)$  ihr Maximum mit einem Wert von ca. 10 % und nimmt anschließend bis zum Ende der Rechnung langsam wieder ab.



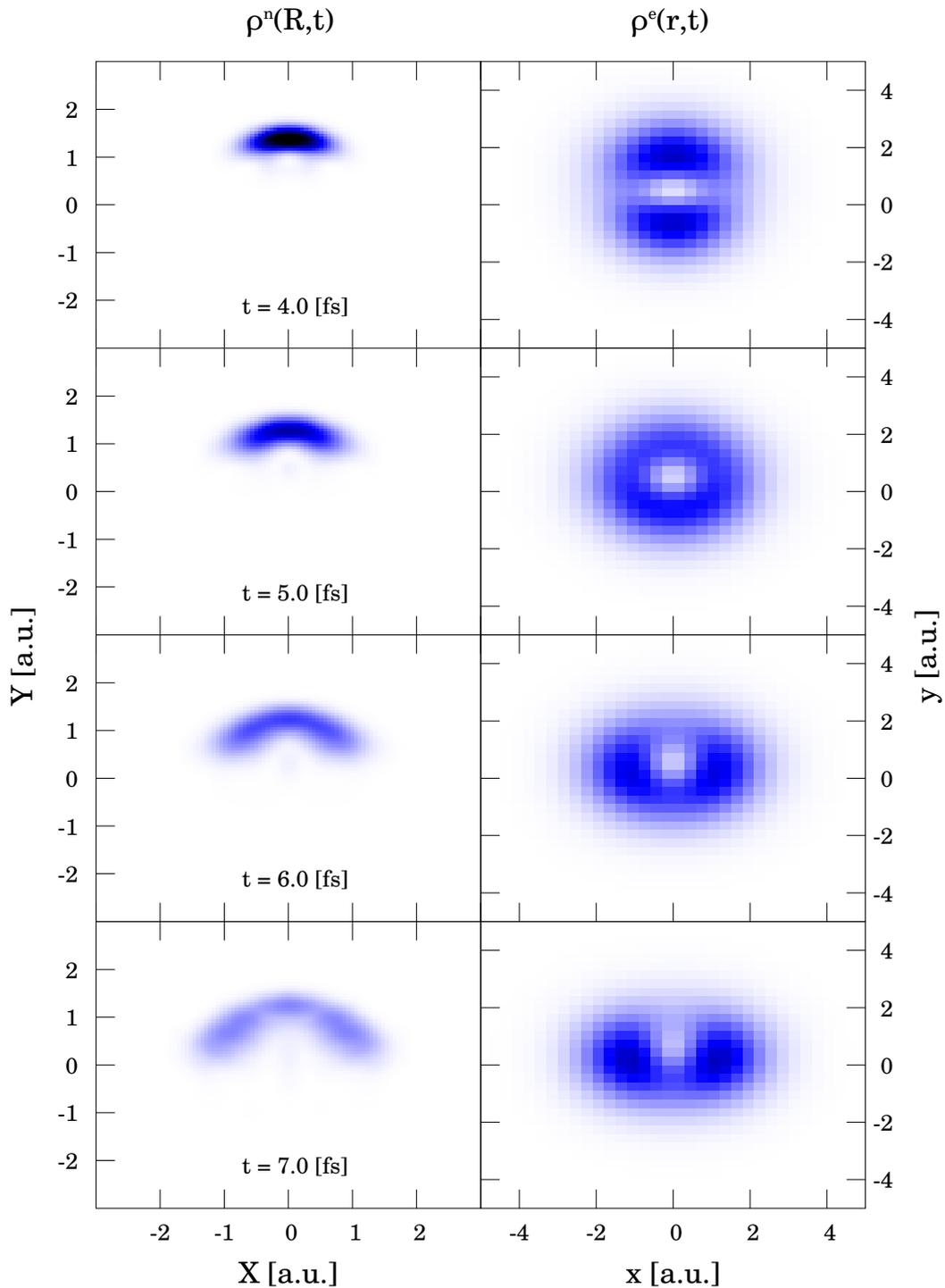
**Abbildung 5.16:** Rechnung #3 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 1$ . Populationen  $P_1(t)$  und  $P_2(t)$  und ihre Summe  $P_1(t) + P_2(t)$ .

Die Kern- und Elektrondichten sind in Abb. (5.17) bis (5.19) gezeigt. Bei  $t = 0$  fs ist die Struktur der Elektrondichte  $\rho^e(r, t)$  "p<sub>y</sub>-artig", wobei der Großteil der Dichte auf dem beweglichen Kern, also um den Wert  $x = 0$  a.u.,  $y = 2.0$  a.u. liegt. Das Kernwellenpaket sitzt in der Nähe eines Sattelpunkts und verbreitert sich deshalb nach rechts und links. Ab ca. 5 fs ist eine deutliche Änderung in der Elektrondichte  $\rho^e(r, t)$  festzustellen, wie in Abb. (5.18) zu sehen ist. Die "Donut"-Form verschwin-

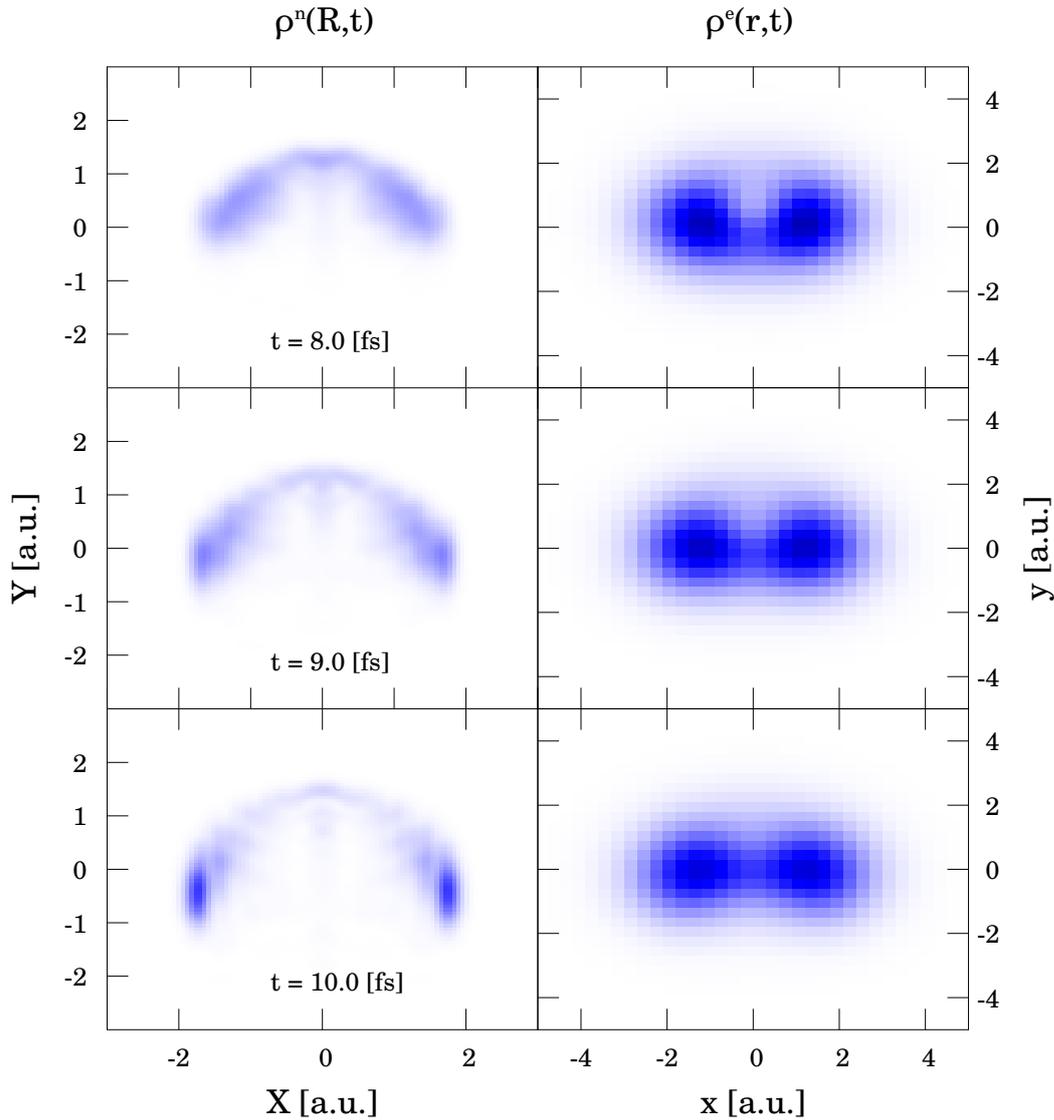
det jedoch schon nach wenigen fs wieder und bildet eine "p<sub>x</sub>"-artige Form aus. Bei genauer Betrachtung der Kerndichte  $\rho''(R, t)$  ist an der Stelle  $X = 0$  a.u. ein länglicher, dünner Streifen zu erkennen. Dies sind die angesprochenen 10 Prozent an Population, die von  $P_1(t)$  auf  $P_2(t)$  übergehen und danach wieder zurück zu  $P_1(t)$ . Der Großteil an Kerndichte bewegt sich um die beiden festen Kerne herum, während dieser kleinere Teil genau durch die Mitte der beiden festen Kerne hindurchläuft. Obwohl weder in Rechnung #1 noch in Rechnung #3 nennenswerte Population übertragen wurde, ändert sich die elektronische Struktur stark. Daraus lässt sich folgern, dass nicht die nicht-adiabatischen Kopplungselemente, die zum Transfer von Population führen, für eine Änderung der elektronischen Struktur verantwortlich sind. Um diese Beobachtung besser zu verstehen, wurde in der folgenden Rechnung #4 nur ein Teil des symmetrischen Kernwellenpakets betrachtet. Es wurde willkürlich der rechte Teil gewählt:



**Abbildung 5.17:** Rechnung #3 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 0 fs bis 3 fs.  
 Rechte Seite: Elektrondichte  $\rho^e(r,t)$  von 0 fs bis 3 fs.



**Abbildung 5.18:** Rechnung #3 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 4 fs bis 7 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(r,t)$  von 4 fs bis 7 fs.

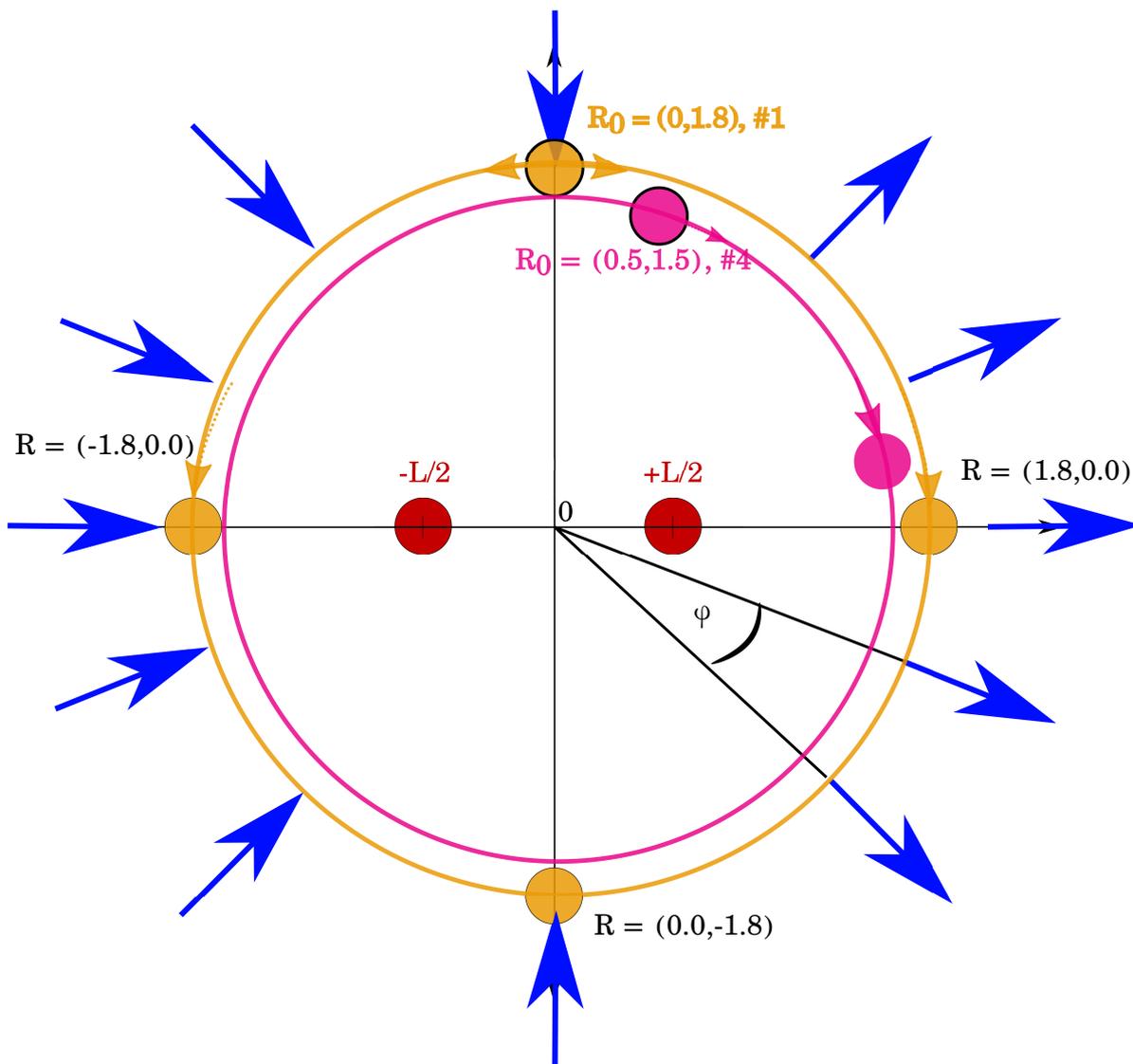


**Abbildung 5.19:** Rechnung #3 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 1.8$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 8 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: Elektrondichte  $\rho^e(r,t)$  von 8 fs bis 10 fs.

Bei 9 fs, siehe Abb. (5.19), befindet sich der Großteil des Kernwellenpakets in der Nähe des Wertepaares  $X = \pm 1.8$ ,  $Y = 0$ . Anschließend läuft das Paket wieder zusammen in Richtung  $X = 0$  a.u.,  $Y = -1.8$  a.u., wie längere Rechnungen zeigen (nicht dargestellt). Der Wert 1.8 a.u. wird in Folge nicht überschritten. Insgesamt liegt also eine Bewegung auf einer Kreisbahn vor.

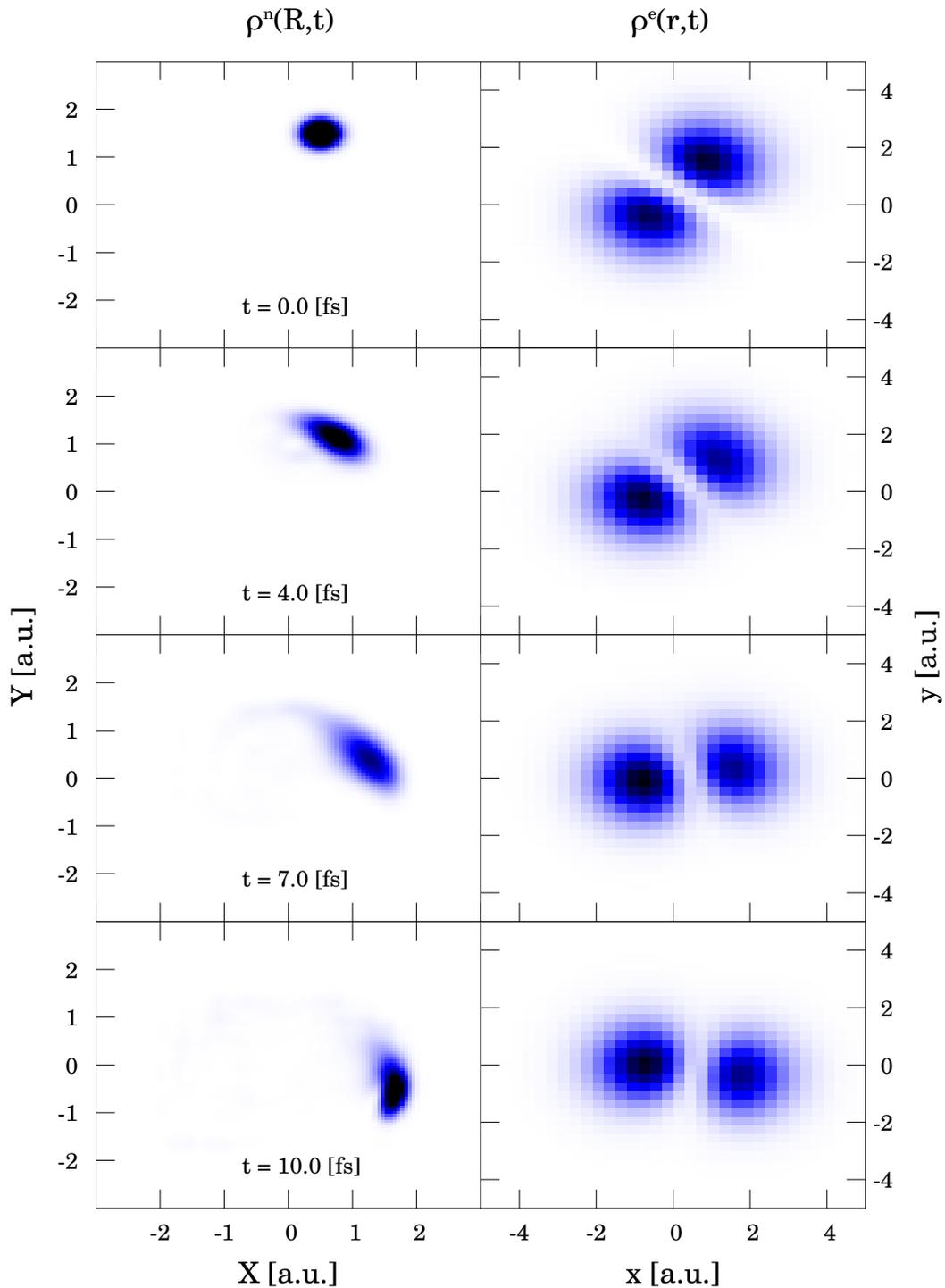
**Rechnung #4,  $X_0 = 0.5$ , a.u.  $Y_0 = 1.5$  a.u.,  $n = 1$ , Energie =  $-0.293$  a.u.**

Das Kernwellenpaket aus Rechnung #3 bewegt sich also auf einer Kreisbahn, welche in Abb. (5.20) skizziert ist. In Rechnung #4 wird nun das Startkernwellenpaket auf dem rechten, oberen Quadranten platziert:  $X_0 = 0.5$  a.u. und  $Y_0 = 1.5$  a.u. Energetisch liegt die Wellenfunktion unterhalb der CI und befindet sich zu über 95 % in  $\Psi_{\text{adia},1}^{\text{Split}}(r; R)$ . Die Kern- und Elektrondichten sind in Abb. (5.21) gezeigt. Das Kernwellenpaket bewegt sich wie erwartet auf einer Kreisbahn von  $X = 0.5$  a.u.,  $Y = 1.5$  a.u. bei  $t = 0$  fs nach ca.  $X = 1.6$  a.u.,  $Y = -0.6$  a.u. bei  $t = 10$  fs. Die Kreisbahn besitzt eine etwas niedrigere Energie und besitzt deshalb einen kleineren Durchmesser im Vergleich zur Kreisbahn aus Rechnung #3. Die Feldvektoren  $F_1(t)$  (siehe Abb. (5.4)), die auf der jeweiligen Bahn liegen, sind in Abb. (5.20) als blaue Pfeile eingezeichnet. Die Gesamtwellenfunktion kann als ein einzelnes Kernwellenpaket, das sich auf einer adiabatischen Potentialfläche bewegt, beschrieben werden. Während dieser Bewegung ändert sich die elektronische Struktur mit der Bewegung des Kerns. Diese Änderung kann anhand der Elektrondichte  $\rho^e(r, t)$  beobachtet werden: Bei  $t = 0$  fs ist die Ausrichtung diagonal zwischen  $x$  und  $y$  und bei  $t = 7$  fs nahezu ausschließlich entlang  $x$ . Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Vektorfeld  $F_1(R)$  an den jeweiligen Kernpositionen. Mit dieser Information lässt sich nun die elektronische Struktur aus Rechnung #3 besser verstehen. Diese "Donut"-Struktur ergibt sich als Überlagerung zweier elektronischer Funktionen, welche wiederum direkt aus der Aufspaltung des Kernwellenpakets in zwei Richtungen resultiert. Das rechte Kernwellenpaket besitzt eine Kerndichte, die diagonal nach rechts oben (Richtung  $+x, +y$ ) ausgerichtet ist und die linke zeigt diagonal nach rechts unten (Richtung  $-x, -y$ ). Es sei angemerkt, dass Phaseninformationen nicht mehr direkt aus den Dichten extrahiert werden können. Die Kernbewegung auf einer Kreisbahn lässt sich als eine Rotation um den Winkel  $\phi$  betrachten, mit der eine Rotation der Elektrondichte um denselben Winkel  $\phi$  einhergeht. Diese Rotation ist in  $F_1(t)$  ebenso nachvollziehbar und ist in Abb. (5.20) eingezeichnet, wobei in  $F_1(t)$  Phasensprünge auftreten. Die Identifizierung der Elektrondichte  $\rho^e(r, t)$  mit  $F_1(t)$  ist also, bis auf die auftretenden Phasensprünge, korrekt. Es lässt sich also folgern, dass die Rechnungen #3 und #4 adiabatische Dynamiken sind, da die Kernbewegung mit einer Elektronbewegung einhergeht. In Rechnung #1 durchquert das Kernwellenpaket die CI, wobei die Elektrondichte jedoch größtenteils statisch bleibt. Eine solche Dynamik kann als diabatisch bezeichnet werden, da der elektronische Charakter erhalten bleibt. Die Kerndynamik durch die CI hindurch führt nicht zu einer Umverteilung der Elektrondichte weg von den festen Kernen in Richtung des beweglichen Kerns. Die Kerndynamik um die festen Kerne herum bedingt allerdings eine starke Änderung der Elektrondichte, was auf die unterschiedlichen elektronischen Startbedingungen zurückführbar ist. In Rechnungen #3 und #4 ist anfänglich der Großteil der Elektrondichte in der Nähe des beweglichen Kerns und in Rechnung #1 befindet sich die Elektrondichte fast ausschließlich auf den festen Kernen. In Rechnung #4 lässt sich zusätzlich eine leichte Verschiebung von Elektrondichte weg vom beweglichen Kern beobachten,



**Abbildung 5.20:** Die Kreisbahn, die von einem Kernwellenpaket startend von  $X = 0.0$  a.u.,  $Y = 1.8$  a.u. durchlaufen wird, wenn als elektronische Startwellenfunktion  $p_y$ -Charakter vorgegeben wird ( $n = 1$ ), ist in ocker gezeichnet. Eine alternative Kreisbahn, die von einem Kernwellenpaket startend von  $X = 0.5$  a.u.,  $Y = 1.5$  a.u. durchlaufen wird (ebenfalls  $n = 1$ ), ist rosafarben gezeichnet. Feldvektoren  $F_1(R)$  für ausgewählte Punkte auf diesen Kreisbahnen sind als blaue Pfeile eingezeichnet.

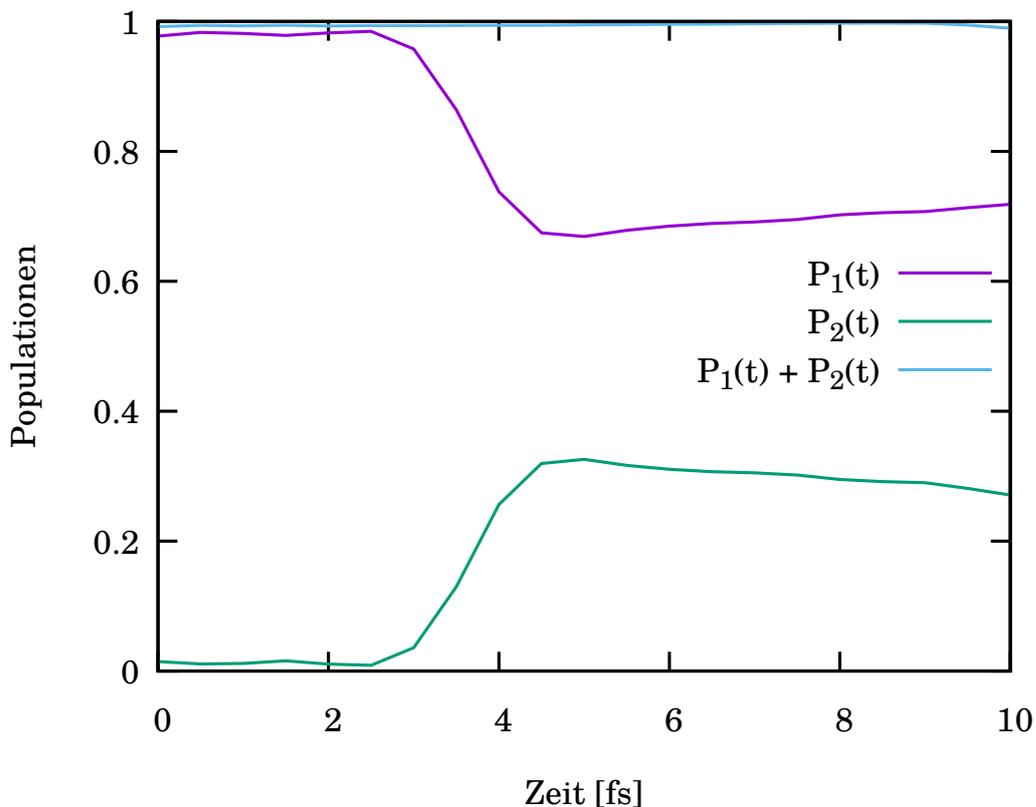
wie z.B. bei Betrachtung von  $\rho^e(r, t)$  bei 10 fs in Abb. (5.21) zu sehen ist. Als Nächstes wird untersucht, wie die adiabatische Dynamik von Rechnung #3 und #4 durch eine höhere Startenergie beeinflusst wird.



**Abbildung 5.21:** Rechnung #4 mit  $X_0 = 0.5$  a.u.,  $Y_0 = 1.5$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(\mathbf{R}, t)$  von 0 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(\mathbf{r}, t)$  von 0 fs bis 10 fs.

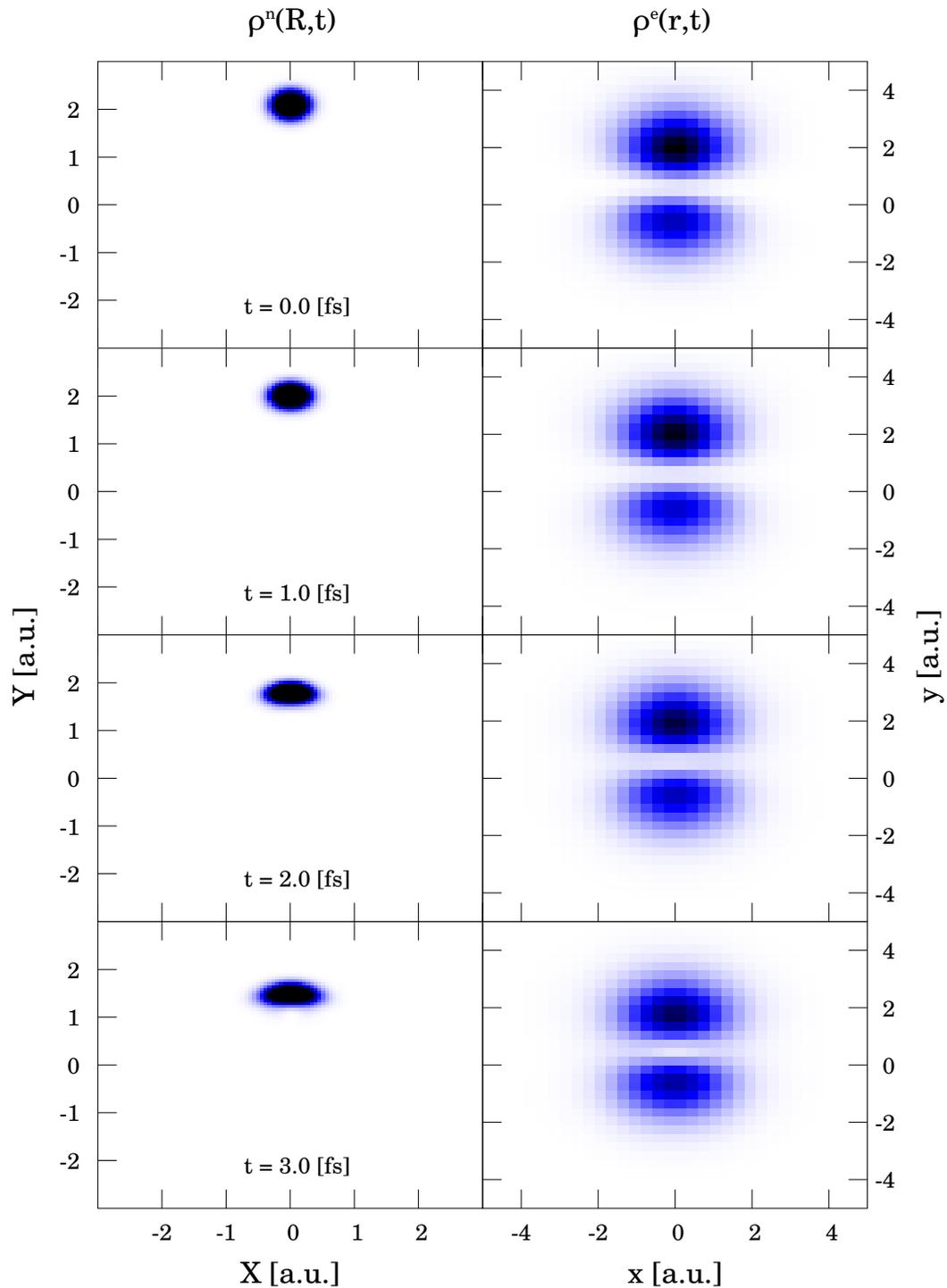
**Rechnung #5,  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 2.1$  a.u.,  $n = 1$ , Energie =  $-0.225$  a.u.**

Die Startbedingungen aus Rechnung #5 sind vergleichbar mit denen aus Rechnung #3 mit dem Unterschied, dass das Kernwellenpaket etwas weiter weg von der CI startet und folglich eine höhere kinetische Energie besitzt. Diese Tatsache führt dazu, dass vermehrt Populationstransfer von  $P_1(t)$  nach  $P_2(t)$  auftritt, wie Abb. (5.22) dokumentiert.  $P_2(t)$  nimmt bei ca. 5 fs ihr Maximum von ungefähr 32 % an und danach mit der Zeit wieder leicht ab. Die Kern- und Elektronendichten sind

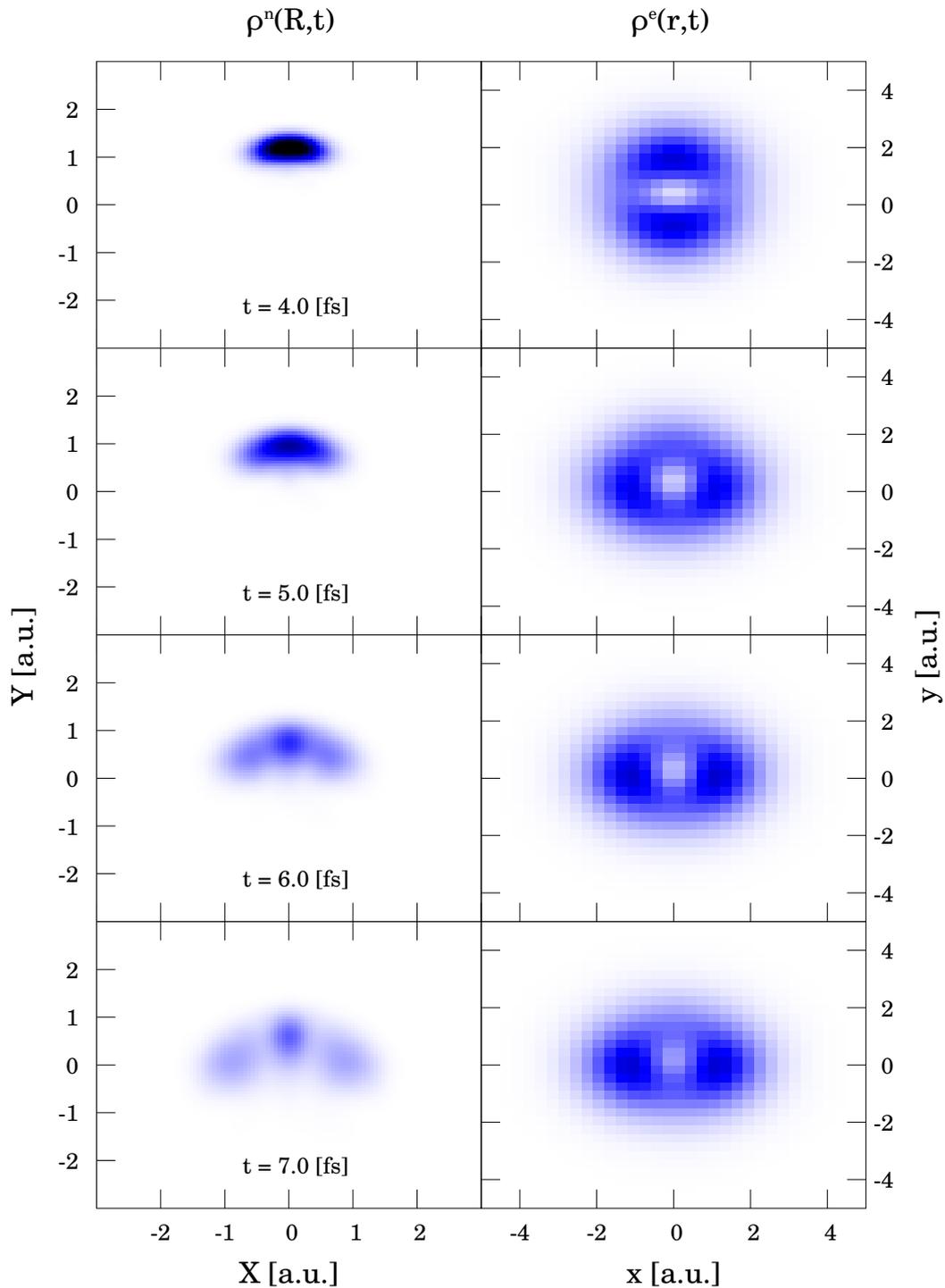


**Abbildung 5.22:** Rechnung #5 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 2.1$  a.u.,  $n = 1$ . Populationen  $P_1(t)$  und  $P_2(t)$  und ihre Summe  $P_1(t) + P_2(t)$ .

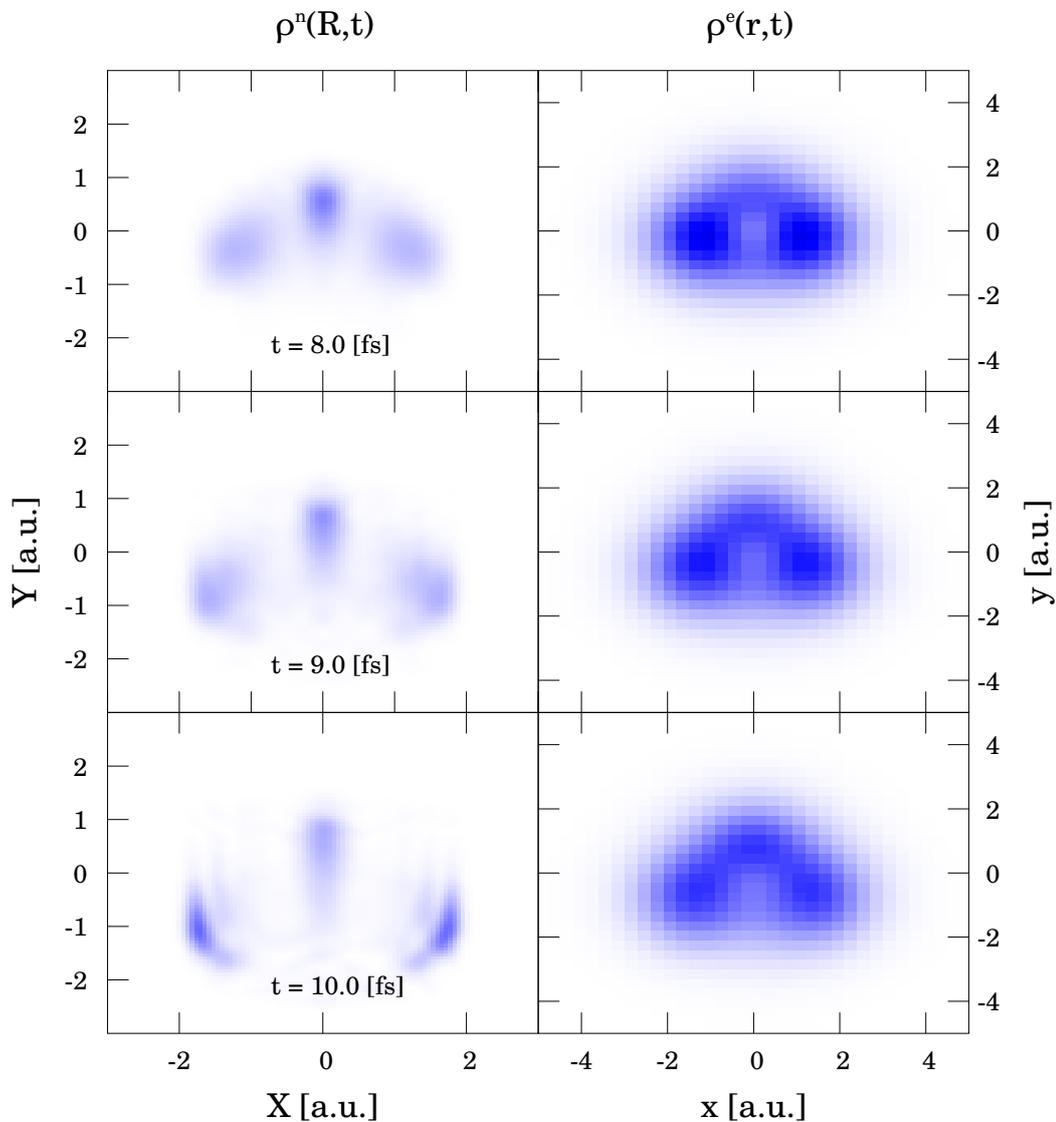
in Abb. (5.23) bis (5.25) gezeigt. Bei  $t = 0$  fs ist die Struktur der Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  wie in Rechnung #3 "p<sub>y</sub>-artig". Ab 5 fs weichen die Kern- und Elektronendichte von Rechnung #3 und #5 voneinander ab. Die in Rechnung #3 beobachtete "Donut"-Form in  $\rho^e(r, t)$  ist etwas "p<sub>x</sub>-artiger, wie aus Abb. (5.24) zu entnehmen ist.



**Abbildung 5.23:** Rechnung #5 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 2.1$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  von 0 fs bis 3 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  von 0 fs bis 3 fs.

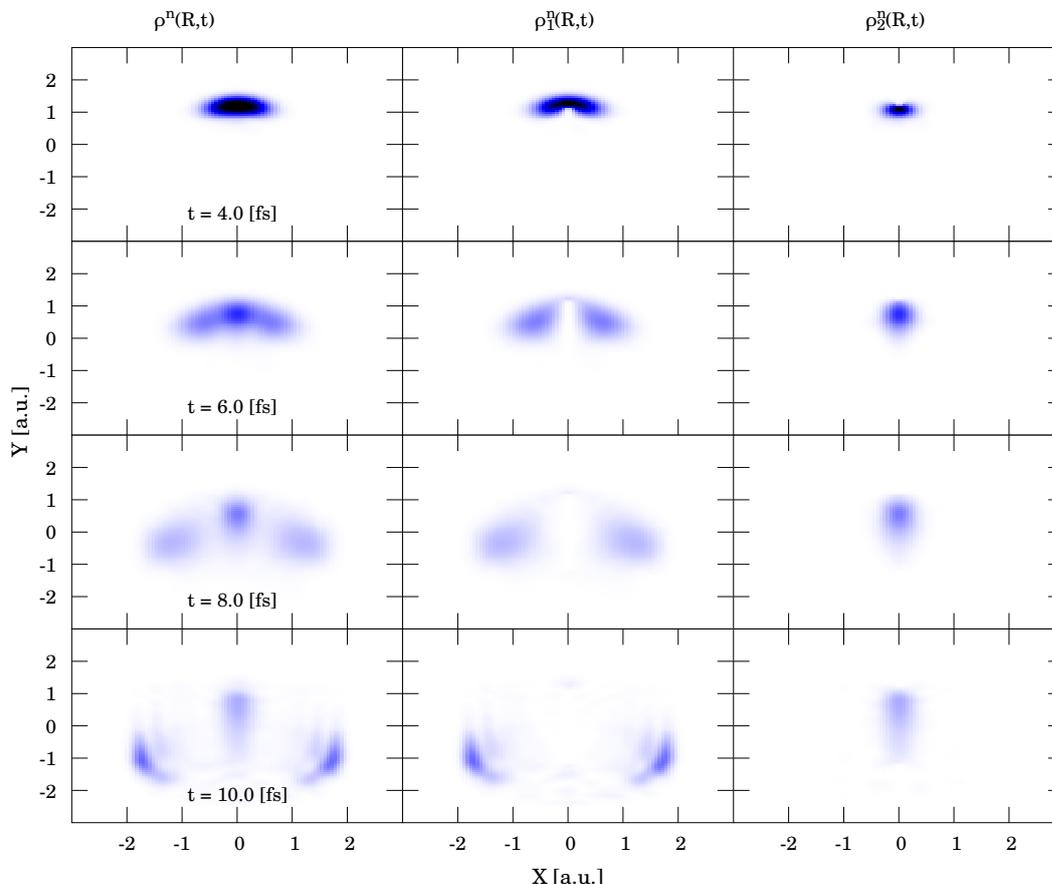


**Abbildung 5.24:** Rechnung #5 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 2.1$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 4 fs bis 7 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(r,t)$  von 4 fs bis 7 fs.



**Abbildung 5.25:** Rechnung #5 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 2.1$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(\mathbf{R}, t)$  von 8 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(\mathbf{r}, t)$  von 8 fs bis 10 fs.

Zur Verdeutlichung der stattfindenden Kerndynamik können die adiabatischen Kerndichten betrachtet werden, welche in Abb. (5.26) gezeigt sind. Das Kernwellenpaket spaltet sich in drei Teile auf: einen linken, einen rechten und einen mittleren. Der linke und der rechte Teil befinden sich analog zu den beiden Teilen aus Rechnung #3 auf der unteren Potentialfläche  $n = 1$ , wobei der mittlere Teil sich auf der oberen Fläche  $n = 2$  befindet.

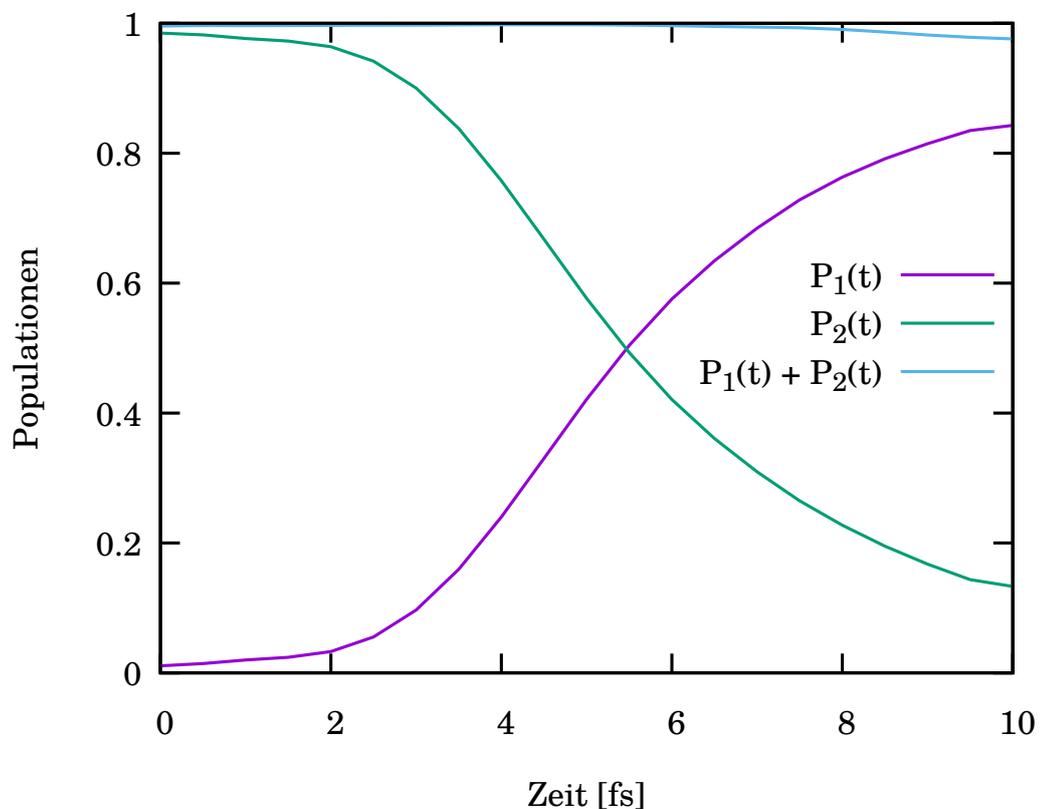


**Abbildung 5.26:** Rechnung #5 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 2.1$  a.u.,  $n = 1$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  von 4 fs bis 10 fs.  
 Mittlere Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_1^n(R, t)$  von 4 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_2^n(R, t)$  von 4 fs bis 10 fs.

Der linke und der rechte Teil laufen wiederum in einer Kreisbahn um die beiden festen Kerne herum, d.h. sie verhalten sich analog zu denen aus Rechnung #3, nur dass sie etwas mehr kinetische Energie besitzen. Der mittlere Teil ist in Rechnung #3 auch schon zu einem kleinen Teil vorhanden, aber kaum sichtbar. Dieser Anteil bewegt sich genau zwischen den beiden festen Kernen von  $Y = 2.1$  a.u. zu negativen  $Y$ -Werten, wobei der größere Teil nicht genügend Energie besitzt, um zu negativen  $Y$ -Werten zu gelangen und wieder umkehrt, was zu einem "Ausschmieren" der Kerndichte entlang  $X = 0$  a.u. führt. Die Existenz dieser drei Teile lässt sich gut anhand der Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  und der Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  bei  $t = 10$  fs nachvollziehen, die in Abb. (5.25) zu sehen sind, da sowohl die Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  als auch die Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  diese Dreiteilung aufweisen. Vergleicht man Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  mit der aus Rechnung #3, so ergibt sich folgende Zuordnung: Die Kerndichte des rechten und linken Teils ist mit der  $p_x$ -artigen Elektronendichte assoziiert und der mittlere Teil mit der  $p_y$ -artigen.

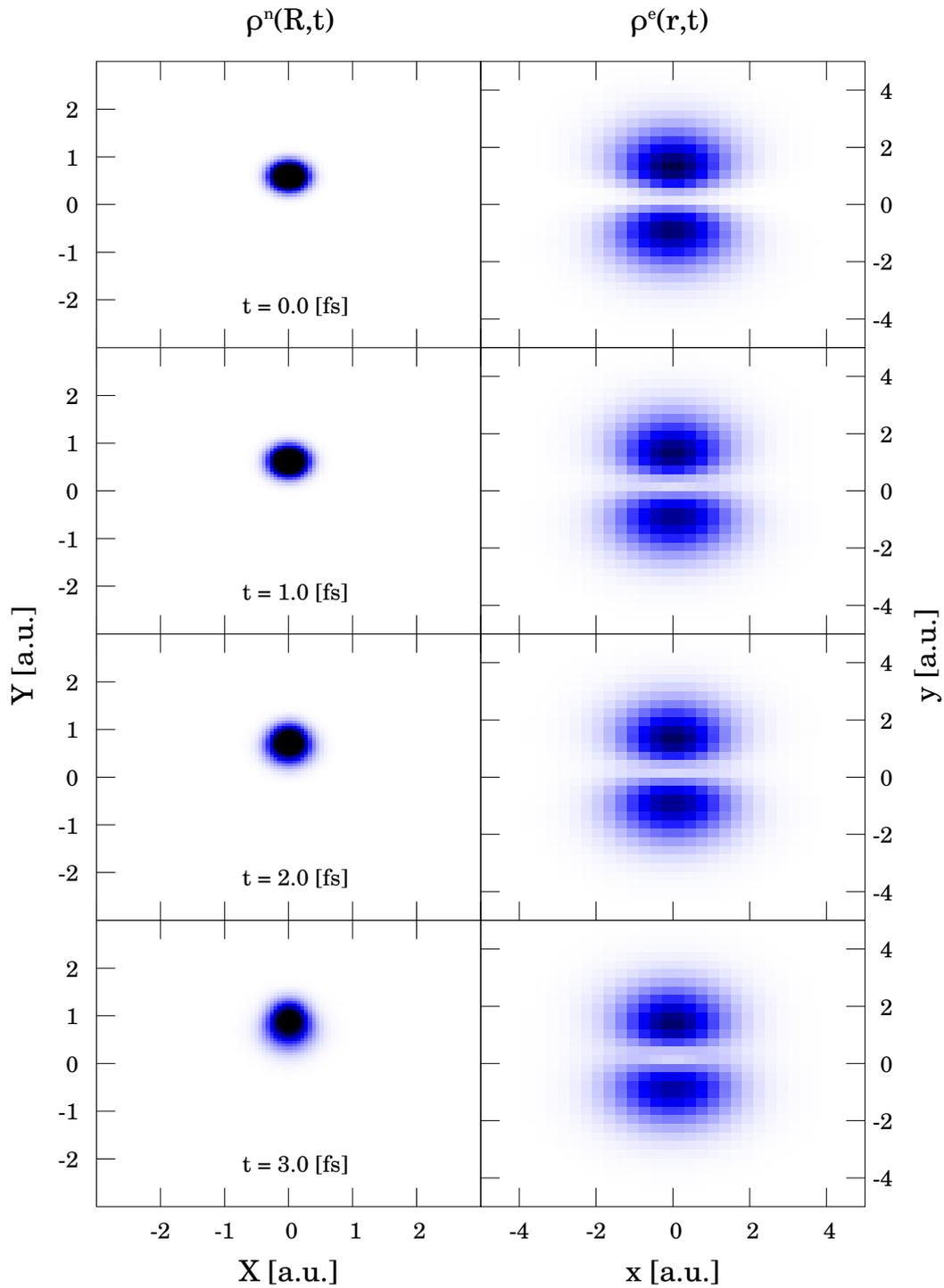
**Rechnung #6,  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 2$ , Energie =  $-0.236$  a.u.**

Die Startbedingungen dieser Rechnung #6 sind in der Kernkoordinate  $R$  identisch mit Rechnung #2, jedoch auf dem oberen Zustand  $n = 2$  und mit einer höheren Energie ( $-0.235$  a.u.). Das Kernwellenpaket läuft in diesem Fall von innen nach außen, d.h. von  $Y = 0.6$  a.u. durch die CI zu höheren  $Y$ -Werten. Es wird Population von  $P_2(t)$  nach  $P_1(t)$  übertragen, wie Abb. (5.27) dokumentiert.  $P_2(t)$  fällt von  $t = 0$  fs nach  $t = 10$  fs von 98,5% auf 13,3 % ab und  $P_1(t)$  nimmt dementsprechend zu. Die Gesamtpopulation ist am Endzeitpunkt ungefähr 98%, was andeutet, dass die Verlässlichkeit der Daten am Ende der Rechnung sinkt. Die Kern- und Elek-

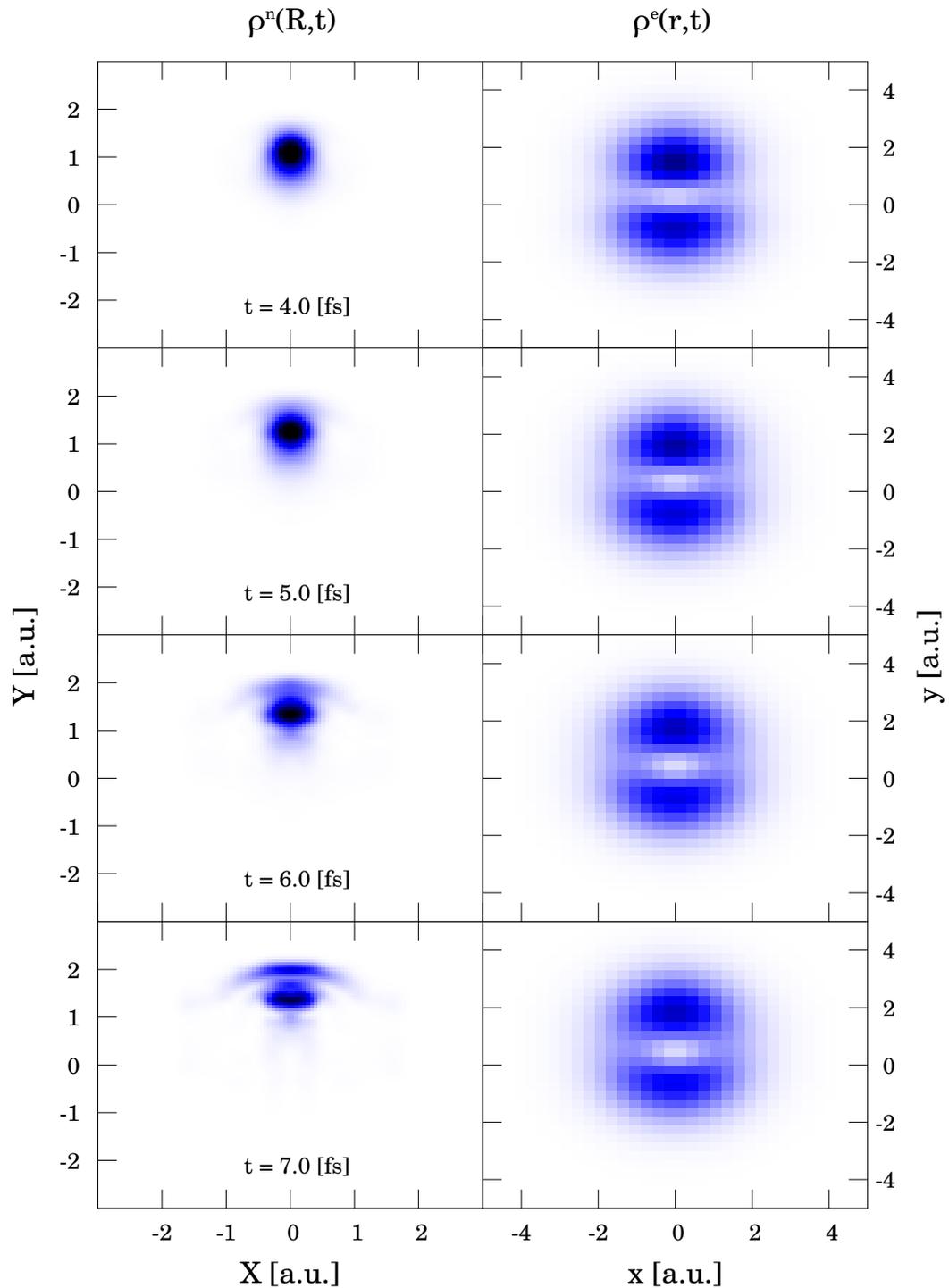


**Abbildung 5.27:** Rechnung #6 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 2$ . Populationen  $P_1(t)$  und  $P_2(t)$  und ihre Summe  $P_1(t) + P_2(t)$

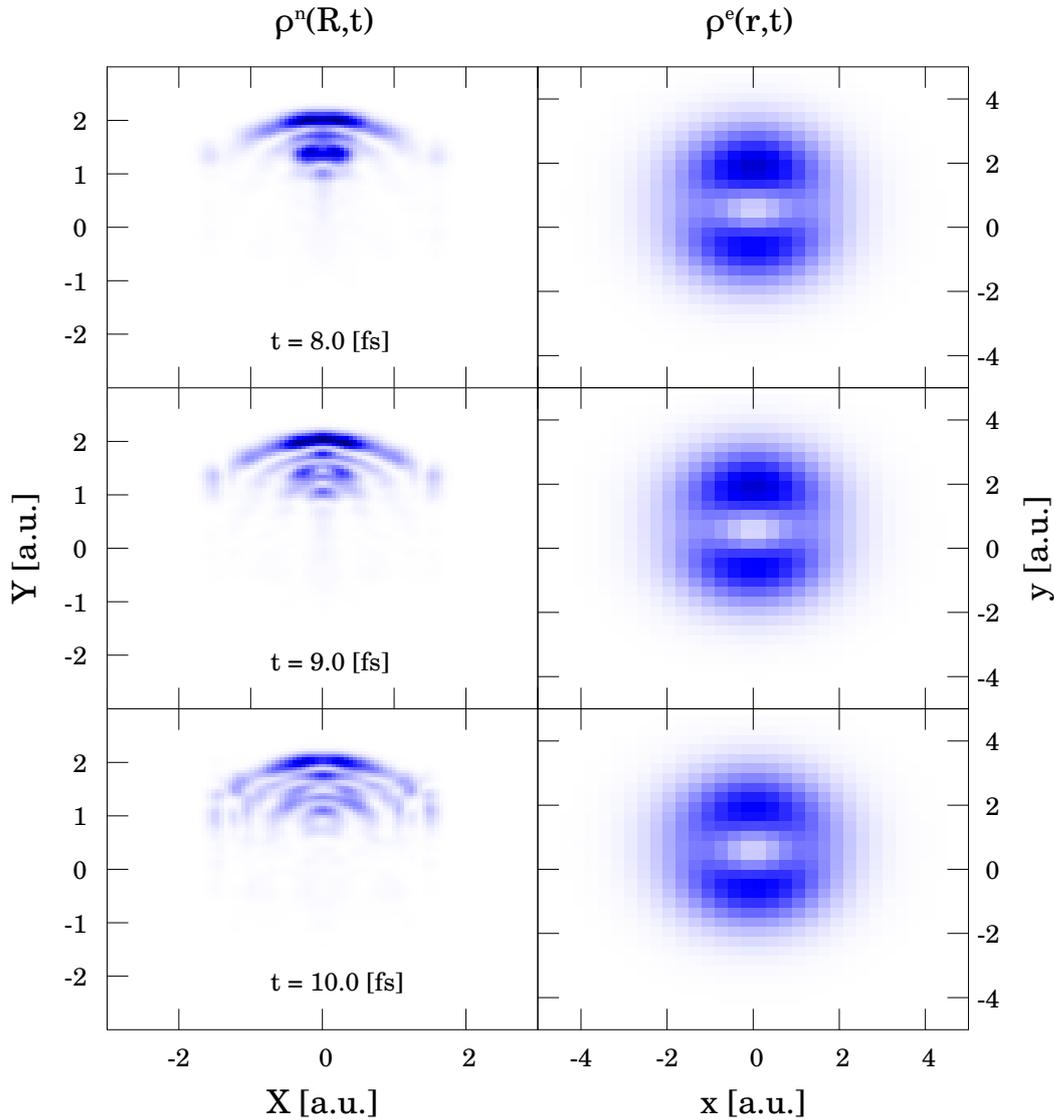
trondichten sind in Abb. (5.28) bis (5.30) dargestellt. Bei  $t = 0$  fs ist die Struktur der Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  wie in Rechnung #3 und #5 "p<sub>y</sub>-artig", allerdings nun im inneren Bereich ( $|Y| < 1.2$  a.u.).



**Abbildung 5.28:** Rechnung #6 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R,t)$  von 0 fs bis 3 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(r,t)$  von 0 fs bis 3 fs.

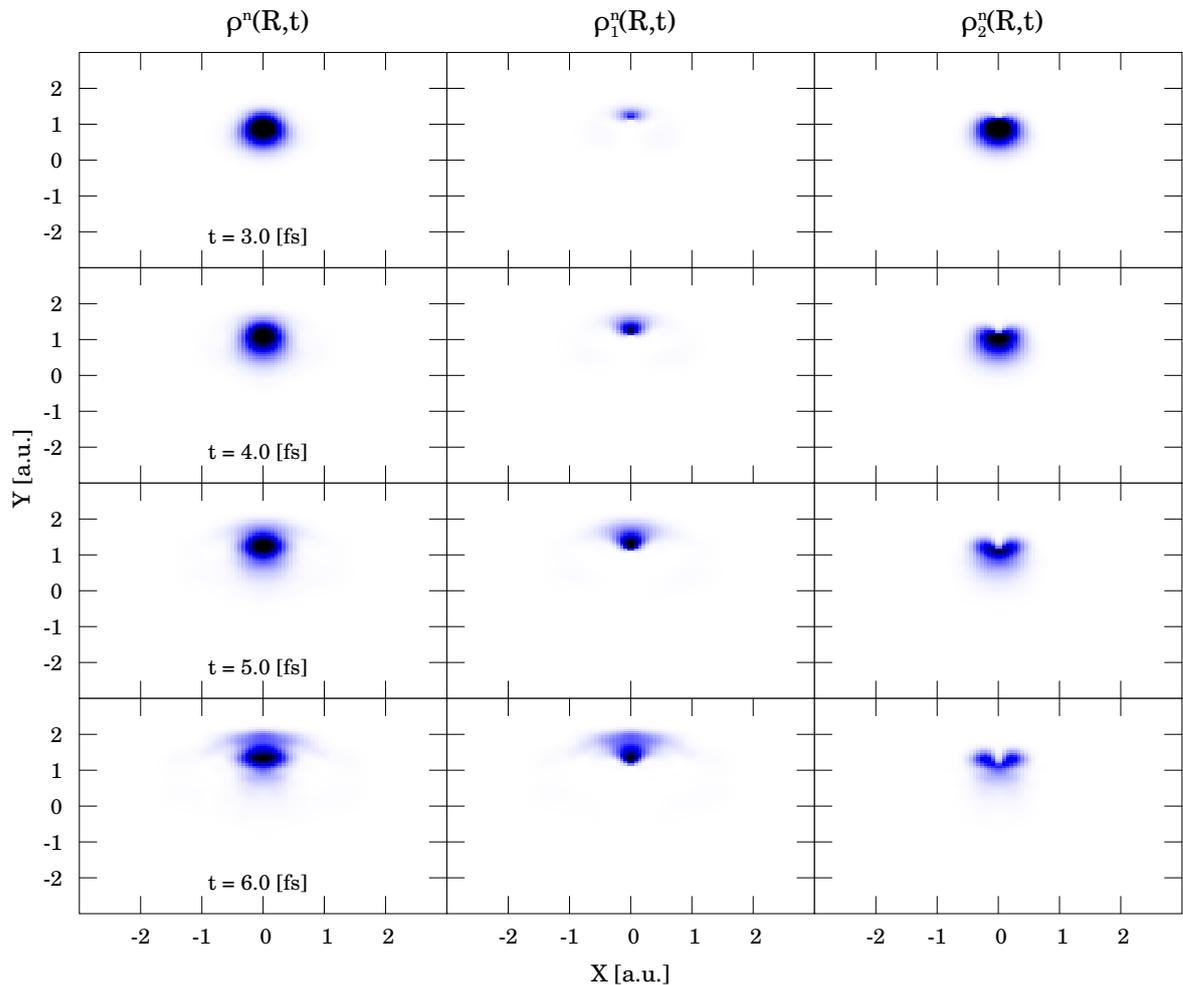


**Abbildung 5.29:** Rechnung #6 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  von 4 fs bis 7 fs.  
 Rechte Seite: Elektronendichte  $\rho^e(r, t)$  von 4 fs bis 7 fs.



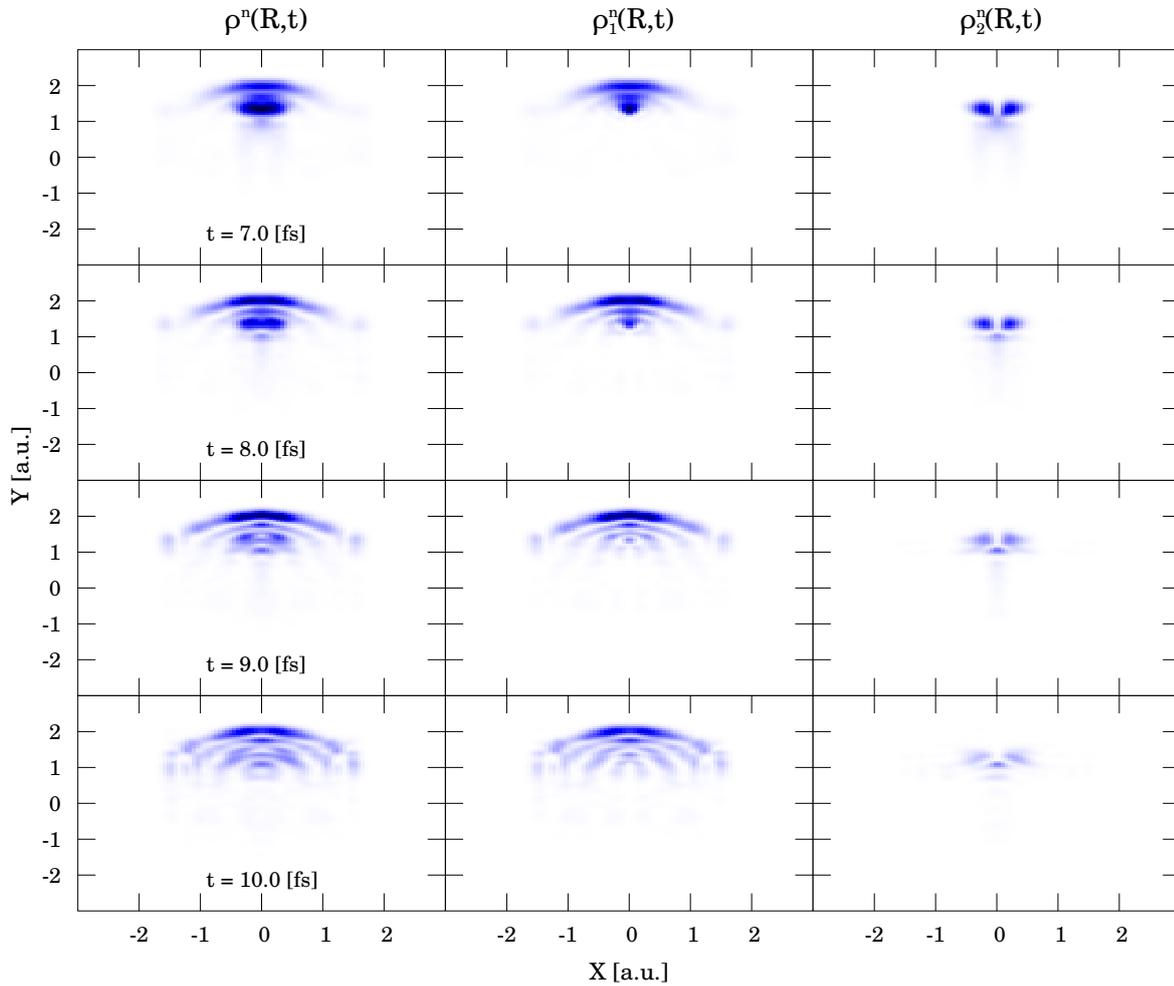
**Abbildung 5.30:** Rechnung #6 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  von 8 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: Elektrondichte  $\rho^e(r, t)$  von 8 fs bis 10 fs.

Ein Großteil der Elektrondichte ist auf dem beweglichen Kern fixiert, welcher sich vergleichsweise nahe an den beiden festen Kernen befindet und sich in Folge dessen von diesen fortbewegt. Die Elektrondichte  $\rho^e(r, t)$  bleibt im Zeitbereich 0 fs bis 10 fs nahezu konstant  $p_y$ -artig, wohingegen die Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  nach Passage der CI eine komplizierte Struktur ausbildet. Zur genaueren Analyse der Kerndynamik sind die adiabatischen Kerndichten  $\rho_1^n(R, t)$  und  $\rho_2^n(R, t)$  zusammen mit der Gesamtkerndichte  $\rho^n(R, t)$  in Abb. (5.31) und (5.32) gezeigt.



**Abbildung 5.31:** Rechnung #6 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  von 3 fs bis 6 fs  
 Mittlere Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_1^n(R, t)$  von 3 fs bis 6 fs.  
 Rechte Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_2^n(R, t)$  von 3 fs bis 6 fs.

Aus Abb. (5.31) geht hervor, dass sich die Gesamtkerndichte  $\rho^n(R, t)$  nach der Passage ähnlich wie in Rechnung #1 in einen schnelleren und einen langsameren Teil aufspaltet. Im Unterschied zu Rechnung #1 wird durch den  $R^4$ -Term des Potentials das Kernwellenpaket zurück in Richtung  $|Y| < 2\text{a.u.} \wedge |X| < 2\text{a.u.}$  reflektiert. Die adiabatische Kerndichte  $\rho_2^n(R, t)$  des oberen Zustands bildet wiederum nach Passage der CI eine  $p_x$ -artige Knotenstruktur aus. Der Teil der adiabatischen Kerndichte  $\rho_1^n(R, t)$ , der direkt auf  $X = 0$  a.u. liegt, wechselt nach der Reflexion wieder von  $\rho_1^n(R, t)$  nach  $\rho_2^n(R, t)$ , was insgesamt eine Y-Form ergibt, die in Abb. (5.32) zu sehen ist.



**Abbildung 5.32:** Rechnung #6 mit  $X_0 = 0.0$  a.u.,  $Y_0 = 0.6$  a.u.,  $n = 2$ .  
 Linke Seite: Kerndichte  $\rho^n(R, t)$  von 7 fs bis 10 fs  
 Mittlere Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_1^n(R, t)$  von 7 fs bis 10 fs.  
 Rechte Seite: adiabatische Kerndichte  $\rho_2^n(R, t)$  von 7 fs bis 10 fs.

Die adiabatische Kerndichte  $\rho_2^n(R, t)$  ab Zeiten von 7 fs verläuft auf vier Bahnen in Richtung  $Y = 0$  a.u., wie aus Abb. (5.32) hervorgeht. Die äußere Bahn ist ähnlich zu der aus Rechnung #3 und gehört zu dem Teil des Kernwellenpakets mit der höchsten kinetischen Energie. Die zweitäußerste Bahn ist der etwas langsamere Teil der Dichte  $\rho_1^n(R, t)$ . Die beiden inneren Bahnen stammen sowohl aus  $\rho_2^n(R, t)$  als auch den langsamsten Anteilen von  $\rho_1^n(R, t)$  und besitzen folglich wenig kinetische Energie. Die Bildung dieser diskreten Bahnen ist zum Großteil auf Interferenzen zwischen langsameren und schnelleren Anteilen aus  $\rho_1^n(R, t)$  zurückzuführen. Die langsamen Teile befinden sich noch vor ihrem Umkehrpunkt ( $Y_{Umkehr} \approx 2$  a.u.), wobei die schnelleren bereits reflektiert wurden (durch den  $R^4$ -Term). Zu beachten ist, dass die numerische Verlässlichkeit der Daten im Bereich ab 8 fs leicht abnimmt, was am leichten Normverlust zu sehen ist.

## 5.3 Zusammenfassung: Gekoppelte Kern-Elektron-Dynamik in vier Dimensionen

Es wurde die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung mit Hilfe des MCTDH-Ansatzes für ein vierdimensionales gekoppeltes Kern-Elektron-Modellsystem variational gelöst. Für die Anwendbarkeit des Ansatzes war die Verwendung des Potfit-Algorithmus, um das Potential an die MCTDH-Form zu fitten, ein essentieller Schritt. Vergleicht man die Propagation der MCTDH-Gleichungen mit der Split-Operator-Methode, welche von Julian Albert durchgeführt wurde, so ist eine deutliche Zeitersparnis erkennbar:

**Tabelle 5.33:** sequenzielle Rechenzeiten: MCTDH vs Split-Operator.

Methode	SPF: X,Y,x,y	Gridpunkte NX,NY,Nx,Ny	dt [a.u.]	Rechenzeit für 4 fs
Split-Operator	-	101,101,81,81	0.1	17 h 41 min
MCTDH	8,8,8,8	101,101,81,81	variabel $\approx 0.1$	3 h 45 min

Die Rechnungen wurden mit gleicher Computerarchitektur durchgeführt: Intel Xeon CPU X5472 @3.00GHz. Bei komplizierten Dynamiken steigt die benötigte Anzahl an SPF-Funktionen und die Anwendbarkeit des MCTDH-Ansatzes sinkt. Bei längeren Rechenzeiten sinkt deshalb, wie z.B. in Rechnung #6, die Verlässlichkeit der Daten. Dies kann z.B. am Normverlust oder an Energieabweichungen vom Startwert erkannt werden. Als weiterer Maßstab für die Verlässlichkeit der MCTDH-Rechnung lassen sich zudem die Gewichte der niedrigst besetzten SPF betrachten. Diese Gewichte steigen bei allen betrachteten Rechnungen mit der Rechenzeit langsam an. Idealerweise liegen diese Gewichte im Bereich von  $< 10^{-2}$ . In den hier betrachteten Fällen lagen sie zwischen  $2.8 \times 10^{-3}$  (Rechnung #4) und  $2.5 \times 10^{-2}$  (in Rechnung #6). Die Summe der Population der 10 äußersten Gridpunkte lag ebenfalls bei  $< 10^{-2}$ . Es kann also gefolgert werden, dass verlässliche Daten produziert wurden, wobei im Vergleich zur Split-Operator-Technik die Rechenzeit um 78.8 % reduziert werden konnte. Dabei wurden verschiedene Startbedingungen analysiert, wobei sich zwei grundlegend unterschiedliche Klassen von Dynamiken beobachten ließen:

- **Diabatisch:** Kern- und Elektronendynamik sind nahezu entkoppelt. Der Kern bewegt sich und das Elektron bleibt statisch.
- **Adiabatisch:** Kern- und Elektronendynamik sind stark gekoppelt. Änderungen in der Kerndichte ziehen Änderungen in der Elektronendichte nach sich und umgekehrt. Die Kerndynamik findet auf Kreisbahnen statt und lässt sich daher als Rotation um einen Winkel  $\varphi$  darstellen.

Die diabatische Bewegung passiert die CI und die adiabatische Bewegung spielt sich auf dem unteren Potential ab. Rechnung #1 zeigt eine diabatische Dynamik, wobei der Kern von außen nach innen läuft und das Elektron seinen  $p_x$ -artigen Charakter behält. In Rechnung #6 liegt eine diabatische Dynamik vor, bei der der Kern von innen nach außen läuft und das Elektron vorwiegend  $p_y$ -artigen Charakter besitzt. Die Dynamik auf dem energetisch niedrigeren Potential ist hochgradig anharmonisch, was zur Spaltung der Wellenfunktion in verschiedene Teile führt, welche einerseits durch die Berechnung der adiabatischen Kerndichten  $\rho_1^n(R, t)$  und  $\rho_2^n(R, t)$  analysiert wurde und andererseits durch zusätzliche Rechnungen, die einzelne Teile der aufgespaltenen Wellenfunktion enthielten. Die durchgeführten Rechnungen sind ein Nachweis der Anwendbarkeit des MCTDH-Ansatzes für gekoppelte Kern-Elektron-Systeme.

Für zukünftige Arbeiten sind Parametervariationen der Kern-Masse  $M$  und Startposition  $R$ , sowie auch  $a$ ,  $b$ ,  $L$  und  $R_0$  von Interesse. Optimierungen der Rechenzeiten sind z.B. durch die Wahl einer günstigeren Gridgröße möglich, da Gridparameter gewählt wurden, die keine Vielfachen von 2 oder 3 sind.

## KAPITEL 6

# Exziton-Exziton-Annihilierung in molekularen Aggregaten

---

### 6.1 Vorbemerkungen

Für den Fall der diffusionslimitierten Exziton-Exziton-Annihilierung in unendlich langen Ketten kann die literaturbekannte phänomenologische Differentialgleichung verwendet werden:

$$dn/dt = -kn(t) - \gamma(t)n(t)^2 \quad (6.1)$$

$k$  ist die Deaktivierungskonstante 1.Ordnung und  $\gamma(t)$  ist die zeitabhängige Annihilierungskonstante 2.Ordnung und  $n(t)$  bezeichnet die Exzitonendichte. Die Lösung dieser Gleichung<sup>59</sup> lässt sich analytisch bestimmen und wird oft als Fitfunktion verwendet.<sup>60–62</sup>

$$\frac{n}{n_0} = \frac{\exp(-kt)}{1 + (2n_0\gamma_0/\sqrt{k}) \operatorname{erf}(\sqrt{kt})} \quad (6.2)$$

Diese Lösung gilt für diffusionslimitierte Annihilierung. Im Falle rein eindimensionaler Diffusion ist  $\gamma = \gamma_0/\sqrt{t}$ . Andere Formulierungen für höher dimensionale Diffusion können ebenso verwendet werden. Alternative Fitansätze dazu sind zum Beispiel Summen von Exponential-Funktionen, siehe Referenz,<sup>61,63</sup> welche dem Szenario statischer Exzitonen, die über langreichweitige Kopplungen interagieren, entspricht.

Die numerische Lösung der Gleichungen (A.28) und (A.30), die auf einem quantenmechanischen Hamilton-Operator basieren, ermöglicht nun eine vollständige Beschreibung verschiedenartiger Schemata, wie z.B. den Grenzfall statischer Exzitonen, die über langreichweitige Wechselwirkungen interagieren, als auch den der diffusionslimitierten Annihilierung. Langreichweitige Kopplungen sind über die Definition der Kopplungsmatrizen einbeziehbar. Die geometrische Anordnung der Monomere schlägt sich ebenfalls in den Kopplungsmatrizen nieder. Diffusionslimitierte Annihilierung ergibt sich für nicht direkt gekoppelte Exzitonen mit den Parametern  $\Upsilon \gg F$  und  $r \gg k$ . Dies wird oft als Normalfall angenommen. Man nimmt dabei also an, dass Exzitonen weit voneinander entfernt sind und für den Fall, dass sich zwei Exzitonen treffen, annihilieren diese instantan. Ob sich dieses Bild auch mit Hilfe eines mikroskopischen Ansatzes ergibt, wird in diesem Kapitel untersucht.

Der einfachste Ansatz ist der einer Tridiagonal-Matrix, d.h. nur direkt benachbarte Monomere koppeln miteinander. Eine solche Matrix ist in Gl. (6.3) für ein lineares Hexamer gezeigt. Mit dem Ausdruck lineares Hexamer ist eine nicht-zyklische eindimensionale Kette von sechs Monomeren  $M_i$  gemeint:

$$M_1 - M_2 - M_3 - M_4 - M_5 - M_6$$

$$A_{mn} = A \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

$A_{mn}$  in Gl. (6.3) steht hierbei für die Matrix der Raten, d.h.  $F_{mn}$ ,  $\mathcal{F}_{mn}$  und  $Y_{mn}$ .  $F_{mn}$  ermöglicht Energietransfer zwischen den ersten angeregten Zustände und  $\mathcal{F}_{mn}$  zwischen den höher angeregten Zuständen.  $Y_{mn}$  ist für die Exzitonfusion und -fission verantwortlich. Werden die Indizes  $mn$  angegeben, wie in  $A_{mn}$ , so ist im Folgenden immer die Matrix gemeint, während  $A$  ohne Index für den Vorfaktor steht.

Um langreichweitige Kopplungen in das System einzuführen, können zusätzliche Nebendiagonal-Elemente verwendet werden. In Gl. (6.4) ist eine Kopplung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn im linearen Hexamer gezeigt. Wäre das Hexamer zyklisch, so hätte es die zusätzlichen Elemente an den Stellen  $A_{16}, A_{61}, A_{15}, A_{51}, A_{26}, A_{62}$ .

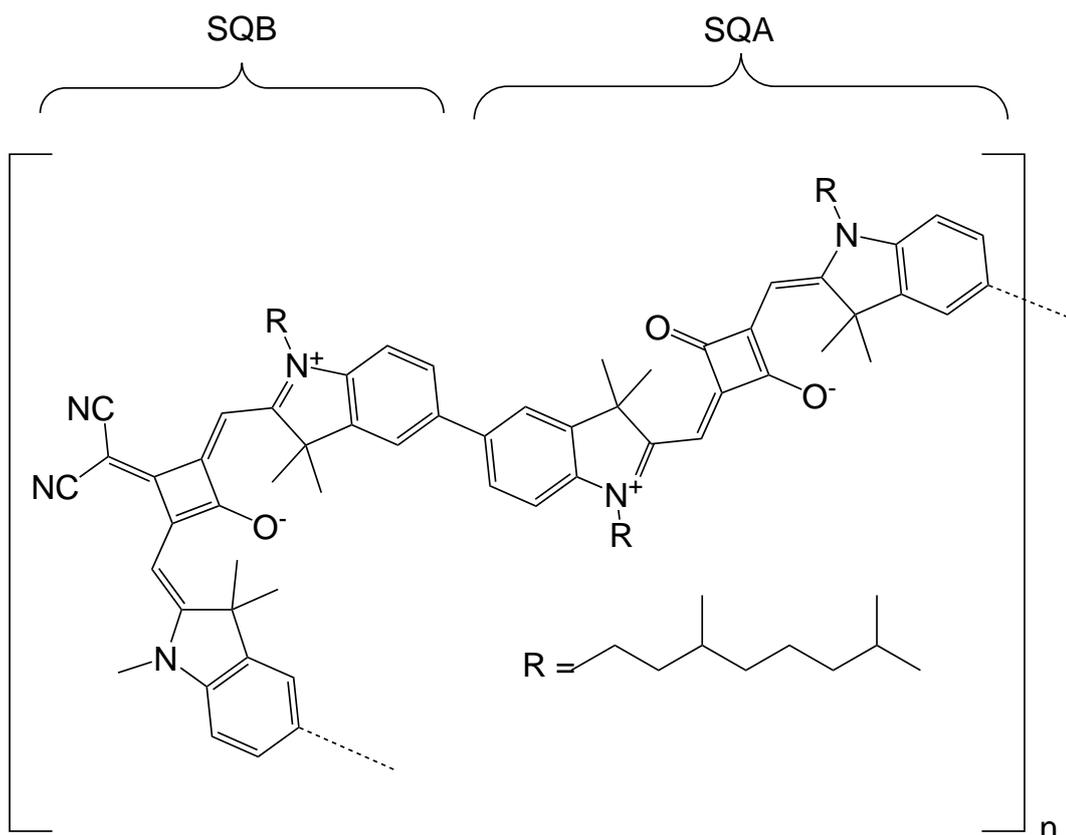
$$A_{mn} = \begin{pmatrix} 0 & A_{NN} & A_{ONN} & 0 & 0 & 0 \\ A_{NN} & 0 & A_{NN} & A_{ONN} & 0 & 0 \\ A_{ONN} & A_{NN} & 0 & A_{NN} & A_{ONN} & 0 \\ 0 & A_{ONN} & A_{NN} & 0 & A_{NN} & A_{ONN} \\ 0 & 0 & A_{ONN} & A_{NN} & 0 & A_{NN} \\ 0 & 0 & 0 & A_{ONN} & A_{NN} & 0 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Die Kopplung zu übernächsten Nachbarn wird mit NN und an übernächste Nachbarn als ONN bezeichnet. Alle verwendeten Raten- bzw. Kopplungsmatrizen sind symmetrisch, d.h.  $A_{12} = A_{21} = A_{NN}$  und  $A_{13} = A_{31} = A_{ONN}$ , solange dies nicht explizit anders angegeben wird. Falls nicht anders angegeben sind alle Größen in atomaren Einheiten definiert. Es sollen im Folgenden beispielhaft zwei experimentell untersuchte Systeme, bei denen Exzitonen-Annihilierung auftreten kann, untersucht werden. Zuerst wird ein kleineres System, ein Squarain-basiertes Heteropolymer, untersucht und anschließend ein größeres System, bestehend aus  $\pi$ -gestackten Polymeren (MEH-PPV).

## 6.2 Exziton-Exziton-Annihilierung im Squarain basierten Kopolymer

Polymere, die eine geringe Bandlücke und ein breites Absorptionsspektrum besitzen, sind zur Verwendung im Bereich der Solarzellen und zur Herstellung optoelektronischer Geräte von Interesse. Eine mögliche Realisierung eines solchen Polymers sind Indolenine Squarain Farbstoffe.

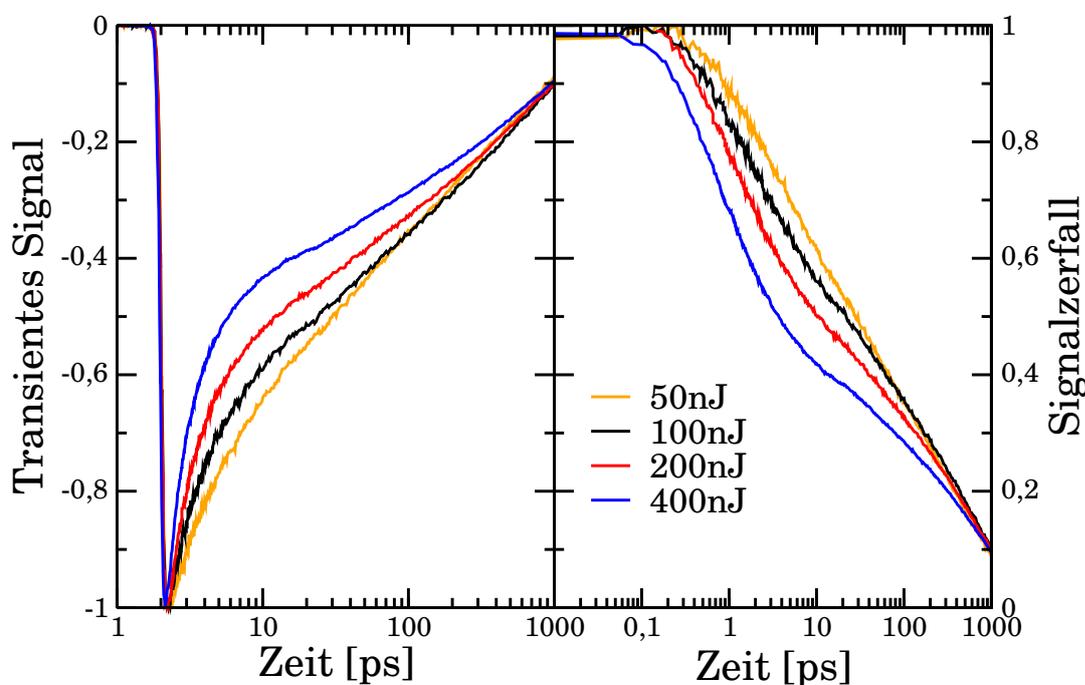
Das im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Polymer besteht aus zwei unterschiedlichen Monomereinheiten SQA und SQB. Ein Ausschnitt ist in Abb. (6.1) dargestellt. Das Polymer wurde in der Lambert Gruppe synthetisiert und spektroskopisch untersucht.<sup>64</sup> Auffällig ist, dass das Polymer, im Bezug auf die beiden Monomere, stark rotverschoben absorbiert. Dies ist ein klarer Hinweis auf eine elektronische Kopplung im angeregten Zustand. Die Rotverschiebung deutet des Weiteren auf eine J-Aggregat-ähnliche Anordnung hin. Die für die Bande verantwortlichen Übergangsdipolmomente nehmen eine fixe parallele Geometrie ein, was den Einfluss signalverbreitender Effekte reduziert und somit zu einer scharfen Bande führt.



**Abbildung 6.1:** Heteropolymere  $[SQA-SQB]_n$  bestehend aus SQA und SQB.

Die optischen Eigenschaften wurden unter anderem durch transiente Ab-

sorption mit Femtosekunden-Auflösung untersucht. Im Bezug auf Exziton-Annihilierung-Prozesse sind hier laserenergieabhängige Messungen von Interesse. Der Zerfall des transienten Absorptionssignals kann mit dem Zerfall der bevölkerten angeregten Zustände in Verbindung gebracht werden, da der Abfragepuls weniger resonante Übergänge erzeugen kann, wenn der Zustand zerfällt. Das Signal setzt sich im Wesentlichen aus einem Ausbleichen des Grundzustandes und stimulierter Emission zusammen.<sup>64</sup> Ein solches Spektrum in Toluol ist in Abb. (6.2) gezeigt. Um eine klare Korrespondenz von Experiment und Simulation zu erzeugen, wurde das Minimum des transienten Signals als neuer Zeitpunkt  $t = 0$  mit dem Wert 1 gesetzt. Dieser Signalzerfall wird im Folgenden jeweils mit numerischen Daten verglichen. Als Kurzschreibweise wird des Weiteren der Ausdruck "die Übereinstimmung" für "die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Signalzerfall und den numerischen Daten" verwendet.



**Abbildung 6.2:** Auf der linken Seite ist der Zerfall des transienten Absorptionssignals gezeigt und auf der rechten Seite der zugehörige Zerfall des auf eins normierten Signals. Die Kurven wurden bei  $15000 \text{ cm}^{-1}$  und unterschiedlichen Laserintensitäten aufgenommen: orange 50 nJ, schwarz 100nJ, rot 200nJ, blau 400nJ.

Das bei 50 nJ aufgenommene Absorptionssignal (orange) schneidet ab ca. 100 ps die anderen Signale. Dieses Verhalten ist vermutlich auf experimentelle Ungenauigkeiten zurückzuführen, weshalb im Folgenden der Fokus auf die Messungen bei 100 nJ, 200 nJ und 400 nJ gelegt wird.

Betrachtet man den Zerfall in der logarithmischen Auftragung, so fällt auf, dass

der Bereich bis 100 ps einen komplizierten Verlauf darstellt. Ein Fit mit Hilfe von Gl. (6.2) scheiterte, außer die Diffusionskonstante  $\gamma_0$  wird als Fitvariable verwendet, was bedeutet, dass diese phänomenologische Differentialgleichung das Experiment nicht vollständig beschreiben kann.

Die Länge des Polymers wurde auf ca. 23 (SQA-SQB)-Einheiten abgeschätzt.<sup>64</sup> Die Geometrie des Polymers legt ein eindimensionales Kopplungsmodell nahe. Ein Ansatz, der nur Kopplungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt, scheint als Ausgangspunkt sinnvoll, sodass die Kopplungsmatrizen  $F_{mn}$ ,  $\mathcal{F}_{mn}$ ,  $Y_{mn}$  tridiagonal angenommen werden. Um die experimentellen Daten zu reproduzieren, wurden Gl. (A.28) und (A.30) mit einem Runge-Kutta-Algorithmus 4. Ordnung gelöst.

### 6.2.1 Vorgehen zur Abschätzung der Parameter

Als Parameter treten die monoexponentiellen Relaxationsraten  $k_m$  (erster angeregter Zustand) und  $r_m$  (höher angeregter Zustand) auf. Um eine Annihilierung herbeizuführen, gilt weiterhin die Forderung  $r_m > k_m$ . Die Größe der jeweiligen Kopplung muss nun durch iteratives Abgleichen der Rechnung mit dem Experiment bestimmt werden, da mehr zu bestimmende Parameter vorliegen als Bestimmungsgleichungen (in diesem Fall experimentelle Daten). Zusätzlich zu den Kopplungen  $k_m$ ,  $r_m$ ,  $F$  und  $K$  benötigt man einen sinnvollen Ansatz zur Bestimmung der Anfangspopulationen  $P_m(0; E_j)$ . Als systematischer Ansatz für zukünftige Arbeiten wäre auch die Verwendung eines genetischen Algorithmus möglich.

Um eine systematische Verbesserung der Übereinstimmung von experimentellen Daten und numerischer Berechnung zu erreichen, benötigt man also ein Schema. Ein solches wurde durch Festsetzung einer Prioritätenliste aufgestellt: Zuerst gilt es, eine gute Übereinstimmung im Bereich bis 100 ps zu erreichen, in dem direkte Annihilierung stattfindet. Der ultraschnelle Zerfall der Signale und die dabei charakteristische Krümmung lassen bei der Bestimmung der Annihilierungskonstante  $\Upsilon$  und der Relaxationsrate  $r_m$  nur wenig Spielraum. Diese beiden Parameter sind also zusammen zu betrachten, da sie starken Einfluss auf den anfänglichen Verlauf der Kurven haben.

Danach versucht man die numerischen Ereignisse zu späteren Zeiten, d.h. ab 100 ps, zur Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu bringen. Diese sind jedoch weniger genau definiert, da sich hier mehrere Prozesse überlagern. Damit ist gemeint, dass mehrere in Gl. (A.28) und (A.30) auftretende Terme vergleichbare numerische Werte annehmen. Normalerweise ist dieser Zeitbereich - im Gegensatz zu früheren Zeiten - stärker von der Diffusionsrate  $F$  und der Relaxationsrate  $k_m$  abhängig. Auf Grund dieser Überlagerung sind diese beiden Parameter als Paar zu betrachten, da sie eine sehr ähnliche Wirkung auf den Zerfall besitzen. Das bedeutet also, dass monoexponentieller Zerfall mittels  $k_m$  und diffusionskontrollierter Annihilierung über  $F$  (und  $\Upsilon$ ) nicht voneinander getrennt betrachtet werden können. Die Diffusionsrate der höher angeregten Zustände  $\mathcal{F}$  hat im Normalfall ( $r_m > k_m$ ) keinen nennenswerten Einfluss, da Populationen  $N(t)$  zu

kurzlebig sind und wird deshalb im Folgenden vernachlässigt. Als Erstes wurde ein möglichst einfacher Ansatz verwendet, weshalb folgende Näherungen benutzt wurden:

- Die Relaxationsraten  $k_m$  und  $r_m$  sind für alle Monomere gleich  $\rightarrow$  Index  $m$  wird unterdrückt.
- Die Startpopulationen  $P_m(0; E_j)$  sind für alle Monomere identisch, so lange nicht anders angegeben  $\rightarrow$  Index  $m$  wird unterdrückt.
- $\mathcal{F} = 0$ , da  $r \gg k$ .

## 6.2.2 Ergebnisse

Welche Monomere miteinander koppeln, bestimmt die Form der Matrizen der Raten  $A_{mn}$ . Die Dynamik ist stark von diesen Matrizen abhängig, weshalb verschiedene Schemata untersucht werden:

- identische Monomere mit ausschließlicher Kopplung an nächste Nachbarn
- identische Monomere mit zusätzlichen Kopplungen an übernächste Nachbarn
- unterschiedliche Monomere mit ausschließlicher Kopplung an nächste Nachbarn

### Ausschließliche Kopplung an nächste Nachbarn

Wie schon angedeutet, ist eine grundlegende Schwierigkeit, das experimentelle Setup in realistische Anfangspopulationen zu übertragen. Aus den bekannten Laserparametern lässt sich eine Anregungswahrscheinlichkeit eines Monomers für verschiedene Laserintensitäten  $E_j$  ausrechnen. Da die Anregungswahrscheinlichkeiten oberhalb von 10% liegen, müssen Sättigungseffekte berücksichtigt werden:

$$P(0; E_j) = 1 - \exp(-M_j * Q(\epsilon)) \quad (6.5)$$

$$P(0; E_j) = 1 - (0.95)^{(2j)} \quad (6.6)$$

$M_j$  ist die Photonenzahl pro  $\text{cm}^2$  und  $Q$  der Absorptionsquerschnitt in  $\text{cm}^2$ .  $j$  ist hierbei 1, 2 oder 3 mit  $E_1 = 100 \text{ nJ}$ ,  $E_2 = 200 \text{ nJ}$  und  $E_3 = 400 \text{ nJ}$ .

Der Wert 0.95 ergibt sich für  $M_j = 1.27 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  und  $Q = 4.01 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ .<sup>64</sup> Hierbei wurde der Einfachheit halber für beide Polymerbausteine SQA und SQB derselbe gemittelte Extinktionskoeffizient  $\epsilon = 1.05 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  verwendet, der linear in die Berechnung von  $Q(\epsilon)$  eingeht. Eine Verdopplung der Energie  $E_j$  bewirkt eine Verdopplung von  $M_j$ . Eine Analyse unter Berücksichtigung der asymmetrischen Struktur und mit Hilfe von asymmetrischen Startpopulationen  $P_m(0; E_j)$  für verschiedene Monomere  $m$  wird in Abschnitt (6.2.5) durchgeführt.

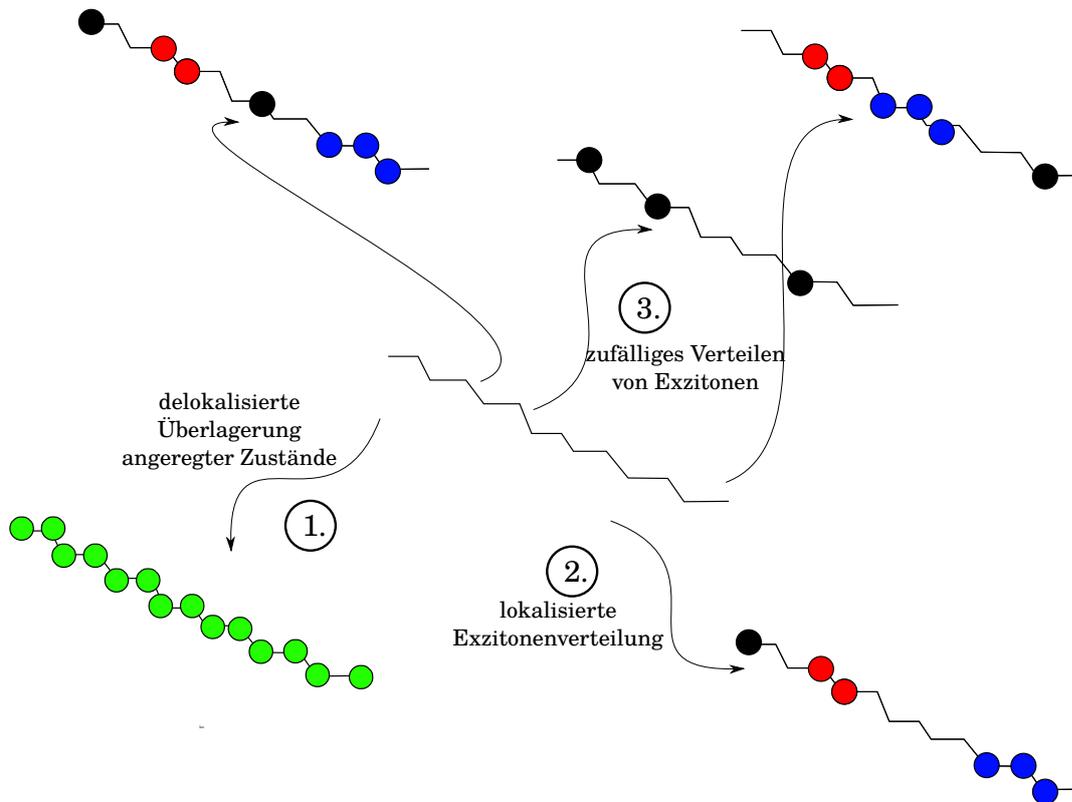
Die gemäß Gl. (6.6) berechneten Anregungswahrscheinlichkeiten für  $j = 1, 2, 3$  lauten:  $P(0; E_1) = 0.10$ ,  $P(0; E_2) = 0.19$ ,  $P(0; E_3) = 0.34$ .

Eine gleichmäßige Verteilung ist ein naheliegender Ansatz. Das zufällige Platzieren der Exzitonen über die Exzitonen-Systemlänge  $N_{Ex}$  ist genauso denkbar. Informationen zu Übergangsdipolmoment und Orientierung der Monomere alleine sind nur von bedingtem Nutzen, da Störungen durch die Umgebung die erwartete Startpopulation stark beeinflussen können. Ausführliche Analysen unter expliziter Berücksichtigung der Umgebung gestalten sich auf Grund der großen Anzahl an Molekülen schwierig. Es wurden deshalb verschiedene Szenarien untersucht:

1. identische Startpopulationen für alle Monomere
2. durch Umgebung oder spezielle Geometrie dominierte, lokalisierte Exzitonpopulationen
3. durch einen Zufallsprozess lokalisierte Exzitonpopulationen

Zur Veranschaulichung der drei genannten Szenarien kann Abb. (6.3) zur Rate gezogen werden. Punkt eins bildet im verwendeten Ansatz das delokalisierte Bild nicht vollständig ab, da die Näherung der instanten Dephasierung verwendet wurde. Wellenfunktionen der Form  $\psi = |g, e\rangle + |e, g\rangle$  oder  $\psi = |g, g\rangle + |e, e\rangle$  verlieren ihre feste Phasenbeziehung. Zur Beschreibung von kohärenten Beiträgen zur Dynamik des Systems müssten Nebendiagonalelemente der Dichtematrix (Kohärenzen) berechnet werden, was als Erweiterung für zukünftige Arbeiten denkbar ist. Die Gleichbesetzung aller Zustände unter Verwendung der instantanen Dephasierung ermöglichte keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (deshalb hier nicht gezeigt). Das Phänomen der Dephasierung ist gut untersucht und es ist bekannt, dass Dephasierung mit Lokalisierungen verknüpft ist.<sup>65</sup> Solche Lokalisierungen können schon durch kleine Störungen<sup>66,67</sup> oder Relaxationen auftreten.<sup>65</sup> Für ein Heteropolymer in Lösung bei Raumtemperatur ist eine vollständige Delokalisierung als kurzlebig zu betrachten (fs-Bereich).<sup>68</sup> Die Unterscheidung zwischen lokalisiert und zufällig lokalisierten Verteilungen ist zunächst apriori nicht möglich, da beide vom Lokalisierungsmechanismus abhängen.

Als erster Ansatz wird die Hypothese einer durch einen Zufallsprozess erzeugten, lokalisierten Exzitonen-Verteilung verwendet. Dazu wurden die Exzitonen mit Hilfe eines Zufallsgenerators über das Polymer verteilt und die sich ergebende Dynamik berechnet. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt mit anschließender Mittelung über die verschiedenen Dynamiken. Das Ergebnis hängt hierbei stark von der Anzahl der zu verteilenden Exzitonen im Vergleich zur Kettenlänge ab. Dabei wurden Kettenlängen zwischen 3 und 46 getestet, wobei in keinem Fall eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Daten erreicht werden konnte. Zur Analyse dieser Beobachtung wird nun die hypergeometrische Verteilung (entspricht der Poisson-Verteilung für große Stichproben) zur Verteilung der Exzitonen auf die vorhandenen Plätze verwendet. Die verwendete Analogie ist, dass der Vorgang einer Laseranregung vergleichbar mit dem zufälligen



**Abbildung 6.3:** Ausgehend von einem unangeregten Polymer in der Mitte der Abbildung sind drei Szenarien, mit 1., 2., 3. bezeichnet, dargestellt: 1. In der unteren linken Ecke ist eine delokalisierte Superposition mehrerer Zustände gezeigt. 2. In der unteren rechten Ecke ist eine mögliche lokalisierte Anregung dargestellt. 3. In der oberen Hälfte des Bildes sind verschiedene, zufällige Exzitonverteilungen skizziert.  $\bar{P}^1(t; E_j)$  ist schwarz markiert,  $\bar{P}^2(t; E_j)$  rot und  $\bar{P}^3(t; E_j)$  blau.

Ziehen einer Kugel aus einer Urne ohne Zurücklegen ist. Die Wahrscheinlichkeit  $W(X = k; E_j)$  für  $k$  Exzitonen hängt hierbei von der Anzahl der Kugeln (Moleküle)  $N$ , der Anzahl von Exzitonen  $M$  und der Stichprobengröße  $n$  (Kettenlänge) ab. Die Anzahl der Exzitonen im System ist in diesem Denkansatz proportional zur Laserenergie  $E_j$ . Es gilt:

$$W(X = k; E_j) = \frac{\binom{M}{k} \binom{N - M}{n - k}}{\binom{N}{n}} \quad (6.7)$$

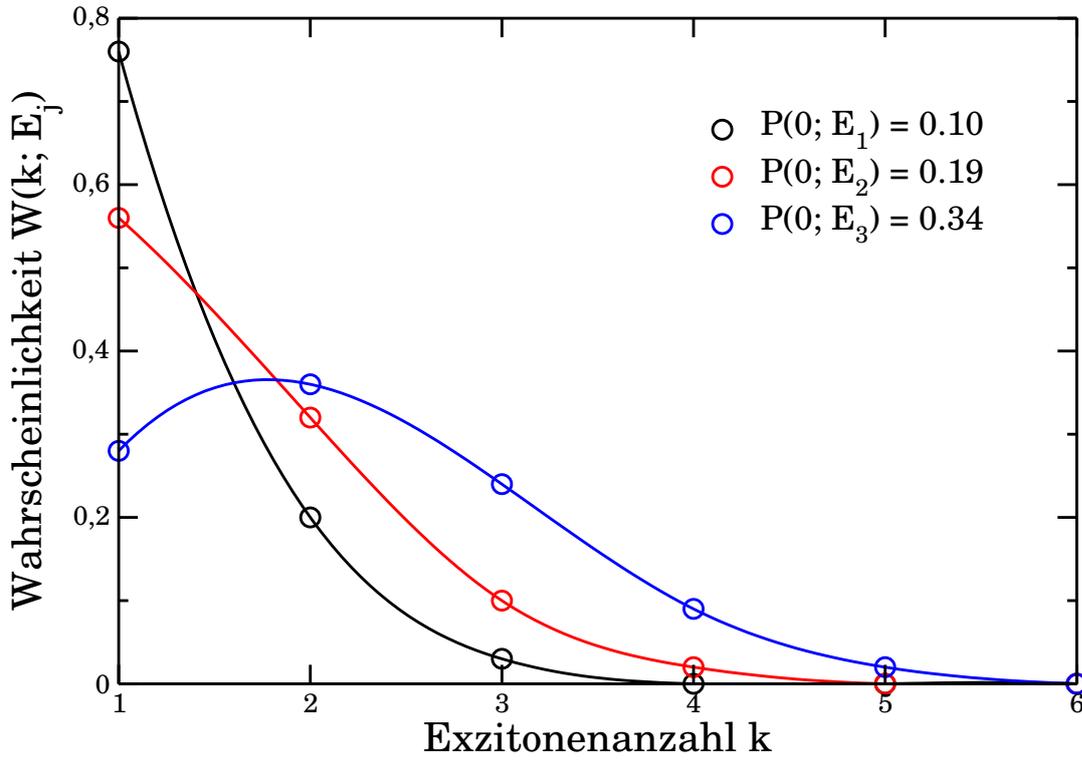
Die Abhängigkeit der Verteilung  $W(X = k; E_j)$  von  $E_j$  spiegelt sich in höheren

Werten von  $M$  bei gleichem  $N$  wider. Zieht man zum Beispiel aus einer Grundgesamtheit von 1000 Kugeln ( $N = 1000$ ), genau  $X$ -mal, so lässt sich die Wahrscheinlichkeit angeben, dass genau  $k$  gezogen wurden, die Exzitonen sind. Die Wahrscheinlichkeit für das Einzelergebnis  $P(0; E_j)$  wird in diesem Bild zur Anzahl der vorhandenen Exzitonen  $M$ . Für  $N = 1000$ , ergibt sich also zum Beispiel  $M = 100$  bei  $P(0; E_1) = 0.10$ .  $n$  gibt die Stichprobengröße an. Welche Teile des Polymers vom Laser angeregt werden und wie sich das daraus resultierende Signal zusammensetzt, ist unbekannt.  $n$  ist also nicht klar definiert. Als Näherung wird  $n$  hier als gemittelte effektive Kettenlänge  $N_{\text{eff}}$  eingeführt, für die nun ein verlässlicher Wert benötigt wird. Da allerdings apriori nicht eindeutig geklärt werden kann, welche Einheit am Besten als Monomer definiert werden sollte, gibt es auch hier wiederum verschiedene Möglichkeiten für Kettenlänge  $N_{\text{eff}}$ , da diese von der Wahl eines Exzitonenplatzes (Monomer) abhängt. Im Sinne einer zufälligen Anregung könnte man z.B. direkt die gemittelte Polymerlänge  $N \approx 2 \times 23 = 46$  verwenden. Das bedeutet, dass ein SQA und ein SQB jeweils ein Monomer darstellen. Alternativ könnte man auch  $[\text{SQA-SQB}]_x$ -Einheiten benutzen. Dieses Bild folgt aus der Hypothese der Existenz langlebiger delokalisierte Anregungen über  $x$ -Paare von SQA und SQB. Für  $x$  kann als Näherung die Delokalisierungslänge  $N_{\text{deloc}}$  benutzt werden, welche in diesem System auf 3.7 abgeschätzt wurde.<sup>64</sup> Damit ergibt sich eine Exzitonen-Systemgröße von  $N_{\text{eff}} \approx 6$ , welche im Folgenden angenommen wird. Die ermittelten Werte von  $W(k; E_j)$  bezeichnen die Wahrscheinlichkeiten, dass  $k$  Anregungen in einem bestimmten Polymer vorliegen.

Die Wahl der Systemgröße und Monomereinheiten beeinflusst auch die jeweiligen Matrizen  $F_{mn}$  und  $Y_{mn}$  und zwar nicht nur dadurch, dass die Werte der jeweiligen Kopplungen  $J$  und  $K$  sich ändern, sondern auch die Verstimmungen  $\Delta E_J$  und  $\Delta E_K$ . Siehe dazu die jeweiligen Definitionen (6.12) und (6.11) Die Anpassung der Monomerwahl und Systemgröße sollte also als flexibel betrachtet werden und möglichst so gewählt werden, dass alle verwendeten Parameter in einem für das betrachtete System realistischen Rahmen liegen. Für Laserenergie  $E_1$  ist  $W(k = 0, E_1)$  zum Beispiel 0.54, d.h. dass sich 54% der Moleküle im Grundzustand befinden. Diese Anteile tragen allerdings nicht zum transienten Absorptionsspektrum bei. Daher wurden alle Wahrscheinlichkeiten  $W(k = 1, 2, \dots, 6; E_j)$  renormiert, sodass gilt:

$$\sum_1^6 W(k; E_j) = 1 \quad (6.8)$$

Die renormierten Wahrscheinlichkeiten sind in Abb. (6.4) dargestellt. Beim Versuch eine Übereinstimmung der numerischen Daten mit den experimentellen zu erzielen, stellte sich heraus, dass, unabhängig von Kettenlängen und Kopplungen, eine prinzipielle Diskrepanz auftritt. Der Grund des Fehlschlagen des zufälligen Verteilens soll durch Einführung einer Signalfunktion  $S(t; E_j)$  gezeigt werden, die anschließend auch zur systematischen Annäherung an experimentelle Daten ge-



**Abbildung 6.4:** renormierte Wahrscheinlichkeiten  $W(k = 1, 2, \dots, 6; E_j)$  aufgetragen gegen die Exzitonenzahl.

nutzt werden kann.  $S(t; E_j)$  ist wie folgt definiert:

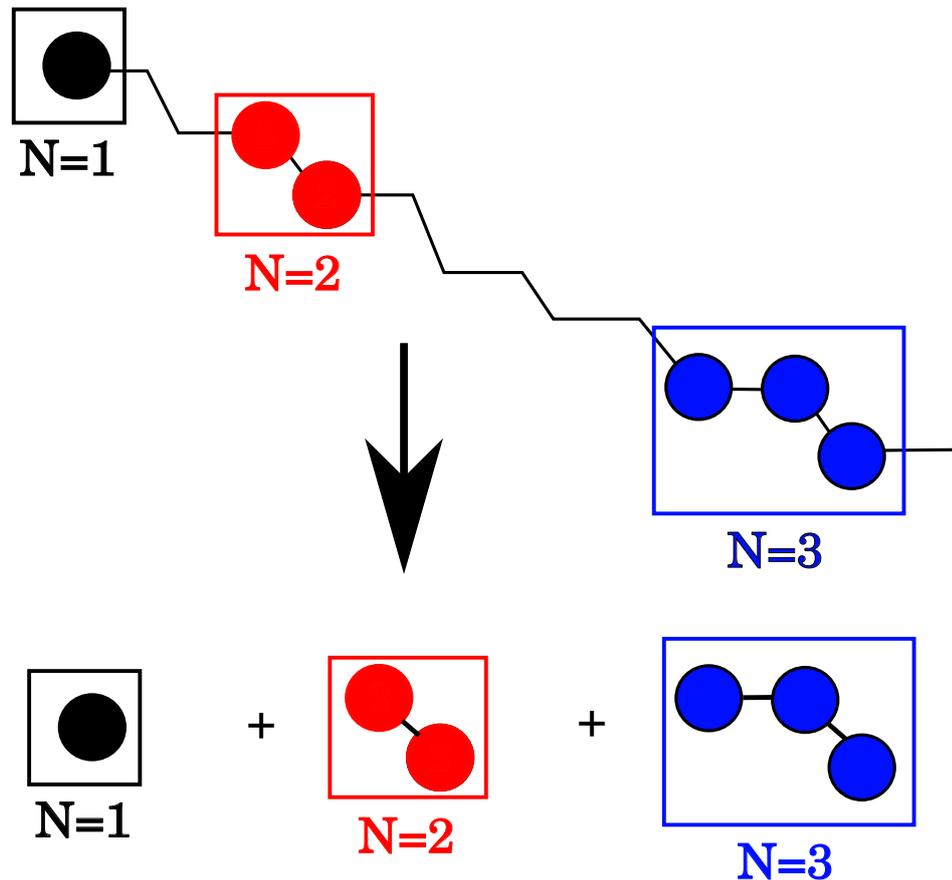
$$S(t; E_j) = \sum_{k=1}^6 c(N; E_j) \bar{P}^N(t; E_j) \quad (6.9)$$

$c(N; E_j)$  ist der Gewichtungsfaktor der gemittelten  $N$ -Exzitonpopulation  $\bar{P}^N(t; E_j)$ , die wiederum auf eins normiert ist. Der Normierungsfaktor berechnet sich aus der Anzahl der Exziton  $k$  (hier auch gleich  $N$ ), multipliziert mit der Startpopulation  $P(0, E_j)$ :

$$\bar{P}^N(t; E_j) = \frac{1}{N \times P(0; E_j)} \sum_{m=1}^N P_m^N(t; E_j) \quad (6.10)$$

$P_m^N(t; E_j)$  bezeichnet die  $N$ -Exzitonpopulation an der Stelle  $m$  (bis zur Kettenlänge  $N$ ). Es wird also angenommen, dass  $k=N$  gilt, was anschaulich bedeutet, dass eine lange eindimensionale Kette in mehrere kleinere, aber dafür jeweils voll besetzte Subsysteme aufgeteilt wird. Im betrachteten Fall ist dies eine gute Annahme, da  $F \ll \Upsilon$  gilt und daraus folgt, dass Exziton quasi statisch sind, sodass

eine Aufteilung des Gesamtsystems in kleinere Untereinheiten bestehend aus vollbesetzten Ketten verschiedener Länge vollzogen werden kann. Diese Untereinheiten werden dann mit Hilfe der Koeffizienten  $c(N; E_j)$  gewichtet. Dieses Vorgehen ist in Abb. (6.5) skizziert. Die so berechnete Signalfunktion  $S(t; E_j)$  kann anschlie-



$$c(1, E_j) \bar{P}^1(t; E_j) + c(2, E_j) \bar{P}^2(t; E_j) + c(3, E_j) \bar{P}^3(t; E_j)$$

**Abbildung 6.5:** Zerlegung der Dynamik des Gesamtsystems in kleinere Blöcke, die sich unabhängig voneinander entwickeln, wie sie in  $S(t; E_j)$  auftreten.  $\bar{P}^1(t; E_j)$  ist schwarz markiert,  $\bar{P}^2(t; E_j)$  rot und  $\bar{P}^3(t; E_j)$  blau.

Bend zum Vergleich mit experimentellen Daten verwendet werden. Als Näherung für die Gewichtungsfaktoren  $c(N; E_j)$  werden die aus der hypergeometrischen Verteilung berechneten Werte  $W(k; E_j)$  verwendet. Streng genommen enthalten diese Werte von  $W(k; E_j)$  auch Konfigurationen, die nicht direkt nebeneinanderliegen. Die Berücksichtigung dieser Tatsache führt zu noch schlechteren Übereinstimmungen und wird deshalb nicht näher ausgeführt. Ebenso zu einer Verschlechterung der Übereinstimmung führt die Bevölkung von höher angeregten Populationen

$N_m(t; E_j)$  eines Monomers, weshalb  $N_m(0; E_j) = 0$  verwendet wurde. Für die jeweiligen Werte von  $E_j$  ergeben sich Gewichtungsfunktionen  $c(N; E_j)$ , die in Tab. (6.6) abgebildet sind:

**Tabelle 6.6:** verwendete Gewichte im eindimensionalen Modell gemäß der hypergeometrischen Verteilung.

	$c(1; E_j)$	$c(2; E_j)$	$c(3; E_j)$	$c(4; E_j)$
$E_1$	0.76	0.20	0.03	0.00
$E_2$	0.56	0.32	0.10	0.02
$E_3$	0.28	0.36	0.24	0.02

$c(1, E_2)$  setzt sich also zu 76 % aus 1-Exzitonpopulation, 20 % aus 2-Exzitonpopulationen und zu 3 % aus 3-Exzitonpopulationen zusammen. Höhere exzitonische Anteile  $c(5; E_j)$  und  $c(6; E_j)$  sind vernachlässigbar gering. Um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Numerik zu erreichen, wurden die auftretenden Parameter  $k$ ,  $r$ ,  $F_{mn}$  und  $\Upsilon_{mn}$  variiert. Man betrachte dazu noch einmal die Definitionen von  $F_{mn}$  und  $\Upsilon_{mn}$ :

$$F_{mn} = \frac{2|J_{mn}|^2 k_{mn}}{\underbrace{(E_m - E_n)^2}_{\Delta E_J^2} + \hbar^2 k_{mn}^2} \quad (6.11)$$

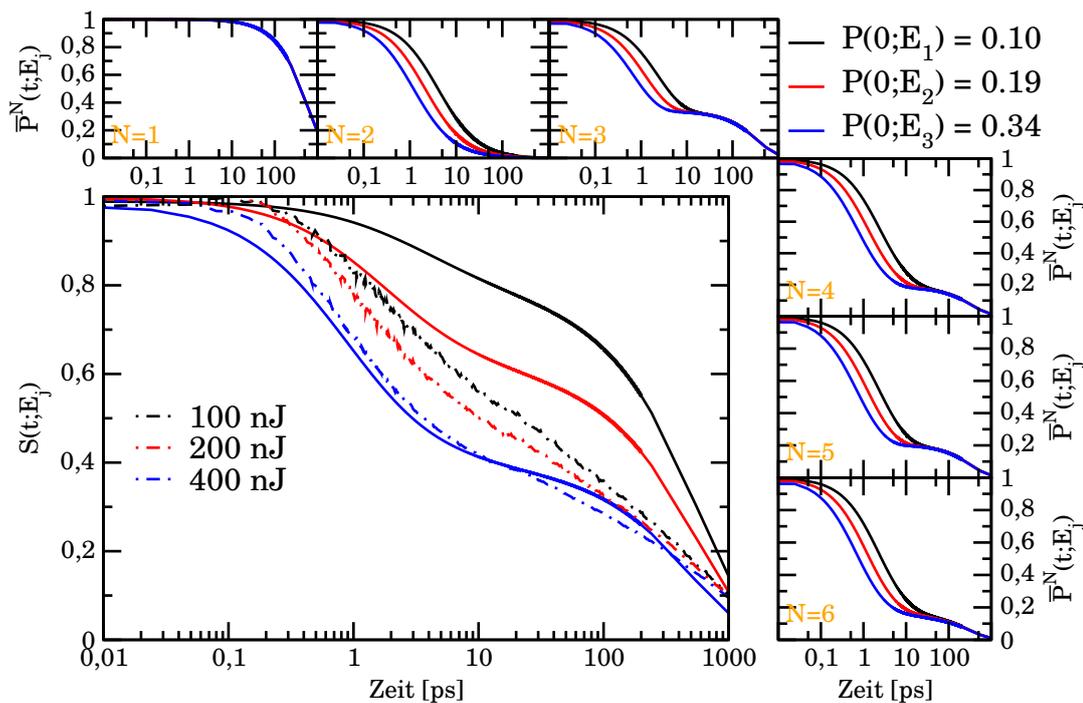
$$\Upsilon_{mn} = \frac{2|K_{mn}|^2 (k_{mn} + r/2)}{\underbrace{(\mathcal{E}_m - E_m - E_n)^2}_{\Delta E_K^2} + \hbar^2 (k_{mn} + r/2)^2} \quad (6.12)$$

Man sieht, dass zusätzlich zu  $J_{mn}$ ,  $K_{mn}$ ,  $k$  und  $r$  energetische Verstimmungen  $\Delta E_J$  und  $\Delta E_K$  auftreten. Für  $\Delta E_K$  kann eine Verstimmung von null angenommen werden, da eine Mannigfaltigkeit von angeregten Zuständen existiert. Man kann sich die Kopplung  $K_{mn}$  also auch als effektive Kopplung, die sich als Mittelung mehrerer Kopplungen ergibt, vorstellen. Für  $J_{mn}$  gilt diese Argumentation nicht, da hier die Energiedifferenzen  $E_m$  und  $E_n$  auftreten. Sind diese nicht identisch, so existiert eine Verstimmung  $\Delta E_J \neq 0$ . Selbst bei Kopplungen zwischen identischen Monomeren  $m$  kann es zu Verstimmungen über Umgebungseffekte kommen, weshalb  $\Delta E_J = 0$  keine verlässliche Annahme darstellt. Für den Angleich an experimentelle Daten ist die Bestimmung der Größe  $\Delta E_J$  zunächst jedoch nicht nötig. Eine Abschätzung dieser Größe wird am Ende des Kapitels vorgenommen. Eine mögliche Parameterkombination ist in (6.7) gezeigt.

**Tabelle 6.7:** Parametersatz der numerischen Berechnung.

$k$	$4.10 \cdot 10^{-8}$ a.u.	$t = 590$ ps
$r$	$5.00 \cdot 10^{-3}$ a.u.	$t = 4.84$ fs
$F_{mn}$	$13.0 \cdot 10^{-9}$ a.u.	$t = 1.86$ ns
$\Upsilon_{mn}$	$6.00 \cdot 10^{-5}$ a.u.	$t = 403$ fs
$dt$	10 a.u.	0.242 fs

Die Kopplungsmatrizen wurden tridiagonal angesetzt, d.h. dass ausschließlich direkt benachbarte Monomere miteinander koppeln. Die angegebenen Zeiten  $t$  sind Lebensdauern (Zerfall auf den Bruchteil  $\frac{1}{e}$ ). Diese Werte sind als grobe Richtwerte zu verstehen, da im Allgemeinen kein einfaches exponentielles Verhalten  $e^{-zt}$  gilt ( $z = k, r, \Upsilon, F$ ). Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abb. (6.8) dargestellt. Mit den

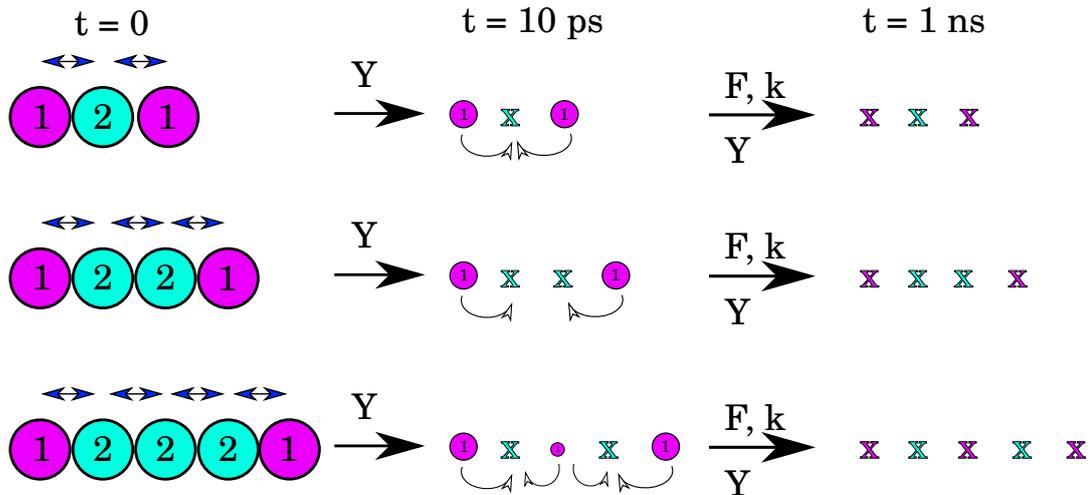


**Abbildung 6.8:** Die größere Abbildung links unten enthält die experimentellen Daten jeweils als gestrichelte Kurven: 100 nJ schwarz, 200 nJ rot, 400 nJ blau zusammen mit den Signalfunktionen  $S(t; E_j)$ , die durch durchgezogene Linien gekennzeichnet sind. In den restlichen kleineren Graphen sind jeweils die  $N$ -Exzitenpopulationen gezeigt. Startend mit  $N = 1$  links oben, bis  $N = 6$  rechts unten.

vorgegebenen Signalfunktionen konnte keine Übereinstimmung zwischen berech-

netem Populationszerfall und experimentellem Signalzerfall für alle drei Kurven erreicht werden. Lediglich eine grobe Übereinstimmung für jeweils eine Kurve konnte erzielt werden, welche in diesem Fall die blaue Kurven ist. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven sind viel stärker als dies bei den experimentellen Daten der Fall ist. Diese Beobachtung widerspricht der Hypothese, dass die Startpopulation durch zufälliges Verteilen von Exzitonen auf einer Kette definiert ist. Vor allem die Annahme, dass die Anzahl an zu verteilenden Exzitonen linear mit der Laserenergie skaliert, ist im betrachteten Fall nicht haltbar. Die Koeffizienten  $c(N; E_j)$  sind also zu stark von  $E_j$  abhängig. Die doppelte Abhängigkeit von  $E_j$ , sowohl in der Startpopulation eines Monomers  $P(0; E_j)$  als auch vom jeweiligen Gewicht  $c(N; E_j)$ , führt zu den starken Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Diese Annahme ist a priori durchaus sinnvoll, da bei höheren Laserenergien die Anregungswahrscheinlichkeit steigt und damit auch die Anzahl an Exzitonen. Eine Erhöhung der zufällig verteilten Exzitonen führt zu einer Verschiebung des Maximums zu höheren Gewichtungsfaktoren  $c(N, E_j)$ . Da es sich hierbei um ein Heteropolymer handelt, sind Lokalisierungen wahrscheinlich. Diese treten hier wohl unabhängig von der Laserenergie auf und führen zu ähnlichen, lokalisierten Konfigurationen. Es lässt sich also folgern, dass die Anregungsenergie immer auf ähnliche Untereinheiten lokalisiert und nicht zufällig verteilt vorliegt. Dies erklärt, warum alle getesteten Kettenlängen und Parametersätze keine zufriedenstellenden Ergebnisse produzierten.

Der Übergang vom zufälligen Verteilen der Exzitonen zur Anregung weniger lokalisierter Teile ist nun durch Eliminierung bzw. Reduktion der  $E_j$ -Abhängigkeit in den Gewichtungsfaktoren  $c(N; E_j)$  möglich. Am Zerfall der  $N$ -Exzitonpopulationen lässt sich abschätzen, wie die Gewichtungsfaktoren angepasst werden können, um eine bessere Übereinstimmung zu gewährleisten. Es ergibt sich, dass der 1-Exzitonanteil  $c(1; E_j)$  der verschiedenen Signalfunktionen  $S(t; E_j)$  jeweils bei ca. 30% liegen muss. Für die höher exzitonischen Populationen in der Signalfunktion ist eine solch klare Aussage nicht mehr möglich, da die Unterschiede in den jeweiligen Zerfallskurven weniger drastisch ausfallen. Allgemein lässt sich jedoch feststellen, dass mit zunehmender Exzitonenzahl  $N$  auch die Zerfallsrate im ps-Bereich steigt. Allerdings gilt dies für ungerade Werte von  $N$  stärker als für gerade Werte von  $N$ , was am schwächer ausgeprägten Randeffect von geraden Werten von  $N$  liegt. Eine schematische Erklärung der Randeffecte für Kettenlängen von  $N = 3, 4, 5$  ist in Abb. (6.9) dargestellt. Exzitonen, die am Rand liegen, besitzen nur einen direkten Nachbarn und werden als Randexzitonen bezeichnet, wobei Exzitonen mit zwei Nachbarn als Mittelexzitonen tituliert werden. Betrachtet man ein Monomer  $m$ , so existiert je direktem Nachbarn  $n$  ein Annihilierungsterm  $\Upsilon P_m(t)P_n(t)$ . Randexzitonen zerfallen also immer langsamer als Mittelexzitonen. Die Population der Randexzitonen fällt also am langsamsten ab. Im Tri-Exziton ist das Mittelexziton  $P_2^3(t; E_j)$  ab ca. 10 ps nahezu null, was als Loch bezeichnet wird (in Graphiken als "x" dargestellt). Für gerade Kettenlängen  $N$  existiert in der Mitte der Kette immer ein Paar mit gleichen Populationen, was zu einer leicht-



**Abbildung 6.9:** Gezeigt sind die schematischen Verläufe von  $P_m^3(t; E_j)$  oben,  $P_m^4(t; E_j)$  Mitte und  $P_m^5(t; E_j)$  unten. Die beiden Exzitonen am Rand sind violett und mit einer Eins markiert, da sie nur einen nächsten Nachbarn besitzen. Exzitonen mit zwei direkten Nachbarn sind mit der Nummer Zwei und der Farbe türkis gekennzeichnet. Die Population der Randexzitonen fällt also am langsamsten ab, was ab ca. 10 ps zu "Löchern" bei benachbarten Exzitonen führt, die mit "x" dargestellt sind. Für gerade Kettenlängen  $N$  existiert in der Mitte der Kette immer ein Paar mit gleicher Population, was zu einer leichten Reduktion des Randeffects in  $\bar{P}^N(t; E_j)$  führt. Die Bedeutung des Randeffects ist bei  $\bar{P}^3(t; E_j)$  am höchsten, gefolgt von  $\bar{P}^5(t; E_j)$  und so weiter. Die niedrige Population der Exzitonen, direkt neben Randexzitonen, führt zu einer "Propagation" des Randeffects, die sich als Zickzack-Struktur in  $P_m^N(t; E_j)$  für ungerade Kettenlängen  $N$  nieder schlägt. Je höher die Kettenlänge, umso geringer ist der Randeffect in der gemittelten Population  $\bar{P}^N(t; E_j)$ . Lochartige Konfigurationen werden über Annihilierung, die von der Diffusion  $F$  ermöglicht wird und mono-exponentiellen Zerfall mittels  $k$  abgebaut.

ten Reduktion des Randeffects in  $\bar{P}^N(t; E_j)$  führt. Deshalb ist die Bedeutung des Randeffects bei  $\bar{P}^3(t; E_j)$  am größten, gefolgt von  $\bar{P}^5(t; E_j)$  und so weiter. Die Population von direkt neben Randexzitonen liegenden Exzitonen ist nach wenigen Zeitschritten sichtbar niedriger als die Population der restlichen Exzitonen. Für  $N = 5$  ist das mittlere Exziton also umgeben von zwei Exzitonen mit deutlich niedriger Population, was zu einer Verlangsamung der Annihilierung führt. Man könnte diesen Mechanismus als eine "Propagation" des Randeffects bezeichnen, da nach vollständiger Auslöschung aller Populationen  $P_2^5(t; E_j)$  und  $P_4^5(t; E_j)$ , die Populati-

on  $P_3^5(t; E_j)$  sich zu den Randpopulationen  $P_1^5(t; E_j)$  und  $P_5^5(t; E_j)$  analog verhält. Dieser Sachverhalt schlägt sich letztlich für ungerade Kettenlängen  $N$  in einer Zickzack-Struktur in  $P_m^N(t; E_j)$  nieder (entlang  $m$ ). Je höher die Kettenlänge, umso geringer ist der Randeffect in der gemittelten Population  $\bar{P}^N(t; E_j)$ . Die durch Annihilierung erzeugten Löcher können über Diffusion  $F$  mit nachfolgender Annihilierung oder über monoexponentiellen Zerfall via  $k$  abgebaut werden. Zur systematischen Angleichung der Simulation an die experimentellen Daten wurden die Koeffizienten  $c(N; E_j)$  für alle Werte von  $E_j$  individuell angepasst. Verwendet man für alle Werte von  $E_j$  dieselben Koeffizienten  $c(N)$ , so ist in diesem Fall auch eine mäßige Übereinstimmung erreichbar (nicht gezeigt). Die Fälle  $N = 5$  und  $N = 6$  sind unwahrscheinlich und verhalten sich zudem relativ ähnlich, weshalb ihre Anteile in  $c(4; E_j)$  zusammengefasst werden.

Die Signalfunktionen  $S(t; E_j)$  wurden nun schrittweise angepasst, um eine systematische Übereinstimmung zu erreichen. Der Schwerpunkt lag hierbei auf dem mittleren Zeitbereich, also von ca. 1 ps bis 100 ps. Es ergaben sich zwei unterschiedliche Szenarien, die zufriedenstellende Übereinstimmung bieten, wobei für jeweils folgende Koeffizienten  $c(N; E_j)$  verwendet wurde:

**Tabelle 6.10:** optimierte Gewichte im eindimensionalen Modell; nur nächste Nachbarn koppeln miteinander.

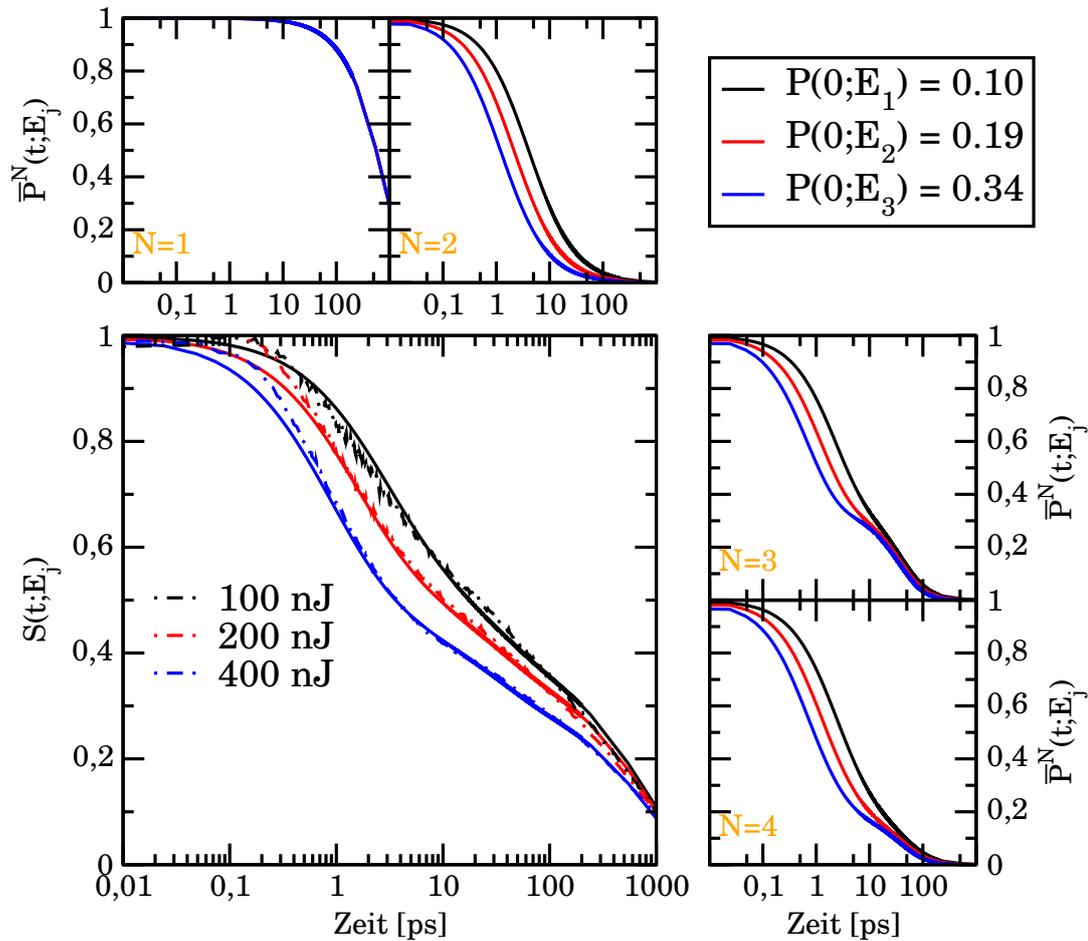
	$c(1; E_j)$	$c(2; E_j)$	$c(3; E_j)$	$c(4; E_j)$
$E_1$	0.37	0.33	0.27	0.03
$E_2$	0.35	0.31	0.30	0.04
$E_3$	0.30	0.35	0.30	0.05

Setzt man an, dass nur nächste Nachbarn miteinander gekoppelt sind, so ergibt sich folgender Parametersatz:

**Tabelle 6.11:** Parametersatz mit ausschließlicher Nächster-Nachbar-Koppelung.

$k$	$3.00 \cdot 10^{-8}$ a.u.	$t = 806$ ps
$r$	$5.00 \cdot 10^{-3}$ a.u.	$t = 4.84$ fs
$F$	$3.25 \cdot 10^{-7}$ a.u.	$t = 74.4$ ps
$\Upsilon$	$6.00 \cdot 10^{-5}$ a.u.	$t = 403$ fs
$dt$	10 a.u.	0.242 fs

Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. (6.12) gezeigt. Im Vergleich zum Para-



**Abbildung 6.12:** Die größere Abbildung links unten enthält die experimentellen Daten jeweils mit gestrichelten Linien gezeichnet: 100 nJ schwarz, 200 nJ rot, 400 nJ blau. In den äußeren, kleineren Graphen sind jeweils die Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$  gezeigt. Startend mit  $N = 1$  links oben, bis  $N = 4$  rechts unten. Die optimierten Signalfunktionen  $S(t; E_1)$ ,  $S(t; E_2)$  und  $S(t; E_3)$  sind in durchgezogenen Linien dargestellt. Nur nächste Nachbarn sind miteinander gekoppelt.

metersatz aus Tab. (6.7) wurde die Relaxationsrate des ersten angeregten Zustandes leicht reduziert und dafür die Kopplung  $F$  deutlich erhöht. Diese Erhöhung hat vor allem Einfluss auf den 100 ps Bereich.  $F$  wirkt in diesem Setup ausschließlich auf die Drei- und Vier-Exzitonpopulationen. Ist  $F = 0$ , so stagnieren diese Populationen nach ca. 100 ps nahezu, da  $t_k = 806$  ps ist. Der monoexponentielle Zerfall über  $k$  ist in diesem Szenario der einzige Zerfallsmechanismus, da alle zur Annihilierung fähigen Exzitonen schon zerfallen sind. Ist  $F \neq 0$ , so ist eine Mischung aus normalem Zerfall erster Ordnung via  $k$  und einem von der Diffusion/-Bewegung ( $F$ ) vermittelten Annihilierungsprozess die Folge. Für die Ein-Exziton-

enpopulationen  $\overline{P}^1(t)$  hat  $F$  erwartungsgemäß keine Bedeutung und der Zerfall ist nur von  $k$  abhängig und somit auch unabhängig von  $E_j$ . Für die Zwei-Exzitonpopulationen ist  $F$  bei symmetrischen Startpopulationen auch irrelevant, da  $P_1^2(t)$  und  $P_2^2(t)$  über  $t$  hinweg gleichmäßig abgebaut werden, d.h. dass alle  $F$ -abhängigen Terme gleich null sind. Diese Tatsache kann man sich in der Näherung der instantanen Relaxation der höheren Zustände leicht verständlich machen, siehe Gl. (3.69). Bei den Diffusionstermen treten nur noch Populationsdifferenzen  $F_{mn}(P_m - P_n)$  auf, was bedeutet, dass diese null für  $P_m = P_n$  sind.

### 6.2.3 Zusätzliche Kopplung an übernächste Nachbarn

Führt man zusätzlich zu den Kopplungen zwischen nächsten Nachbarn Kopplungen an übernächste Nachbarn ein, so lässt sich ein ähnlicher Parametersatz finden, der ebenfalls gute Übereinstimmung liefert. Dieser ist in Tab. (6.13) gezeigt.

**Tabelle 6.13:** Parametersatz mit zusätzlicher Übernächster-Nachbar-Kopplung.

$k$	$3.00 \cdot 10^{-8}$ a.u.	$t = 806$ ps
$r$	$5.00 \cdot 10^{-3}$ a.u.	$t = 4.84$ fs
$F$	$1.25 \cdot 10^{-7}$ a.u.	$t = 194$ ps
$\Upsilon$	$6.00 \cdot 10^{-5}$ a.u.	$t = 403$ fs
$dt$	10 a.u.	0.242 fs
$a_{\text{NN}}$	0.95	
$a_{\text{ONN}}$	0.05	

Die beiden Matrizen  $F_{mn}$  und  $\Upsilon_{mn}$  setzen sich aus Kopplungen an nächste Nachbarn, skaliert mit  $a_{\text{NN}}$ , und aus Kopplungen an übernächste Nachbarn, skaliert mit  $a_{\text{ONN}}$ , zusammen.

$$\mathbf{F}_{mn} = a_{\text{NN}} * F * \delta_{m(m\pm 1)} + a_{\text{ONN}} * F * \delta_{m(m\pm 2)} \quad (6.13)$$

$$\mathbf{Y}_{mn} = a_{\text{NN}} * \Upsilon * \delta_{m(m\pm 1)} + a_{\text{ONN}} * \Upsilon * \delta_{m(m\pm 2)} \quad (6.14)$$

Diese Werte der Matrixelemente betragen also  $F \times 0.95$  bzw.  $\Upsilon \times 0.95$  für Kopplungen an nächste Nachbarn und  $F \times 0.05$  bzw.  $\Upsilon \times 0.05$  für Kopplungen an übernächste Nachbarn. Kopplungsmatrizen zwischen nächsten Nachbarn werden als  $F_{\text{NN}}$ ,  $\Upsilon_{\text{NN}}$  bezeichnet und zwischen übernächsten Nachbarn analog  $F_{\text{ONN}}$ ,  $\Upsilon_{\text{ONN}}$ .

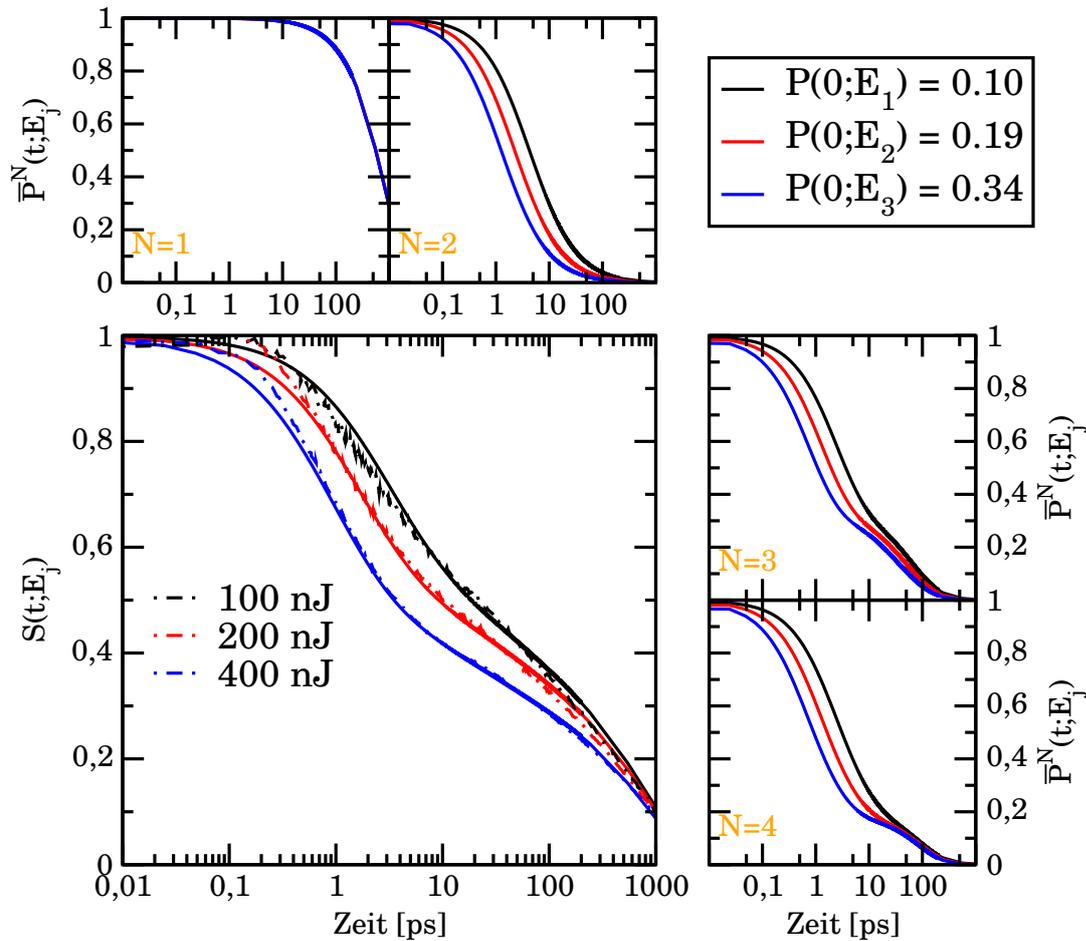
Es sei angemerkt, dass falls  $a_{\text{NN}} = 1$  und  $a_{\text{ONN}} = 0$  der Fall von ausschließlich nächsten Nachbarn reproduziert wird. Die Einführung einer Kopplung an übernächste Nachbarn kann z.B. durch die Verwendung der Dipol-Näherung zur Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Monomeren, wie sie schon von Förster beschrieben wurde, gerechtfertigt werden. Für folgende Betrachtungen wird

ein SQA und ein SQB als Monomer betrachtet. Die betrachteten Kopplungen sind also für ein Trimer SQA-SQB-SQA von einem SQA auf ein anderes SQA und entsprechend für das Trimer SQB-SQA-SQB von einem SQB auf ein anderes SQB. Der Coulomb-Term  $\frac{1}{|\vec{R}|}$  mit Abstand  $\vec{R}$  zwischen den beiden Zentren (1 und 3) wird wie folgt entwickelt.<sup>69</sup>

$$V(\text{dipol}) = \frac{\kappa |\vec{\mu}_1| |\vec{\mu}_3|}{R^3} \quad (6.15)$$

Die Übergangsdipolmomente sind mit  $|\mu_1|$  und  $|\mu_3|$  bezeichnet.  $\kappa$  ist der Orientierungsfaktor zwischen den Dipolen und berechnet sich zu  $\kappa = \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_3 - 3(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_R)(\vec{e}_3 \cdot \vec{e}_R)$ . Die Vektoren  $\vec{e}_1$ ,  $\vec{e}_3$  und  $\vec{e}_R$  sind die normierten Vektoren von  $\vec{\mu}_1$ ,  $\vec{\mu}_3$  und  $\vec{R}$ . Man erwartet dann, dass die Kopplungen zwischen zwei Monomeren bei Verdoppelung des Abstands  $R$  zwischen den Zentren gemäß  $R^{-3}$  also um einen Faktor  $2^3 = 8$  reduziert werden. Der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten verkleinert hier diesen Wert zusätzlich noch leicht, was das verwendete Verhältnis von 1 zu 19 als realistisch erscheinen lässt. Die Einführung einer langreichweitigen Kopplung kann also mit Hilfe der Dipol-Näherung motiviert werden, wobei angemerkt sei, dass die jeweilige Abschätzung stark von der verwendeten Monomerbasis abhängt, da Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}$ , Abstand  $R$  und Orientierungsfaktor  $\kappa$  von dieser abhängen. Die Simulationsergebnisse dieses Parametersatzes sind in Abb. (6.14) dargestellt. Im Unterschied zum ersten gezeigten Szenario ist die  $F$ -Rate um einen Faktor 2.6 reduziert. Die Reduktion der Beweglichkeit bedeutet eine Verlangsamung des diffusionsvermittelten Annihilierungsprozesses. Als Ausgleich ist nun jedoch ein zusätzlicher direkter Annihilierungsprozess für  $N > 2$  möglich. De facto führt dies zu einem vergleichbaren Zerfall der Signalfunktion  $S(t; E_j)$ . Die langreichweitige Kopplung wirkt im Wesentlichen auf die Drei-Exzitonpopulationen ab 100 ps, da die kürzeren Zeiten weiterhin von der größeren  $\Upsilon_{\text{NN}}$ -Kopplung dominiert werden. Für  $N = 1$  und  $N = 2$  treten keine  $\Upsilon_{\text{ONN}}$ -Terme auf, was bedeutet, dass diese unverändert bleiben. Die  $F$ -vermittelte Annihilierung und die direkte Annihilierung über  $\Upsilon_{\text{ONN}}$ -Terme haben unterschiedliche Populationsabhängigkeiten, was ihre Unterscheidung prinzipiell möglich macht. Im betrachteten Fall ist dies jedoch nicht möglich. Läge eine Vielzahl an Daten verschiedener Laserenergien vor, so wäre eine Unterscheidung denkbar.

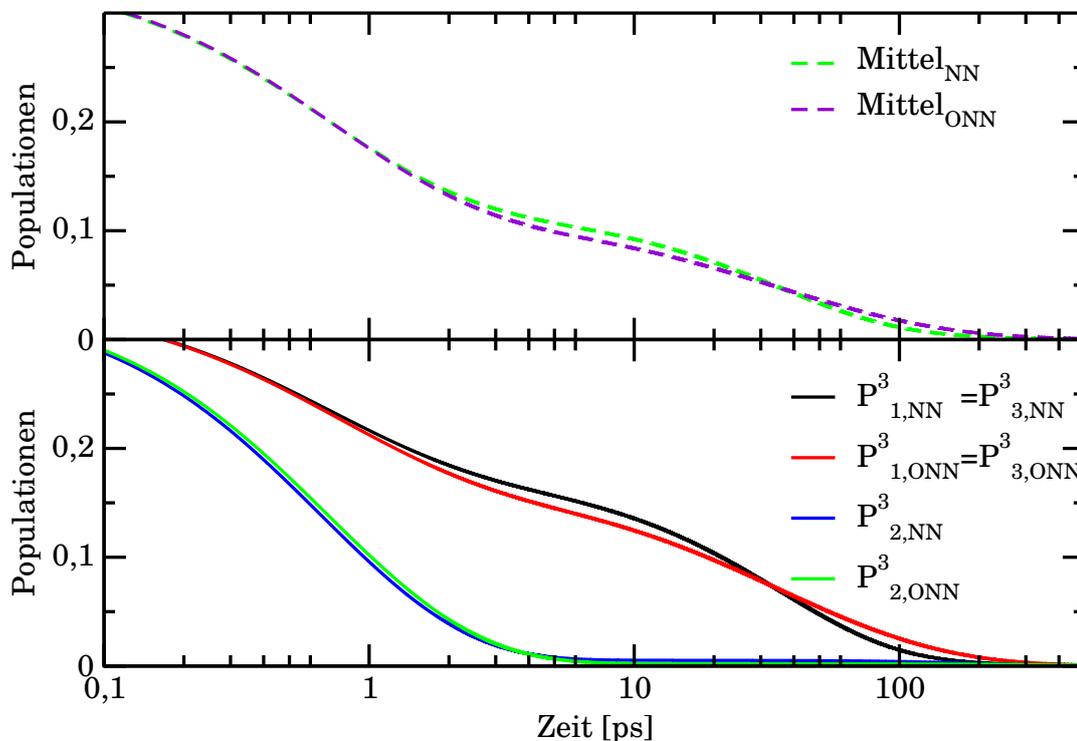
Für den Fall der Tri-Exziton-Konfiguration ist die langreichweitige Annihilierung näherungsweise quadratisch von den Populationen abhängig, da Terme  $\Upsilon_{\text{ONN}} P_1^3(t) \times P_3^3(t)$  auftreten ( $P_1^3(t) = P_3^3(t)$ ), wie man z.B. an der genäherten Gleichung (3.69) sehen kann (Näherung der instantanen Relaxation der höheren Zustände). Diffusionsvermittelte Annihilierung wird durch die Terme  $F_{\text{NN}} P_1^3(t) \times \Pi_2^3(t)$  und  $F_{\text{NN}} \Pi_2^3(t) P_3^3(t)$  ermöglicht und ist nur linear von  $P_m^N(t)$  abhängig. Am Zusammenlaufen der experimentellen Kurven verschiedener Laserintensitäten ist abzulesen, dass die direkte Annihilierung im Bereich ab 100 ps weniger stark am Zerfall beteiligt ist, was sich auch in den Berechnungen widerspiegelt. Effektiv wurde also



**Abbildung 6.14:** Die größere Abbildung links unten enthält die experimentellen Daten jeweils mit gestrichelten Linien gezeichnet: 100 nJ schwarz, 200 nJ rot, 400 nJ blau. Die optimierten Signalfunktionen  $S(t; E_1)$ ,  $S(t; E_2)$  und  $S(t; E_3)$  sind in durchgezogenen Linien dargestellt. In den äußeren, kleineren Graphen sind jeweils die Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$  gezeigt. Startend mit  $N = 1$  links oben, bis  $N = 4$  rechts unten. Das Verhältnis von Kopplungen an nächste Nachbarn zu Kopplungen an übernächste Nachbarn ist 1 zu 19.

durch das Einführen der kleinen langreichweitigen Kopplung im Bereich ab 100 ps der Anteil von diffusionsvermittelter Annihilierung und monoexponentiellen Zerfalls über  $k$  durch die direkte langreichweitige Annihilierung in höher exzitonschen Populationen ( $N > 3$ ) ersetzt. Diese Tatsache kann am besten durch Vergleich der Populationsverläufe an den Rändern  $P_1^3(t)$  oder  $P_3^3(t)$  der beiden Parametersätze erkannt werden, welche zusammen mit dem unnormierten Mittelwert in Abb. (6.15) zu sehen ist. Der Parametersatz mit ausschließlicher Kopplung an nächste Nachbarn ist mit NN bezeichnet, während der Parametersatz mit zusätzlicher

Kopplung an übernächste Nachbarn mit ONN indiziert ist.



**Abbildung 6.15:** Das untere Bild enthält Tri-Exzitonpopulationen der einzelnen Monomere  $m$ :  $P_{m,NN}^3(t)$  und  $P_{m,ONN}^3(t)$  für die beiden Parametersätze NN und ONN ( $m = 1, 2, 3$ ). In der oberen Darstellung ist der unnormierte Mittelwert über die einzelnen Tri-Exzitonpopulationen  $P_m^3(t)$  für den NN- und den ONN-Parametersatz dargestellt.

Bei genauer Betrachtung von  $P_{1,NN}$  und  $P_{1,ONN}$  fällt auf, dass  $P_{1,NN}$  im Bereich um 10 ps etwas langsamer als  $P_{1,ONN}$  zerfällt, aber ab 30 ps schneller. Im Mittelwert ist dieser Effekt nur noch schwer zu erkennen, was dazu führt, dass in der Signalfunktion  $S(t; E_j)$  für beide Parametersätze nur noch marginale Unterschiede erkennbar sind.

## 6.2.4 Elektronische Kopplungen

Der Abgleich mit experimentellen Daten benötigt keine Bestimmung der elektronischen Kopplungen  $J$  und  $K$ , da in den Gleichungen nur  $F$  und  $\Upsilon$  auftauchen. Hat man Informationen über die Verstimmungen  $\Delta E_J$  und  $\Delta E_K$ , so lassen sich diese angeben. Aus der Analyse der Daten ergibt sich klar, dass  $F < \Upsilon$  sein muss.  $J$  und  $K$  sind mit Übergangsdichten bzw. Übergangsdipolmomenten verknüpft, wobei beide jeweils einen Übergang vom Grundzustand  $|g\rangle$  zu einem ersten angeregten Zustand  $|e\rangle$  beinhalten, was den Schluss nahe legt, dass sie in ähnlicher

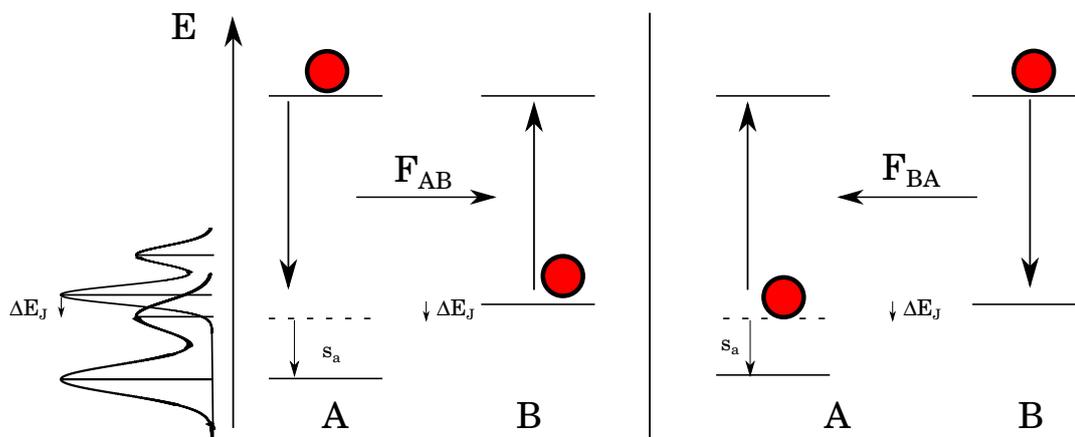
Größenordnung liegen. Wie erklärt sich also der große Unterschied zwischen  $F$  und  $Y$ ?

Hierzu empfiehlt es sich, noch einmal die Definitionen (6.11) und (6.12) zu betrachten. Aufgrund der Näherung der instantanen Dephasierung taucht hier eine Lorentz-Verbreiterung der energieerhaltenden  $\delta$ -Funktion auf; dies gilt streng genommen nur für unendliche Temperaturen. Diese Lorentz-Funktion enthält die Relaxationsraten  $k$  und  $r$  genauso wie die Verstimmungen  $\Delta E_J$  und  $\Delta E_K$ .

Wählt man als Monomer-Einheiten SQA und SQB, so ergibt sich ein konsistentes Bild: Die Verstimmung  $\Delta E_J$  sollte in erster Näherung ungefähr dem Unterschied des Absorptionsmaximums von SQA und SQB entsprechen, welcher ca. 150 meV beträgt. Berücksichtigt man die Schwingungsprogression, so erwartet man einen kleineren Wert. Verwendet man die experimentelle Abschätzung von  $J = 59.5$  meV als verlässliche Größe,<sup>64</sup> so ergibt sich unter ausschließlicher Verwendung von Kopplungen an nächste Nachbarn ein Wert von 25.6 meV für  $\Delta E_J$  und für den Parametersatz, welcher Kopplungen an übernächste Nachbarn beinhaltet, ein Wert von 41.2 meV.  $\Delta E_K$  wird in jedem Fall gleich null gesetzt, was für die Annihilierungskopplung  $K$  einen Wert von 7.45 meV bedeutet. Die Analyse ergibt also, obwohl  $J$  ca. um einen Faktor 8 größer als  $K$  ist, verhalten sich die assoziierten Raten  $F$  und  $Y$  genau umgekehrt.  $Y$  ist um ganze zwei Größenordnungen größer als  $F$ , was zeigt, dass die Betrachtung der elektronischen Kopplung alleine nicht ausreichend ist. Der Übergang von einer rein elektronischen Kopplung zu einer vibronischen, bei der auch Schwingungsfreiheitsgrade explizit berücksichtigt werden, ist eine mögliche Erweiterung des Ansatzes.

### 6.2.5 Unterschiedliche Monomere mit ausschließlicher Kopplung an nächste Nachbarn

Aus der vorausgegangenen Analyse folgt, dass die Verwendung von SQA und SQB als Monomer-Basis eine gute Wahl darstellt, da sich so ein konsistentes Bild ergibt. Nun stellt sich die Frage, inwiefern dieser Ansatz mit der Gleichbesetzung der Populationen  $P_m(0; E_j)$  für alle angeregten Monomere  $m$  und den identischen Ratenmatrizen  $A_{mn}$  in Einklang zu bringen ist. Auf den ersten Bild wirkt dies wie ein Widerspruch. Zur genaueren Analyse dieser Fragestellung ist zunächst zu betrachten, in welcher Weise eine Berücksichtigung einer Asymmetrie in den Gleichungen (A.28) und (A.30) möglich ist. Unter Berücksichtigung von Schwingungszuständen ergibt sich, dass die Beweglichkeit von SQA nach SQB nicht gleich der von SQB nach SQA ist. Im Folgenden wird A als Kurzform von SQA und B für SQB verwendet. Aus dem Absorptionsspektrum<sup>64</sup> ist zu entnehmen, dass  $E_A > E_B$  gilt. Es ist also eine Ansammlung von Population auf Monomer B zu erwarten, da Übergänge von A  $\rightarrow$  B immer möglich sind. Die Kopplung in die Rückrichtung benötigt jedoch Population in einem angeregten Schwingungszustand, was zu asymmetrischen Kopplungen  $F_{AB}$  und  $F_{BA}$  führt. Die Situation ist in Abb. (6.16) skizziert. Zu beachten ist hierbei, dass die elektronischen Kopplungen  $J_{mn}$  in der Herleitung als



**Abbildung 6.16:** Die Anregungsenergie von Monomer A ist größer als die von Monomer B. Aufgrund von Schwingungsrelaxation und Energieumverteilung in Schwingungszustände (mit  $s_a$  gekennzeichnet), ist die effektive Rate  $F_{AB}$  größer als  $F_{BA}$ .

symmetrisch angenommen werden. D.h. zur exakten Herleitung von Gleichungen, die diesen Prozess vollständig beschreiben, benötigt man die explizite Berücksichtigung einer Schwingungsbasis für jeden elektronischen Zustand. Zu diesem Zeitpunkt liegt eine solche Beschreibung nicht in vollständiger Form vor, weshalb die Raten  $F_{AB}$  und  $F_{BA}$  mit Hilfe eines Boltzmann-Faktors skaliert werden.

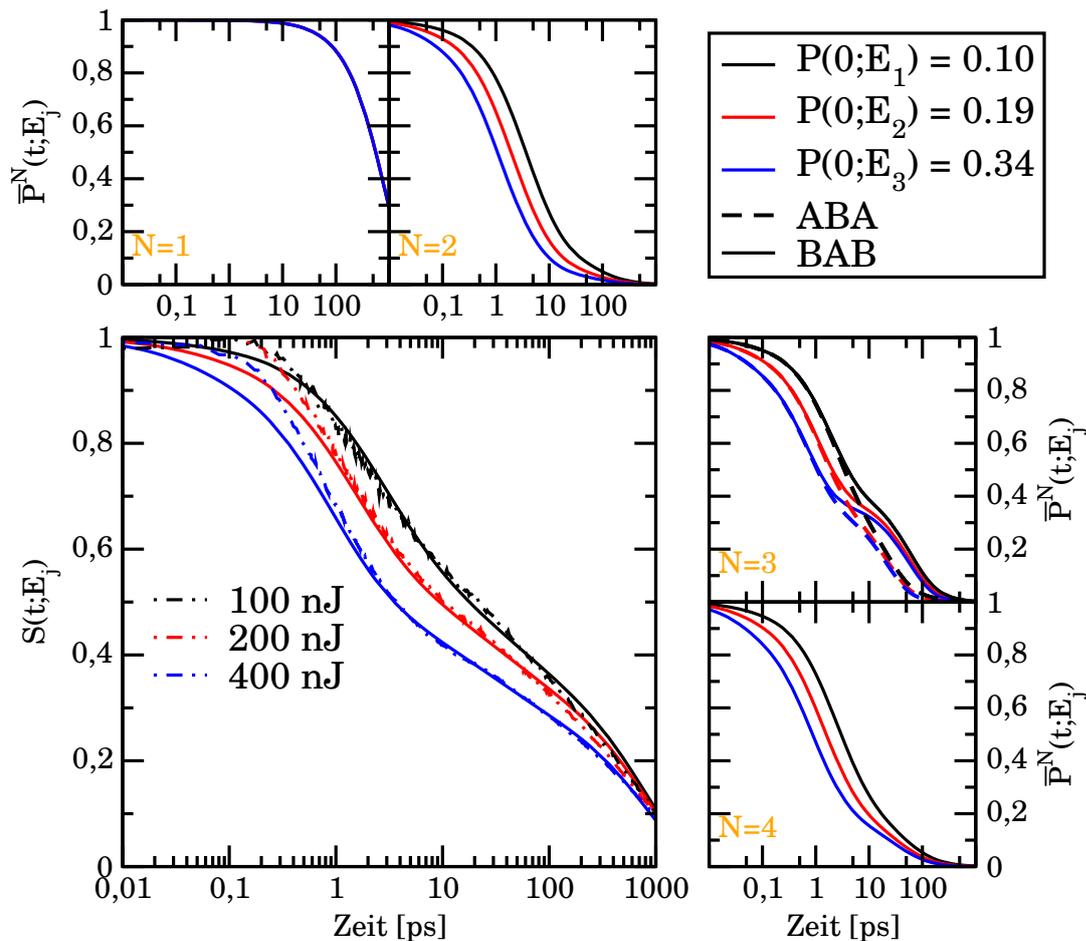
$$F_{AB} = e^{\frac{+\Delta E_J}{k_b T}} F_{BA} \quad (6.16)$$

Für  $\Delta E_J$  wird 25.6 meV und  $k_b T$  gleich 25.7 meV verwendet, womit sich ein Verhältnis von  $F_{AB} \approx 2.7 F_{BA}$  ergibt. Für die Relaxationsraten  $k$  und  $r$  wird weiterhin keine Unterscheidung zwischen unterschiedlichen Monomeren A und B gemacht. Die Annihilierungsraten  $\Upsilon_{AB}$  und  $\Upsilon_{BA}$  werden identisch gewählt, da weiterhin angenommen wird, dass in der Mannigfaltigkeit angeregter Zustände einige Zustände die Resonanzbedingung erfüllen, welche wiederum den größten Beitrag liefern. So erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_A = & -k P_A + r N_A \\ & - P_A \sum_{n \in B} F_{An} + P_A \sum_{n \in B} F_{An} N_n + \sum_{n \in B} F_{nA} P_n - N_A \sum_{n \in B} F_{nA} P_n \\ & + (1 - P_A) \sum_n \Upsilon_{nA} N_n + N_A \sum_{n \in B} \Upsilon_{An} (1 - P_n) \\ & - P_A \sum_{n \in B} (2\Upsilon_{An}) P_n - N_A \sum_{n \in B} (2\Upsilon_{An}) N_n \end{aligned} \quad (6.17)$$

Für ein Dimer A-B erhält man also für die Hinreaktion von A nach B also  $-F_{AB} P_A + F_{AB} P_A N_B$  und für die Rückreaktion von B nach A  $+F_{BA} P_B - F_{BA} P_B N_A$ . Die Verwendung des Boltzmann-Faktors ist nur für equilibrierte Systeme exakt, d.h. dass die

Einführung an dieser Stelle lediglich als Korrekturfaktor zur approximativen Berücksichtigung von Schwingungsfreiheitsgraden zu verstehen ist. Auch lässt sich über den genauen Wert der Energiedifferenz  $\Delta E_j$  diskutieren, weshalb, zusätzlich zum hier angenommenen Verhältnis von  $F_{AB}$  zu  $F_{BA}$  gleich 2.7 zu 1, anschließend die Erhöhung des Verhältnisses auf 121 zu 1 inspiert wird. Die asymmetrischen Raten  $F_{AB}$  und  $F_{BA}$  führen dazu, dass bei ungerader Kettenlänge Konfigurationen des Typs  $ABA$  und  $BAB$  explizit unterschieden werden müssen. Wie man in Abb.



**Abbildung 6.17:** Die größere Abbildung links unten enthält die experimentellen Daten jeweils mit gestrichelten Linien gezeichnet: 100 nJ schwarz, 200 nJ rot, 400 nJ blau. Die optimierten Signalfunktionen  $S(t; E_1)$ ,  $S(t; E_2)$  und  $S(t; E_3)$  sind in durchgezogenen Linien dargestellt. In den äußeren, kleineren Graphen sind jeweils die Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$  gezeigt, startend mit  $N = 1$  links oben, bis  $N = 4$  rechts unten. Die Kopplung  $F_{AB}$  ist ungefähr 2.7 mal größer als  $F_{BA}$ . Für  $\bar{P}^3(t; E_j)$  wird zwischen B-A-B in rot, schwarz, blau und A-B-A in gelb, grün, braun unterschieden.

(6.17) sehen kann, ergibt sich ein zu den beiden vorigen Parametersätzen analoger Fit auch für asymmetrische Kopplungen  $F_{BA}$ ,  $F_{AB}$ . Die Signalfunktionen sind wiederum identisch gewählt, wobei ABA und BAB jeweils zu 50% in  $\overline{P}^3(t; E_j)$  eingehen. Hier wurde zusätzlich eine um einen Faktor 10 langsamere Relaxation  $r$  gewählt. Diese Variation ist an dieser Stelle nicht nötig, sondern dient nur dem Zwecke der Demonstration einer solchen Änderung. Um die Verlangsamung des Zerfalls zu kompensieren, wurden  $\Upsilon$  und  $F$  leicht erhöht. Letztendlich ergibt sich durch die Reduktion von  $r$  eine schlechtere Übereinstimmung im fs-Bereich und eine ähnlich gute im ps-Bereich.

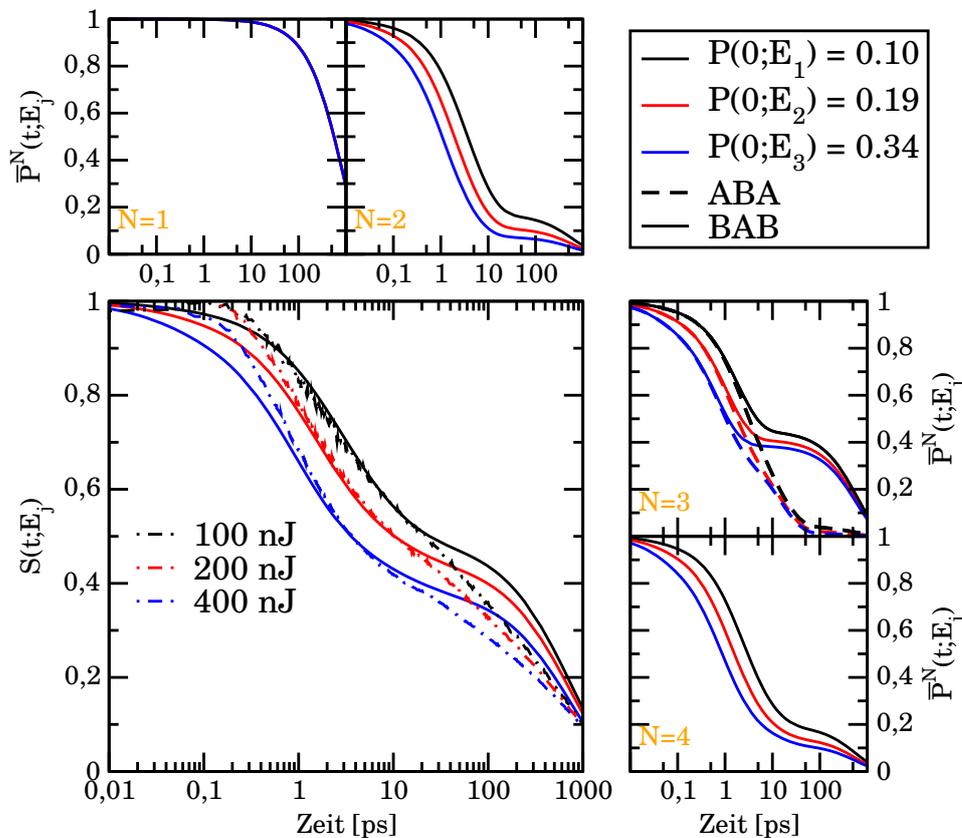
**Tabelle 6.18:** Asymmetrische Kopplungen  $F_{AB}$  und  $F_{BA}$  im Verhältnis 2.7 zu 1.

	[a.u.]	Lebenszeit [ps]
$k$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	809
$r$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	44.33
$F_{BA}$	$2.16 \cdot 10^{-7}$	112
$F_{AB}$	$5.84 \cdot 10^{-7}$	41.4
$\Upsilon$	$7.50 \cdot 10^{-5}$	0.323

Betrachtet man nun den Effekt, den die Unterscheidung von A und B bewirkt hat, so stellt man fest, dass dieser vernachlässigbar gering ist. Mono-Exzitonen werden erwartungsgemäß nicht beeinflusst, aber auch Bi-Exzitonen A-B verhalten sich in diesem betrachteten Parametersatz wie ein symmetrisches Bi-Exziton. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Populationsumverteilung von A auf B durch  $F_{AB}$  erst im ps-Bereich relevant wird. Nahezu alle Population ist in diesem Bereich jedoch schon mit Hilfe von  $\Upsilon$  zerfallen. Für die ABAB-Konfiguration (welche sich identisch zur BABA-Konfiguration verhält) ergibt sich ein analoges Bild.

Für ABA und BAB sind merkbare Unterschiede zu beobachten. ABA zerfällt deutlich schneller als ein Homo-Trimer und BAB deutlich langsamer. Dies liegt daran, dass durch die Asymmetrie in  $F$  Population von A auf B umverteilt wird. Für  $\Upsilon = 0$  wäre das Verhältnis der Populationen  $P_A:P_B:P_A$  entsprechend der Kopplungen 1:2.7:1. Das ideale Populationsverhältnis zur schnellstmöglichen Annihilierung ist entsprechend der Anzahl an direkten Annihilierungspartner 1:2:1. Die Asymmetrie beschleunigt in diesem Fall die diffusionsvermittelte Annihilierung also, verglichen mit der zugehörigen symmetrischen Kopplung  $F_{sym}$ . Für die BAB Konfiguration ist der Effekt genau umgekehrt, da das Verhältnis der Populationen  $P_B:P_A:P_B$  entsprechend 2.7:1:2.7 für  $\Upsilon = 0$  beträgt. Damit ergibt sich ein verstärkter Randeffect, da zusätzlich zur "natürlichen" Lochbildung durch  $\Upsilon$   $F_{AB}$  Population auf die Ränder umverteilt. Zur Verdeutlichung betrachten wir noch einmal ein Hetero-Trimer mit gleichen Startpopulationen  $P_1=P_2=P_3=1$ . Mit  $F = 0$  ergibt sich  $P_1(\infty)=P_3(\infty)=0.5$  und  $P_2=0$ . Aktiviert man nun  $F$ , so zerfällt alle restliche Population nun mittels diffusionsvermittelter Annihilierung. Entscheidend

für den Zerfallsprozess ist nun der Kopplungsterm, der von den Rändern in die Mitte (das Loch) umverteilt. Dieser Term ist für eine ABA-Konfiguration größer, da sich in der Mitte ein Monomer B befindet und dementsprechend kleiner für eine BAB-Konfiguration. Der Mittelwert aus diesen beiden Konfigurationen reproduziert den Fall des Homo-Trimers, da die Kopplungen so gewählt wurden, dass  $\frac{F_{AB}+F_{BA}}{2} = F_{sym}$  gilt. Gilt diese Argumentation nun für alle Verhältnisse von  $F_{BA}$  zu  $F_{AB}$ ? Die Antwort ist Nein: Ist  $F \approx \Upsilon$ , oder sogar  $F > \Upsilon$ , so wird die Effektivität der Annihilierung sichtbar beeinflusst. Änderungen von  $F_{BA}$  und  $F_{AB}$  beeinflussen dann die resultierende Dynamik stark. Ein solcher Fall ist beispielhaft in Abb. (6.19) gezeigt. Die Gewichtungsfaktoren  $c(N; E_j)$  sind wiederum unverändert und



**Abbildung 6.19:** Die größere Abbildung links unten enthält die experimentellen Daten jeweils mit gestrichelten Linien gezeichnet: 100 nJ schwarz, 200 nJ rot, 400 nJ blau. Die optimierten Signalfunktionen  $S(t; E_1)$ ,  $S(t; E_2)$  und  $S(t; E_3)$  sind in durchgezogenen Linien dargestellt. In den äußeren, kleineren Graphen sind jeweils die Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$  gezeigt. Startend mit  $N = 1$  links oben, bis  $N = 4$  rechts unten. Die Kopplung  $F_{AB}$  ist 121 mal größer als  $F_{BA}$ . Für  $\bar{P}^3(t; E_j)$  wird zwischen B-A-B in durchgezogener Linie und A-B-A in gestrichelter unterschieden.

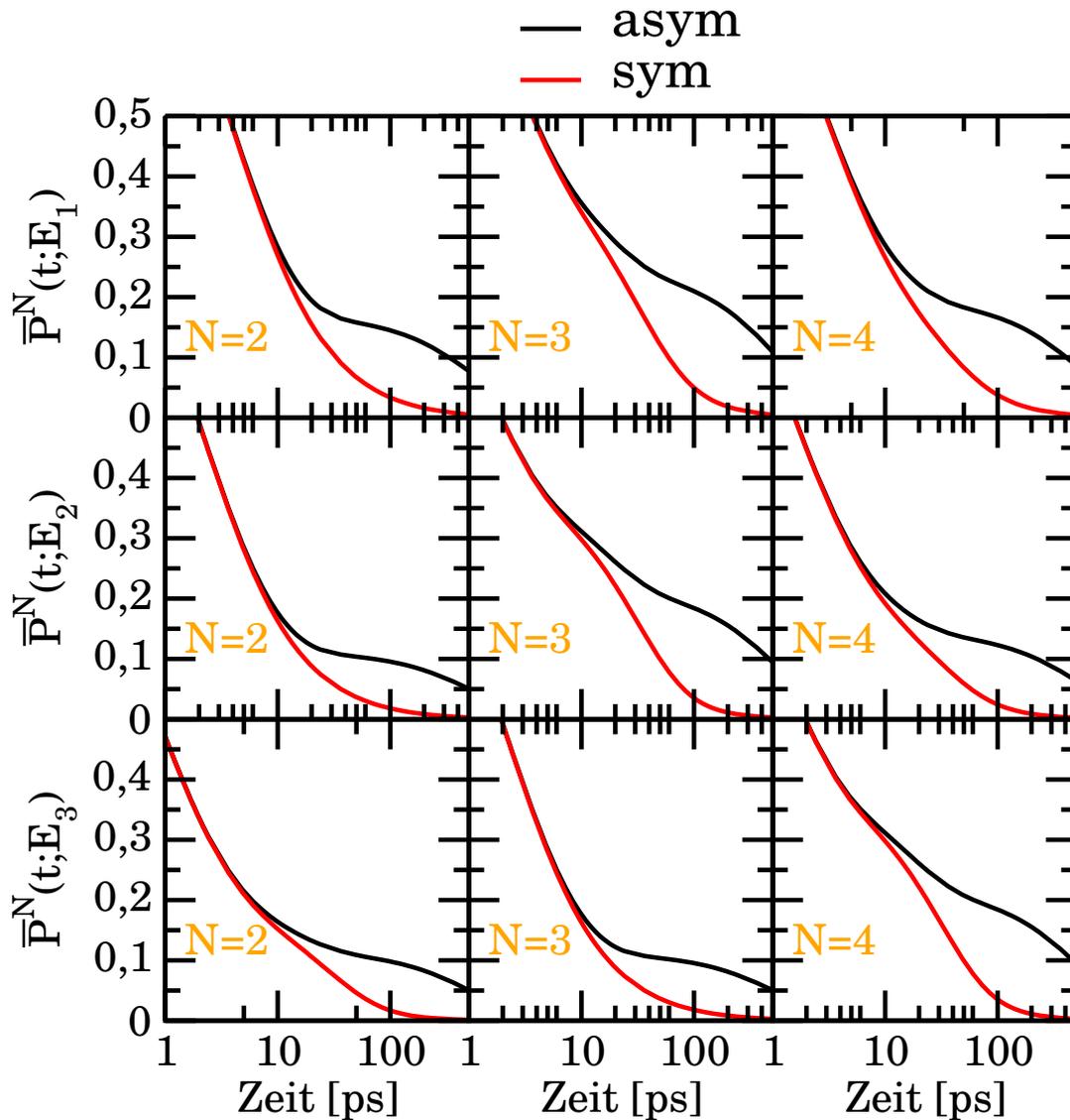
die Konfigurationen ABA und BAB gehen jeweils zu 50% in  $\overline{P}^3(t; E_j)$  ein.

**Tabelle 6.20:** Asymmetrische Kopplungen  $F_{AB}$  und  $F_{BA}$  im Verhältnis 121 zu 1.

	[a.u.]	Lebenszeit (th.) [ps]
$k$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	809
$r$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	44.33
$F_{BA}$	$6.56 \cdot 10^{-9}$	$3.69 \cdot 10^3$
$F_{AB}$	$7.93 \cdot 10^{-7}$	30.3
$\Upsilon$	$7.50 \cdot 10^{-5}$	0.323

Betrachtet man, ob die Vergrößerung des Verhältnisses  $F_{AB}/F_{BA}$  das Verhalten von  $P_A$  und  $P_B$  beeinflusst, so stellt man fest, dass diese starke Änderungen nach sich zieht. Der Hauptunterschied ist, dass der Zerfall der Bi-Exzitonen ab 10 ps stark langsamer wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Umverteilung von Population auf A durch  $F_{BA}$  zu einem Verhältnis von  $P_B:P_A$  von 1:121 führt. Betrachten wir das Dimer A-B, so ist der Annihilierungsterm  $\Upsilon_{AB}P_AP_B$ . Man kann die Einführung der Asymmetrie mit dem Übergang von einem Quadrat der Fläche  $P^2$  auf ein Rechteck mit der Fläche  $P_AP_B$  vergleichen, wobei  $P_A + P_B = 2P$  gilt. Die maximale Fläche bei gleicher Gesamtkantenlänge ( $4P$ ) ist bei gleicher Population  $P_A = P_B$ , d.h. bei der Fläche des Quadrats  $P^2$  erreicht; je stärker das Rechteck asymmetrisch wird, umso geringer wird die Fläche. Das bedeutet also, dass stark asymmetrische Werte für Hin- und Rückdiffusion zum effektiven Abbremsen der direkten Annihilierung im Dimer führen können. Die Größe von  $F$  bestimmt in welchem Zeitbereich die Asymmetrie bedeutsam wird. In diesem Fall ist  $F_{AB}$  also im Bereich um 30 ps wirksam. Für die ABAB/BABA-Konfigurationen ergibt sich ein analoges Bild wie für AB-Konfigurationen, mit dem Unterschied, dass maximal schnelle Annihilierung hier nicht im Verhältnis  $P_A : P_B$  1:1 auftritt, sondern bei 1:2:2:1 für ABAB/BABA ist. Die Umverteilung durch  $F_{AB}$  ist für ABAB/BABA, bezogen auf den Zerfall, deshalb nie optimal. Die Näherung, dass die Populationsverhältnisse allein durch  $F$  bestimmt werden, gilt für  $\Upsilon = 0$  und wird hier trotz  $\Upsilon \neq 0$  zum Zwecke der einfacheren Interpretation der Ergebnisse verwendet. Die schon beim Parametersatz mit dem Verhältnis  $F_{AB}/F_{BA} = 2.7$  diskutierten Trends sind nun noch weiter verstärkt. ABA zerfällt deutlich schneller als ein Homo-Trimer und BAB deutlich langsamer. Die BAB Konfiguration ist so stark asymmetrisch, dass sie ab 10 ps nahezu stagniert und erst ab ca. 100 ps wieder mit Hilfe von  $k$  weiter zerfallen kann. ABA ist ab 50 ps schon nahezu vollständig zerfallen. Die Umverteilung auf B wirkt der Lochbildung durch  $\Upsilon$  entgegen und beschleunigt so den Zerfall, Das Verhältnis 1:2:1 ist zwar um 2 Größenordnungen überschritten, jedoch führt dies zu keiner nennenswerten Verlangsamung des Zerfalls von ABA. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nahezu alle Populationen mittels Annihili-

rung zerfallen sind, bevor das Verhältnis 1:121:1 erreicht ist. Um die Unterschiede etwas klarer zu machen, ist in Abb. (6.21) der direkte Vergleich zwischen einer symmetrischen Kopplung  $F$  und der stark asymmetrischen Kopplung  $F_{BA}:F_{AB}$  1:121 dargestellt. Die Unterschiede sind bei niedrigen Feldstärken erwartungsge-

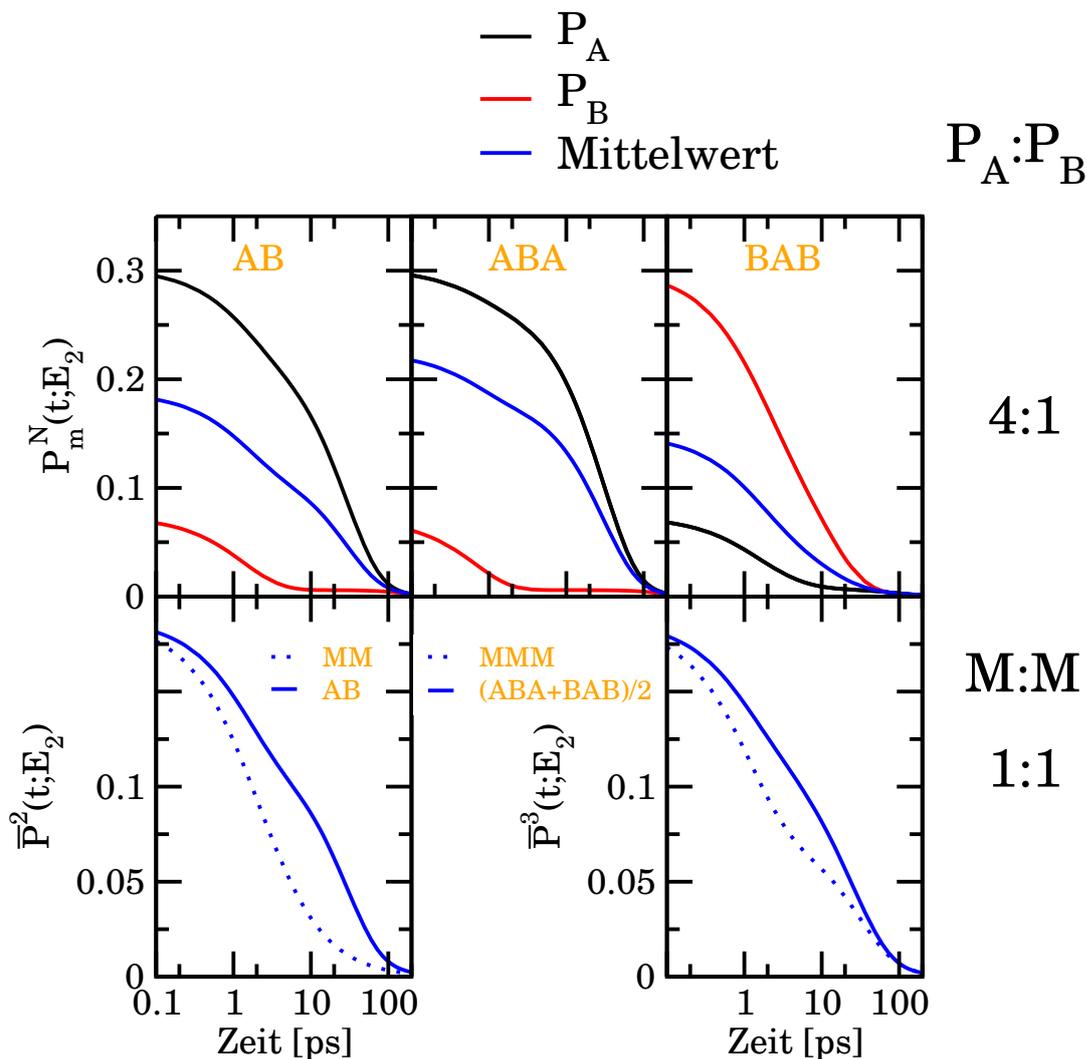


**Abbildung 6.21:** Zu sehen sind die Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$ :  $N = 2$  links,  $N = 3$  Mitte,  $N = 4$  rechts. Die Laserenergie  $E_j$  steigt von oben nach unten. Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$ , die unter Verwendung von symmetrischer Rate  $F$  berechnet wurden, sind schwarz gezeichnet und unter Verwendung von einer asymmetrischen Rate  $F_{BA}:F_{AB}$  1:121 rot. Man beachte, dass  $\bar{P}^3(t; E_j)$  sich im Falle der asymmetrischen Kopplung als Mittelwert der Konfigurationen BAB und ABA berechnet.

mäß größer als bei höheren, da niedrigere Feldstärken geringere Populationen bedeuten und auch damit einen langsameren Signalzerfall zeigen. Die restliche normierte Population ist also noch vergleichsweise groß, was wiederum bedeutet, dass  $F_{AB}$  einen größeren Teil umverteilt, als im Falle von höheren Feldstärken. Für alle gezeigten Feldstärken hat die asymmetrische Kopplung zur Folge, dass die Annihilierung stark reduziert wird und der Anteil, der mittels  $k$  zerfällt steigt. Das bedeutet gleichzeitig, dass die Populationsabhängigkeit des Zerfalls sinkt, da  $Y$ -Terme weniger relevant sind. Man könnte hierbei also auch von einer diffusionsgehinderten Annihilierung sprechen. Falls man das Ziel verfolgt, Annihilierung zu unterdrücken, so könnten asymmetrische Diffusionskopplungen von Nutzen sein. Ein Weg, um dies zu erreichen, könnte durch hohe energetische Verstimmung  $\Delta E_j$  erreicht werden.

### Unterschiedliche Startpopulationen $P_m(0; E_j)$

Einen ähnlichen Effekt auf die Populationsdynamik hat es, anstelle von asymmetrischen Kopplungen asymmetrische Startpopulationen  $P_m(0; E_j)$  für unterschiedliche Werte  $m$  einzuführen. Die asymmetrischen Populationen werden  $P_A(0; E_j)$  und  $P_B(0; E_j)$  genannt und sind ungleich. Zur Anpassung an experimentelle Daten ist ein solcher Ansatz aus Komplexitätsgründen nicht zu empfehlen. Die Verwendung der Extinktionskoeffizienten als Maß für die Startpopulationen  $P_m(0; E_j)$  ist naheliegend. Allerdings weicht das Absorptionsspektrum des Polymers meist stark von den Monomer-Einheiten ab, wie auch in diesem Fall, was diesen Ansatz nicht mehr verlässlich erscheinen lässt. An dieser Stelle dient die Variation der Startpopulationen lediglich dazu, ihren Einfluss zu untersuchen. Beispielhaft sind Populationsdynamiken für die Populationsverhältnisse  $P_A(0; E_j):P_B(0; E_j)$  4:1 und 1:1 in Abb. (6.22) gezeigt. Man sieht, dass asymmetrische Startpopulationen einen großen Einfluss auf den Zerfall haben können. Das Szenario ist in gewisser Weise vergleichbar mit der Wirkungsweise der asymmetrischen Kopplung  $F_{AB}$ . Allerdings führt der geringe Wert von  $F_{AB}$  dazu, dass die Umverteilung nicht direkt bei  $t = 0$  relevant ist. Die asymmetrischen Startpopulationen hingegen wirken auf alle Exzitenkonfigurationen gleichermaßen. Am deutlichsten ist der Unterschied für Bi-Exziten festzustellen, da diese bei gleichen Startpopulationen maximal schnell zerfallen. Bei asymmetrischen Populationen verlangsamt sich der Zerfall, da sich nun auch hier ein Loch bildet, wenn das Monomer mit der niedrigeren Population einen Wert nahe null erreicht. So erklärt sich, dass sich asymmetrische Bi-Exziten weniger stark von asymmetrischen Tri-Exziten unterscheiden, da beide lochartige Konfigurationen ausbilden. Interessant ist der Vergleich des symmetrischen Tri-Exzitons mit dem asymmetrischen, also der Mittelwerte der Populationen von Konfigurationen des Typs ABA und BAB, verglichen mit Konfigurationen des Typs MMM. Die relative Verlangsamung des Zerfalls durch die Verwendung asymmetrischer Startpopulationen ist allerdings erwartungsgemäß weniger stark, da symmetrische Tri-Exziten ebenso lochartige Konfigurationen erzeugen. Derartige Kurvenverläufe sind in den experimentellen



**Abbildung 6.22:** Die oberen drei Graphen enthalten Populationen  $P_A(0; E_2)$ , in Schwarz und  $P_B(0; E_2)$  in rot für ein Verhältnis  $P_A(0; E_2):P_B(0; E_2)$  von 4:1. Links ist  $P_m^2(t; E_2)$  des Bi-Exzitons AB gezeigt, in der Mitte  $P_m^3(t; E_2)$  des Tri-Exzitons ABA und rechts  $P_m^3(t; E_2)$  des Tri-Exzitons BAB. Die jeweiligen unnormierten Mittelwerte sind in blauen Linien eingezeichnet, wobei asymmetrische Populationen (Monomere A/B) mit durchgezogenen Linien und symmetrische (Monomere M) gestrichelt eingezeichnet sind. Links unten sind die unnormierten Mittelwerte des asymmetrischen Bi-Exzitons AB im Vergleich zum symmetrischen MM gezeigt und rechts davon der Vergleich von  $(ABA+BAB)/2$  mit MMM.

Daten nicht wiederzufinden. Könnte man solche asymmetrischen Populationen verlässlich erzeugen, so ließen sich Annihilierungsprozesse effektiv unterbinden.

Auf die detaillierte Diskussion der Kombination von asymmetrischen Kopplungen mit asymmetrischen Startpopulationen wird verzichtet, da der Parameterraum hier schlicht zu groß ist, um im Rahmen dieser Arbeit verlässliche Aussagen machen zu können. Die Szenarien  $P_A > P_B$ ,  $P_A = P_B$  und  $P_A < P_B$  mit asymmetrischer Kopplung  $F_{AB} = 2.7F_{BA}$  wurden untersucht, wobei sich für  $P_A = P_B$  die beste Übereinstimmung ergab, was im Einklang mit der Annahme steht, dass die Populationen bei  $t = 0$  innerhalb einer Exzitononenkonfiguration gleichmäßig über alle Plätze verteilt vorliegen.

### 6.2.6 Vergleich mit einem globalen Fit

Nun soll abschließend ein Vergleich mit den erhaltenen Werten eines globalen Fits von Völker u. a. [64] durchgeführt werden.

**Tabelle 6.23:** Vergleich mit einem globalen Fit der Daten (ausschließliche Kopplungen an nächste Nachbar).

	[a.u.]	Lebenszeit (th.) [ps]	Lebenszeiten (exp.) [ps]
$k$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	809	[600,2600]
$r$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$4.43 \times 10^{-3}$	-
$F$	$3.25 \cdot 10^{-7}$	74.4	[42,54]
$\Upsilon$	$6.00 \cdot 10^{-5}$	0.403	[0.56,0.66] und [2.9,3.9]

**Tabelle 6.24:** Vergleich mit einem globalen Fit der Daten (zusätzliche Kopplungen an übernächste Nachbarn).

	[a.u.]	Lebenszeit (th.) [ps]	Lebenszeiten (exp.) [ps]
$k$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	809	[600,2600]
$r$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$4.43 \times 10^{-3}$	-
$F_{\text{NN}}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	184	[42,54]
$F_{\text{ONN}}$	$6.25 \cdot 10^{-9}$	3870	-
$\Upsilon_{\text{NN}}$	$5.70 \cdot 10^{-5}$	0.424	[0.56,0.66]
$\Upsilon_{\text{ONN}}$	$3.00 \cdot 10^{-6}$	8.40	[2.9,3.9]

**Tabelle 6.25:** Asymmetrische Kopplungen  $F_{AB}$  und  $F_{BA}$ .

	[a.u.]	Lebenszeit (th.) [ps]	Lebenszeiten (exp.) [ps]
$k$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	809	[600,2600]
$r$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$44.3 \times 10^{-3}$	-
$F_{AB}$	$2.16 \cdot 10^{-7}$	112	[42,54]
$F_{BA}$	$5.84 \cdot 10^{-7}$	41.4	[2.9,3.9]
$\Upsilon$	$7.50 \cdot 10^{-5}$	0.323	[0.56,0.66]

Alle drei Parametersätze zeigen eine grobe Übereinstimmung mit dem globalen Fit. Für den Ansatz mit ausschließlicher Kopplung an nächste Nachbarn ergibt sich eine gute Korrespondenz der diffusionsvermittelten Annihilierung mit den Zerfallszeiten zwischen [42,52] ps, wobei nur eine Zerfallszeit im direkten Annihilierungsbereich [2.9,3.9] existiert. Eine Möglichkeit ist, diese beiden Zeiten der kurz- und langreichweitigen Annihilierung zuzuordnen. Dafür ist allerdings die Abweichung zur diffusionsvermittelten Annihilierung größer. Für den Fall der asymmetrischen Kopplungen ergibt sich ebenso eine grobe Korrespondenz. Allgemein sollte die Aussagekraft des globalen Fits nicht übergewichtet werden, da die Wahl der Fit-Funktionen nicht eindeutig ist. Die Hinzunahme der langreichweitigen Kopplung, genauso wie die Verwendung asymmetrischer Kopplungen für  $F$ , liefern eine weitere Zerfallszeit. Aufgrund von Überlagerungen der verschiedenen Prozesse kann aus den vorhandenen Daten keine klare Aussage darüber, welcher der Parametersätze realistischer ist, getroffen werden. Was die Relaxationsrate  $r$  anbelangt, so ergibt sich eine bessere Übereinstimmung, je kürzer die Zerfallszeit ist. Für interne Konversionsprozesse erwartet man normalerweise keine Werte im as-Bereich, sondern im niedrigen fs-Bereich. Als Obergrenze für  $r$  kann eine Lebenszeit von ca. 100 fs genommen werden, da für höhere Lebenszeiten kein zufriedenstellender Fit mehr möglich ist. Auch hier sei noch einmal daran erinnert, dass die Auflösung im Experiment ca. 150 fs beträgt, was bedeutet, dass eine Übereinstimmung in diesem Bereich nicht zu erwarten ist. Außerdem sind die dort stattfindenden Prozesse, wie z.B. Lokalisierungen, nicht explizit im Modell enthalten. Abschließend lässt sich betonen, dass das Zeitverhalten, das sich durch numerische Lösung der gekoppelten Sätze von Differentialgleichungen (A.28) und (A.30) ergibt, deutlich komplizierter als das einer Summen von Exponential-Funktionen  $\sum_i e^{-k_i t}$  ist. Die Parameterwahl gestaltet sich deshalb als schwierig. Als Anhaltspunkt ist der Abgleich mit einem globalen Fit jedoch empfehlenswert. Nach Bestimmung eines Parametersatzes und der Koeffizienten  $c(j; E_j)$  lassen sich die berechneten Ereignisse leicht analysieren und interpretieren. Eine anschließende Variation des Parametersatzes und der Koeffizienten  $c(j; E_j)$  kann zur weiteren Verbesserung der Güte der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten durchgeführt werden. Das Bild, dass die Exzitonverteilung durch zufälliges Platzieren von Exzitonen erzeugt werden kann, führte im Rahmen des verwend-

ten Modells zu schlechten Übereinstimmungen. Durch Analyse der Ursache der starken Abweichungen zwischen Numerik und Experiment wurde ein systematischer Ansatz zum Abgleich von experimentellen Daten und Simulation entwickelt. Dieser enthält eine Signalfunktion  $S(t; E_j)$ , die verschiedene Gewichte  $c(N; E_j)$  beinhaltet, über deren Variation ein Angleich möglich ist. Für Systeme, bei denen  $F \ll \Upsilon$  nicht gilt, könnte der Ansatz durch zusätzliche Konfigurationen mit auseinanderliegenden Exzitonen (z.B. des Typs  $M_1^* - M_2 - M_3 - \dots - M_n^*$ ) erweitert werden, um die höhere Bedeutung der diffusionsvermittelten Annihilierung stärker gewichten zu können. Im Allgemeinen ist für  $F > \Upsilon$  ein einfacheres Szenario zu erwarten, da sich höher exzitonische Konfigurationen in ihrem Verhalten dem eines Bi-Exzitons annähern, da ein hoher Wert von  $F$  zu einer Gleichverteilung von Population auf alle verfügbaren Plätze führt. Randeffekte werden zudem durch  $F$  reduziert, was einen Angleich aller Konfigurationen ( $N > 2$ ) nach sich zieht. Es sei angemerkt, dass die Existenz von langlebigen, kohärenten Zuständen einer Formulierung bedarf, die über die hier verwendete hinausgeht (keine instantane Dephasierung).

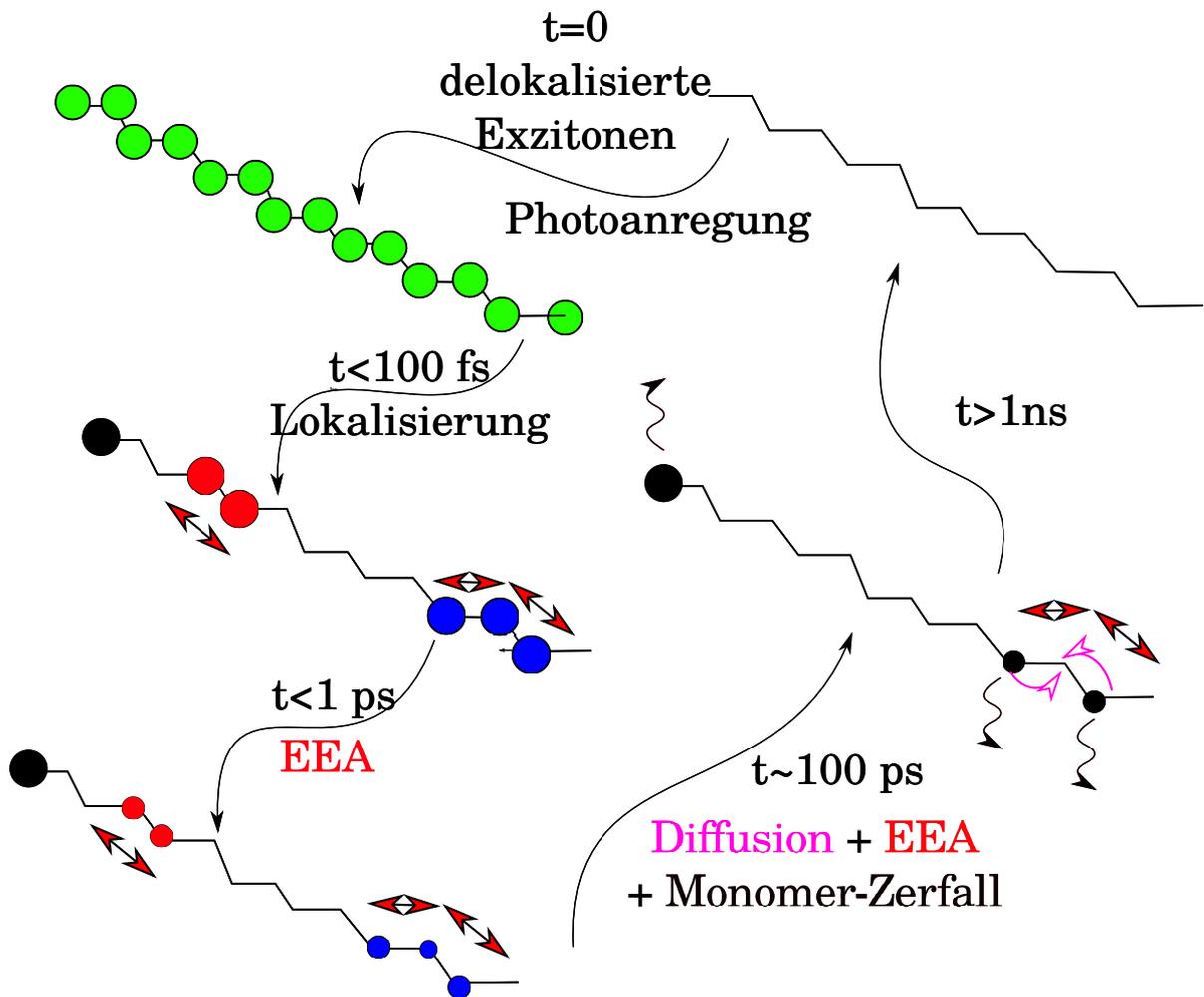
## 6.3 Zusammenfassung des Abschnitts zur Exzitonen-Annihilierung im Squarain-basierten Kopolymer

Der zeitabhängige Zerfall des transienten Absorptionssignals konnte für verschiedene Intensitäten reproduziert werden, wobei Abweichungen im fs-Bereich auftreten. Die beiden Messungen bei höheren Laserintensitäten (200 nJ, 400 nJ) konnten gut dargestellt werden, wohingegen die Messung bei 100 nJ schlechter simuliert wurde. Aus den Berechnungen ergibt sich folgendes Bild:

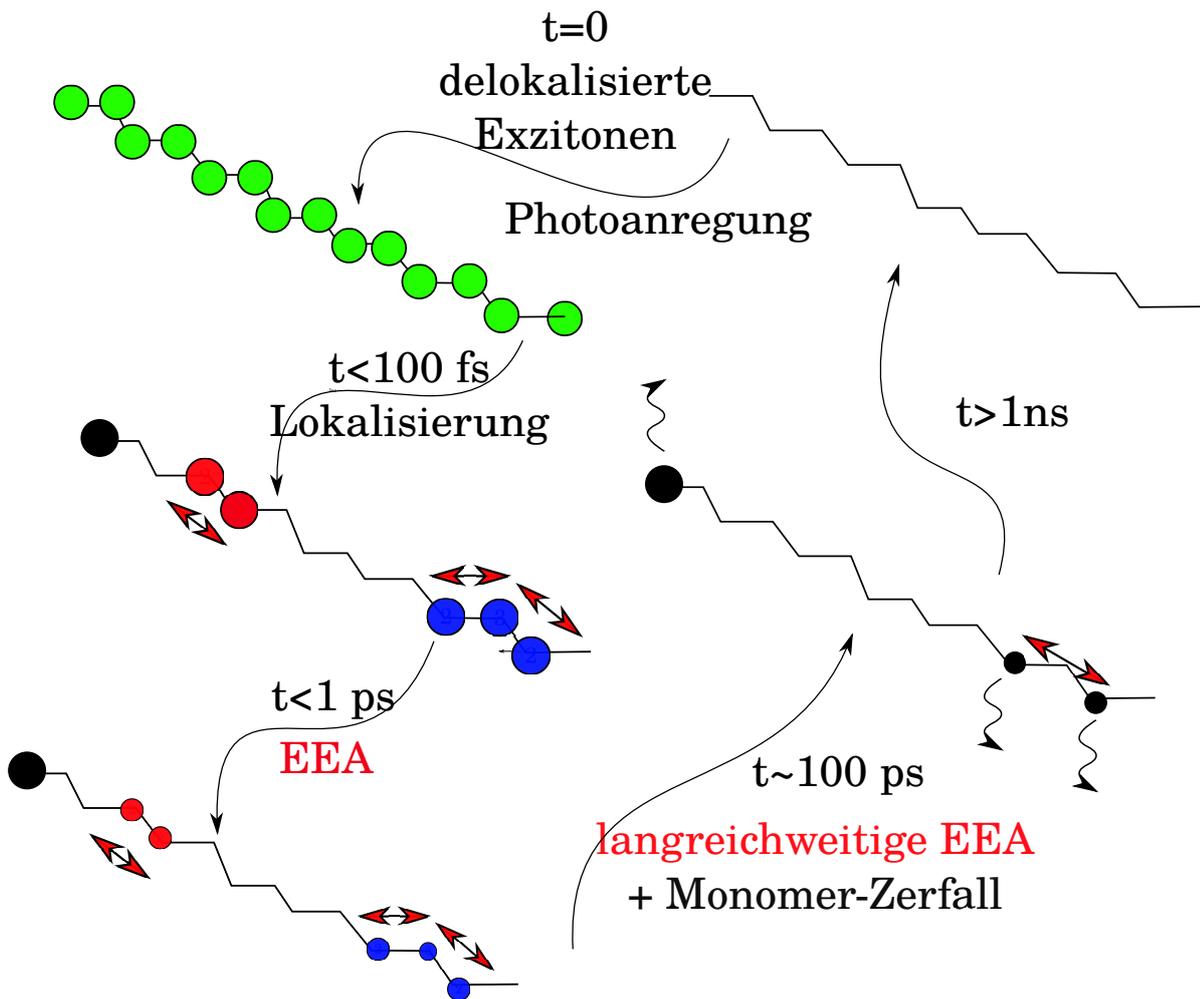
- Im Bereich bis 10 ps ist die direkte Exzitonen-Annihilierung der zerfallsbestimmende Mechanismus. Die Größe der Rate  $\Upsilon$  und die Größe der Relaxationsrate des höher angeregten Zustandes  $r$  sind hier bestimmend.
- Ab 10 ps sind verschiedene Zerfallsmechanismen gleichzeitig relevant:
- Zerfall über eine durch Diffusion  $F$  vermittelte Annihilierung, welcher linear von der momentanen Population abhängig ist ( $F$ -Term  $\propto P(t)$ ).
- Diffusion  $F$  kann entweder in Hin- und Rückrichtung gleichartig erfolgen oder aber schwach asymmetrisch.
- Alternativ: Zusätzlicher direkter Zerfall über eine langreichweitige Annihilierungsrate  $\Upsilon_{\text{ONN}}$  (schneller als die Diffusion  $F$ ) und quadratisch von der Population abhängig ( $\Upsilon_{\text{ONN}}$ -Term  $\propto P(t)^2$ ).
- Ab 100 ps ist der Zerfall des ersten angeregten Zustands über die Relaxationsrate  $k$  (monoexponentiell) bestimmend.

- Es liegt eine Mischung aus  $N$ -Exzitonenpopulationen  $\overline{P}^N(t; E_j)$  vor, wobei sich die Verteilung im Mittel aus 34 % Ein-Exzitonenpopulation, 33 % Zwei-Exzitonenpopulation, 29 % Drei-Exzitonenpopulation und 4 % Vier-Exzitonenpopulation (und höher exzitonische Anteile) zusammensetzt.

Eine zusammenfassende Übersicht unter ausschließlicher Berücksichtigung von Kopplungen an nächste Nachbarn ist in Abb. (6.26) gezeigt. Dieses skizzierte Schema gilt näherungsweise auch für schwach asymmetrische Raten  $F_{AB}/F_{BA}$ . Das sich ergebende Bild unter zusätzlicher Berücksichtigung einer langreichweitigen Kopplung unterscheidet sich davon leicht und ist in Abb. (6.27) dargestellt.



**Abbildung 6.26:** schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse für den Fall der Kopplung nächster Nachbarn. Die Situation direkt nach der Photoanregung ergibt entweder einen delokalisierten Zustand, der ultraschnell lokalisiert oder direkt einen Satz lokalisierter Populationen. Die relativen Gewichte von Mono-, Bi- und Tri-Exzitonen sind ungefähr gleich, d.h.  $1/3$ . Direkte Anihilation findet auf einer sub-ps Zeitskala statt. Anschließend bilden sich lochartige Konfigurationen im Tri-Exziton, die über diffusionsvermittelte Anihilation im ps Bereich zerfallen. Das Langzeitverhalten ergibt sich als eine Überlagerung von Mono-Exzitonen-Relaxation und diffusionsvermittelter Anihilation.

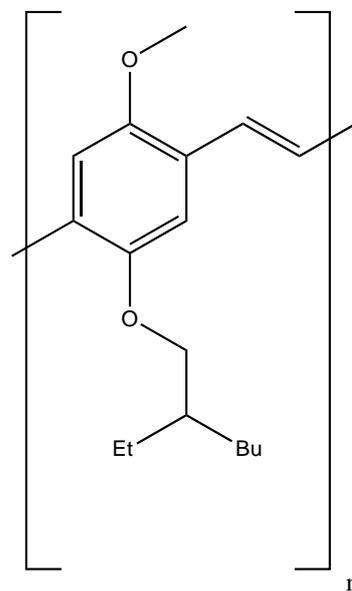


**Abbildung 6.27:** schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse für den Fall der zusätzlichen Kopplung an übernächste Nachbarn. Die Situation direkt nach der Photoanregung ergibt entweder einen delokalisierten Zustand, der ultraschnell lokalisiert, oder direkt einen Satz lokalisierter Populationen. Die relativen Gewichte von Mono-, Bi- und Tri-Exzitonen sind ungefähr gleich, d.h.  $1/3$ . Direkte Annihilation findet auf einer sub-ps Zeitskala statt. Anschließend bilden sich lochartige Konfigurationen im Tri-Exziton, die durch langreichweitige Annihilation im ps Bereich zerfallen. Das Langzeitverhalten ergibt sich als eine Überlagerung von langreichweitischer Annihilation, Mono-Exziton-Relaxation und diffusionsvermittelter Annihilation.

## 6.4 Exziton-Exziton-Annihilierung in MEH-PPV

### 6.4.1 Vorbemerkungen

Ein weiteres interessantes System, das vielversprechende optoelektronische Eigenschaften besitzt, ist poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl] auch bekannt als MEH-PPV. Es ist kommerziell erhältlich, z.B. bei Sigma-Aldrich und wird eingesetzt zur Produktion von Weißlicht-emittierenden Dioden und als leitendes Polymer in Solarzellen oder OLEDs. Die chemische Struktur ist in Abb. (6.28) gezeigt. Es ist bekannt, dass  $\pi$ -konjugierte Moleküle in Lösung aggregieren



**Abbildung 6.28:** Die chemische Struktur des MEH-PPVs. Et steht für Ethyl, d.h. einem  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Rest und Bu für Butyl, d.h. einem  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Rest.

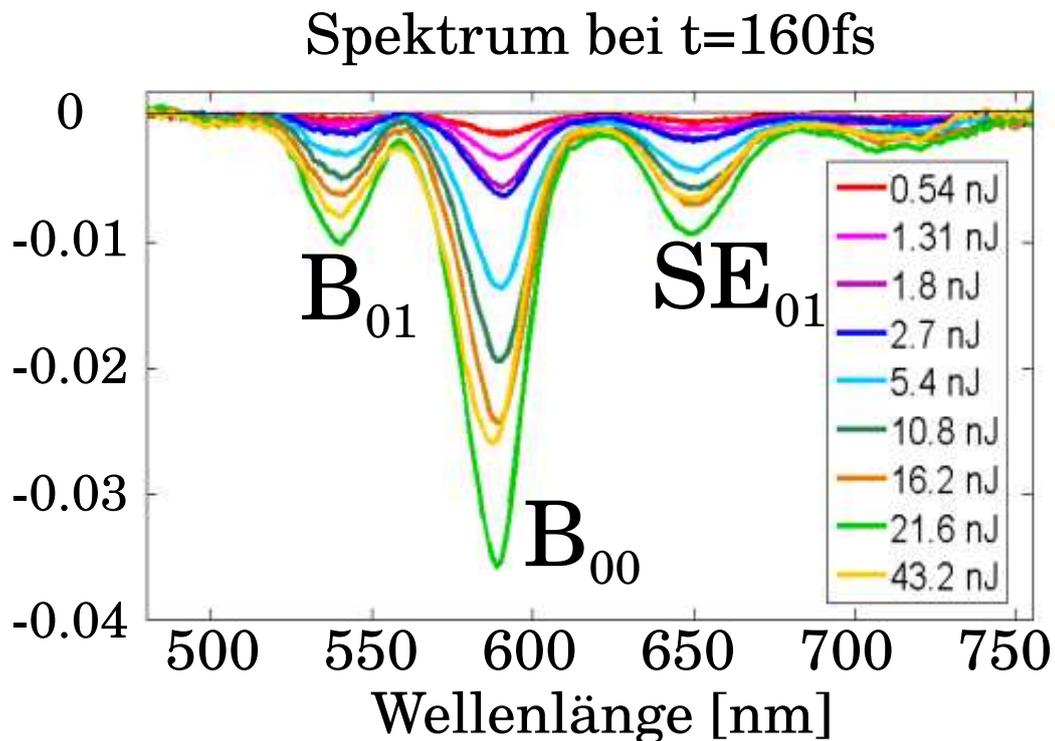
können. Die  $\pi$ -gestackte Geometrie ist allerdings nicht immer energetisch günstiger als die ungestackte und kann zusätzlich kinetisch gehemmt sein. Der Vorgang der Aggregation ist also kompliziert und hängt von vielen Parametern ab, wie zum Beispiel:

- Konzentration des Moleküls in Lösung: höhere Konzentration  $\rightarrow$  höherer Aggregationsgrad
- Temperatur: niedrigere Temperatur  $\rightarrow$  höherer Aggregationsgrad
- räumliche Anordnung des Moleküls: niedrigere sterische Abstoßungen  $\rightarrow$  höherer Aggregationsgrad
- elektronische Eigenschaften: Polarisierbarkeit, Ladungen, etc.

- Lösungsmittelleffekte (Polarität, H-Brücken)

Betrachtet man z.B. das Perylene Bisimide (PBI) Dimer, so sind die beiden Monomere im Dimer-Grundzustand ungefähr um  $30^\circ$  zueinander verdreht.<sup>70</sup> In makromolekularen Strukturen, wie Polymeren, ist die Situation noch etwas komplizierter, da für eine Aggregation im Sinne eines  $\pi - \pi$ -Stacks unter Umständen sterische Hinderungen nicht durch Einnahme eines Verdrehungswinkels oder "Wegdrehen" einiger Reste überwunden werden können. In Proteinen sind z.B. oft mehrere makromolekulare Faltungen möglich, wobei der Übergang von der einen zur anderen Struktur eine Reorganisation großer Teile des Gesamtsystems bedeutet. Deshalb ist in größeren Systemen selten apriori abschätzbar, ob und in welcher Weise eine Aggregation stattfindet.

Für das MEH-PPV ist bekannt, dass ein solcher Übergang zu einer aggregierten Form stattfinden kann. Dazu muss das Polymer zuerst vollständig gelöst (z.B. in Methyltetrahydrofuran bei 333 K) und anschließend abgekühlt werden.<sup>71</sup> In Methyltetrahydrofuran ist eine Reorganisation des Polymers ab 204 K anhand der starken Veränderungen des Absorptionsspektrums erkennbar.<sup>72</sup> Die Tatsache, dass die neu auftretenden Banden viel schmaler als die bei 300 K aufgenommenen sind, deutet auf eine Aggregation hin. Rotverschiebung der Peaks ist ein Hinweis auf eine J-artige Anordnung. Dieser aggregierte Teil wird deshalb als "rote Phase" bezeichnet. In der Lösung liegt eine Mischung aus planaren und gewundenen Polymerketten vor, wobei das Verhältnis von der Temperatur abhängt, siehe Ref.<sup>72</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Analyse der Daten eines im Arbeitskreis Brixner gemessenen transienten Absorptionsexperiments gelegt, um Information über die Populationsdynamik der angeregten Zustände zu erhalten. Dabei ist besonders von Interesse, inwiefern sich die Aggregation auf den Abfall des gemessenen Signals auswirkt. Dazu wurden transiente Spektren bei verschiedenen Laserintensitäten aufgenommen, die in Abb. (6.29) dargestellt sind. Durch Vergleich mit den Absorptions- und Emissionsspektren konnten die Banden zugeordnet werden. Die Banden  $B_{00}$  und  $B_{01}$  sind Signale, die auf das Ausbleichen des Grundzustandes zurückzuführen sind und das Band  $SE_{01}$  entspricht einer stimulierten Emission aus dem angeregten Zustand. Spuren von Absorption aus dem angeregten Zustand konnten nicht identifiziert werden. Zur Analyse wurde das Signal  $B_{00}$  gewählt, da es das beste Signal-zu-Rausch Verhältnis aufweist. Dieses Verhältnis wird allerdings auch in der  $B_{00}$ -Bande mit fallenden Laserintensitäten schlechter. Das Signal mit höchster Laserintensität (43.2 nJ) wurde darüber hinaus nicht berücksichtigt, da das Sample durch die hohe Laserfeldstärke vermutlich zum Teil zerstört wurde. Die gemessenen Daten der Bande  $B_{00}$  bei 2.7 nJ, 5.4 nJ, 10.8 nJ, 16.2 nJ und 21.6 nJ wurden als Bandintegral gegen die Zeit aufgetragen. Das Bandintegral berechnet sich als die Summe über die diskreten Datenpunkte von ca. 560 nm bis 620 nm, die anschließend für  $t = 0$  auf eins normalisiert wurden. Der Abfall dieser Bandintegrale ist in Abb. (6.30) veranschaulicht. Das prinzipielle Vorgehen ist wiederum analog zu Abschnitt (6.2.1). Die experimentellen Kurven sollen mit den numerisch berechneten Kurven in Einklang gebracht



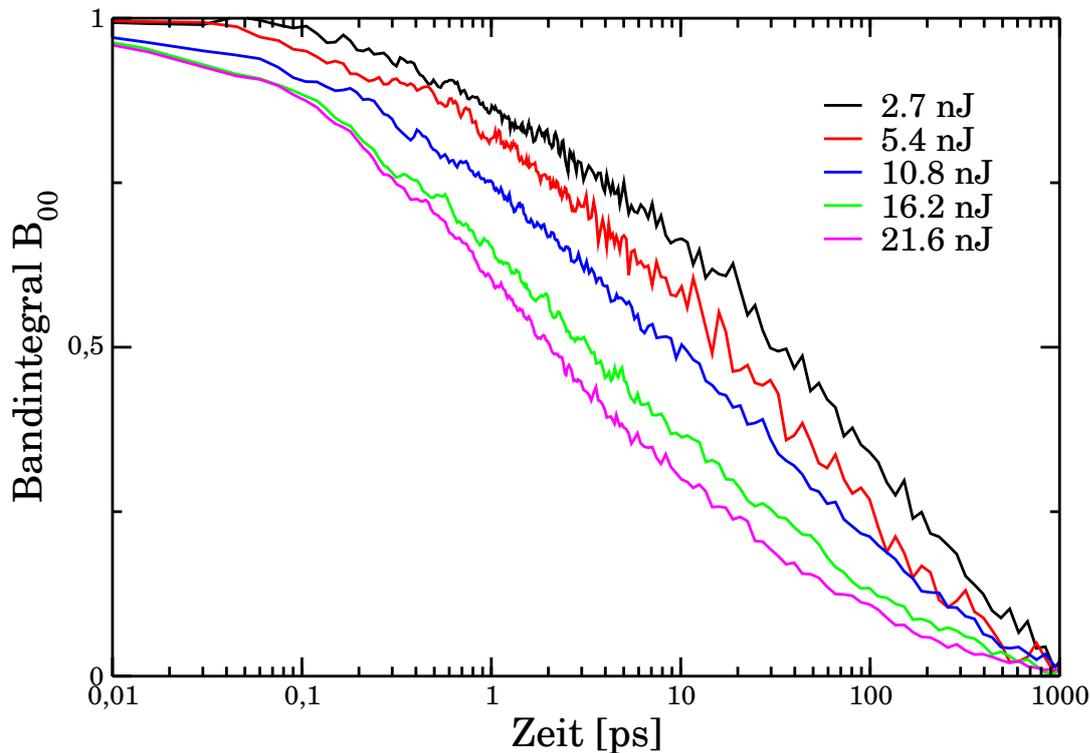
**Abbildung 6.29:** Transientes Absorptionsspektrum, aufgenommen bei  $t = 160$  fs,  $T = 140\text{K}$  und verschiedenen Laserintensitäten. Es sind drei Banden  $B_{00}$ ,  $B_{01}$  und  $SE_{01}$  erkennbar (Messdaten von Cristina Consani).

werden. Die Geometrie des Systems ist jedoch kompliziert. In der Literatur wird von einer mindestens zweidimensionalen Anordnung ausgegangen.<sup>73–76</sup> Um die Komplexität möglichst niedrig zu halten, wurde versucht ein minimales Arbeitsmodell zu entwickeln. Als Herangehensweise bieten sich nun zwei Möglichkeiten an:

- Zufälliges Verteilen der Exzitonen mit anschließender Mittelung über die jeweiligen Realisierungen
- Konstruktion aller möglichen Einzel-Exzitonenkonfigurationen mit anschließender Gewichtung

Die Konstruktion aller möglichen Exzitonenkonfigurationen ist bei großen Systemen mühsam, da schlichtweg zu viele relevante Möglichkeiten existieren. Für kleine Systeme ist die Konstruktion einzelner Konfigurationen jedoch sinnvoll. Die großen Vorteile bei diesem Vorgehen liegen vor allem in besserer Interpretierbarkeit und einfacherer Handhabung.

Beim zufälligen Verteilen haben die effektive Systemgröße, die Geometrie und die Laserintensität einen großen Einfluss auf die Exzitonenpopulationen. Das erste



**Abbildung 6.30:** normalisiertes Bandintegral  $B_{00}$  bei verschiedenen Laserintensitäten: 2.7 nJ schwarz, 5.4 nJ rot, 10.8 nJ blau, 16.2 nJ grün, 21.6 nJ magenta.

Problem ist hierbei genauso wie schon in Kapitel (6.2) die Bestimmung der effektiven Systemgröße. Zudem wird die Exzitonverteilung direkt nach der Photoanregung durch Lokalisierung im Femtosekunden-Bereich verändern. Im vorliegenden System findet die Lokalisierung sogar in weniger als 30 fs statt.<sup>77</sup> Das bedeutet, dass selbst für den Fall einer zufälligen Exzitonstartverteilung diese anschließend bedeutend moduliert wird, was die Konstruktion kleiner Exzitonkonfigurationen als besseren Ansatz erscheinen lässt. Die explizite Berücksichtigung der Lokalisierung durch zusätzliche System-Bad-Wechselwirkungen wäre für zukünftige Projekte denkbar. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch schlicht von einer lokalisierten Startverteilung bei  $t = 0$  ausgegangen.

Zunächst sollen allgemeine Unterschiede zwischen eindimensionaler und zweidimensionaler Anordnung von Exzitonen betrachtet werden. Für den Verlauf der Dynamik ist die Anzahl direkter Nachbarn entscheidend. Nimmt man an, dass nur Kopplungen zwischen direkten Nachbarn vorliegen, d.h. keine diagonalen Kopplungen bzw. langreichweitigen Kopplungen, so ergibt sich eine Situation, wie sie in Abb. (6.31) gezeigt ist. Kopplungen in horizontaler Ebene sind im Folgenden als rote Doppelpfeile mit dem Namen "Intra-Kopplungen" dargestellt und Kopplungen in senkrechter Richtung dazu als blaue Doppelpfeile mit dem Namen "Inter-Kopp-

lungen". Aus Abb. (6.31) lässt sich die Anzahl an direkten Nachbarn für eine 4x1- und eine 4x4-Geometrie vergleichen. Im eindimensionalen System gibt es genau zwei Randplätze, die jeweils nur einen Nachbarn besitzen, wohingegen im zweidimensionalen vier Ecken existieren, an die jeweils zwei Nachbarn angrenzen. Alle anderen Kantenplätze des Quadrats besitzen drei direkte Nachbarn und alle restlichen Plätze im Inneren vier. Diese Tatsache führt dazu, dass Randeffekte verschieden dimensionaler Systeme nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Die Anzahl der Randplätze in höher-dimensionalen Systemen erhöht sich gemäß der Oberfläche des geometrischen Körpers. Um die Komplexität zu reduzieren, könnten periodische Randbedingungen angenommen werden, was bei großen symmetrischen Kristallen oder Halbleitern empfehlenswert erscheint. Im vorliegenden System scheint die Annahme einer Periodizität allerdings unwahrscheinlich. Das zufällige Verteilen von Exzitonen auf einem zweidimensionalen Gitter lässt also schon aufgrund dieser einfachen Überlegungen eine komplizierte Dynamik erwarten.



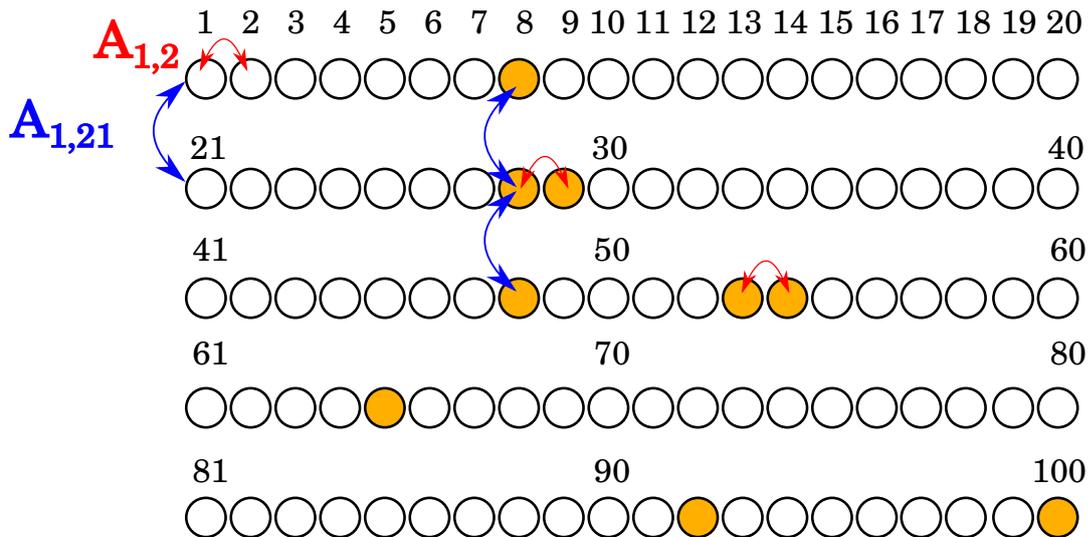
Intra-
Inter-  
Kopplungen

**Abbildung 6.31:** "Minesweeper"-Map: Aufgetragen ist die Anzahl der nächsten Nachbarn, wobei ein Quadrat jeweils einen besetzten Exzitonplatz symbolisiert. Links ist eine 4x4-Geometrie gezeigt, rechts eine 4x1-Geometrie.

## 6.4.2 Geometrie und Ratenmatrizen

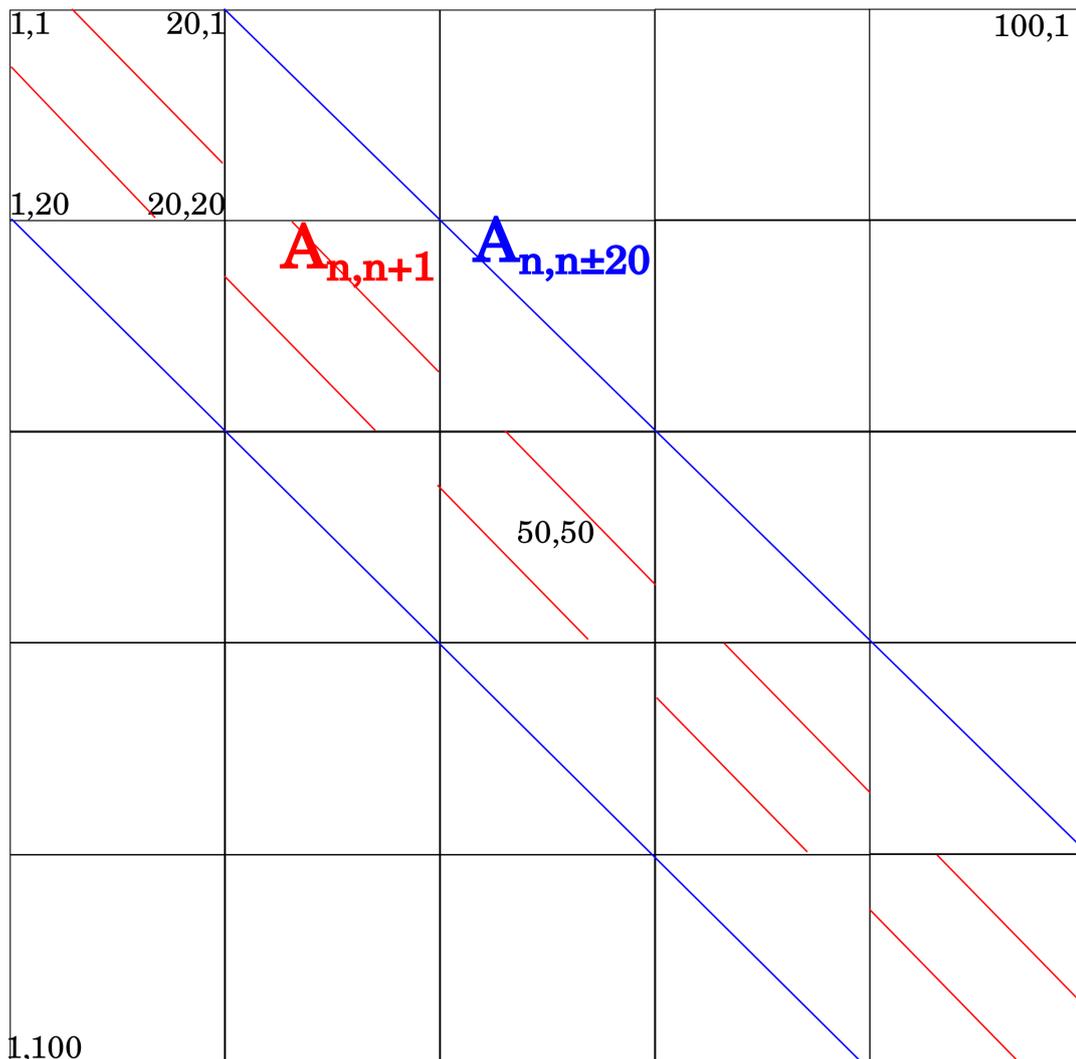
Wie in Abschnitt (6.2) schon gesehen, ist der Zerfall der exzitonischen Populationen stark von den Raten  $F$  und  $\Upsilon$  abhängig. Je nachdem, welche geometrische Anordnung zu erwarten ist, müssen die Nebendiagonal-Elemente der jeweiligen Matrizen  $F_{mn}$ ,  $\Upsilon_{mn}$  konstruiert werden. Eine genaue Bestimmung ist nur selten

möglich, da es sehr viele verschiedene Möglichkeiten gibt, makromolekulare Systeme anzuordnen. Empfehlenswert ist ein Mittelweg aus der Verwendung quantenchemischer Daten oder experimenteller Daten und anschließendem iterativen Optimieren der Geometrie. Oft sind allerdings nicht ausreichend Daten vorhanden, sodass eine Unterbestimmtheit des Parameterraums vorliegt. Die Kopplungsmatrizen sind je nach angenommener Geometrie zu konstruieren. Ein Beispiel ist in Abb. (6.32) gezeigt. Diese rechteckige Anordnung aus fünf Ketten mit jeweils 20



**Abbildung 6.32:** Eine zweidimensionale Anordnung aus fünf Ketten je 20 Plätze unter ausschließlicher Verwendung von Nächster-Nachbarkopplung. In rot sind die Kopplungen innerhalb einer Kette dargestellt und in blau die Kopplungen zwischen verschiedenen Ketten. Orange ausgefüllte Kugeln sollen Exzitonen darstellen. Das Exziton auf Platz 28 hat zum Beispiel ein benachbartes Exziton innerhalb der Kette und insgesamt zwei zu den parallel liegenden Ketten. Die Exzitonen auf Platz 53 und 54 sind direkt nebeneinander, während die Exzitonen auf Platz 65, 82 und 100 jeweils keine direkten Nachbarn besitzen.

Plätzen führt zu einer 100x100-Ratenmatrix, die zwei, jeweils symmetrische und parallel zur Diagonalen verlaufende, Kopplungselementtypen besitzt. Die entsprechende Kopplungsmatrix  $A_{mn}$  ist schematisch in Abb. (6.33) abgebildet, wobei  $A_{mn}$  stellvertretend für  $F_{mn}$  und  $\Upsilon_{mn}$  steht.



**Abbildung 6.33:** Eine 100x100-Ratenmatrix mit zwei Typen von Nebendiagonalelementen:  $A_{n\pm 1}$  in rot und  $A_{n\pm 20}$  in blau. Matrixelemente, die von der roten oder der blauen Linie geschnitten werden, sind ungleich null. Alle anderen Elemente sind gleich null. Im Unterschied zu einer vollständig eindimensionalen 100er Kette fehlt zusätzlich( )zum Kettenanfang  $A_{0,1} = 0$  und zum Kettenende  $A_{99,100} = 0$  jedes dazwischenliegende 20. symmetrische Paar an Nebendiagonalelementen ( $A_{20,21} = A_{40,41} = A_{60,61} = A_{80,81} = 0$ ).

### 6.4.3 Zufälliges Verteilen von Exzitonen

Aus dem Peakhöhenverhältnis der Photolumineszenzsignale  $I_{PL}^{0-0} : I_{PL}^{0-1}$  konnten J-Aggregation für Intra-Ketten-Kopplung und H-Aggregation für Inter-Ketten-Kopplung gefolgert werden,<sup>78</sup> wobei dieser Ableitung ein von Spano et al. entwickeltes Modellsystem,<sup>79</sup> das Umgebungseffekte berücksichtigt zugrunde liegt. Für

die beiden Kopplungen sind asymmetrische Werte zu erwarten, was aus Anisotropiemessungen<sup>74</sup> gefolgert wurde. Es ergibt sich, dass der Transport zwischen den Ketten schneller ist als der innerhalb einer Kette. Das Verhältnis  $V_{inter/intra} = a_{inter}/a_{intra}$  wird zunächst auf 9 gesetzt. Die genaue Systemgröße ist nicht bekannt. Als Beispiel ist in Abb. (6.33) eine Kopplungsmatrix für ein 100x100-System gezeigt. Dieses lässt sich zwar numerisch lösen, die Interpretation der Daten ist jedoch schwierig. Um diese Tatsache zu verdeutlichen, wird zunächst ein 7x5-System mit zufällig verteilten Exzitonen untersucht. Es wurden dazu 50 zufällige Konfigurationen betrachtet, wobei die in Tab. (6.34) gezeigten Parametersätze verwendet wurden. Die beiden Sätze unterscheiden sich durch unterschiedliche Werte von  $F$ , welche mit  $F_l$  und  $F_r$  bezeichnet werden. Die genaue Größe der Parameter ist an dieser Stelle weniger wichtig, da es zunächst nur darum geht zu zeigen, dass durch die Mittelung ein Teil der mikroskopischen Interpretierbarkeit verloren geht. Das Vorgehen bei der Parameterbestimmung wird an späterer Stelle diskutiert.

**Tabelle 6.34:** Parametersatz der numerischen Berechnung zufälliger Konfigurationen.

$k$	$8.00 \cdot 10^{-8}$ a.u.	$t = 302$ ps
$r$	$5.00 \cdot 10^{-4}$ a.u.	$t = 48.4$ fs
$F_l$	$1.0 \cdot 10^{-7}$ a.u.	$t = 242$ ps
$F_r$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ a.u.	$t = 2.42$ ps
$\Upsilon$	$15.0 \cdot 10^{-5}$ a.u.	$t = 161$ fs
$dt$	$10$ a.u.	$0.242$ fs
$a_{intra}$	$0.10$	
$a_{inter}$	$0.90$	

Für  $F$ ,  $\Upsilon$  und  $a_{intra}$ ,  $a_{inter}$  sind viele Kombinationen denkbar.  $a_{intra}$  und  $a_{inter}$  sind hierbei wiederum die Skalierungsfaktoren für die Matrizen  $F_{mn}$  und  $\Upsilon_{mn}$ :

$$\mathbf{F}_{mn} = a_{intra} * F * \mathbf{F}_{intra} + a_{inter} * F * \mathbf{F}_{inter} \quad (6.18)$$

$$\mathbf{Y}_{mn} = a_{intra} * \Upsilon * \mathbf{Y}_{intra} + a_{inter} * \Upsilon * \mathbf{Y}_{inter} \quad (6.19)$$

$\mathbf{F}_{intra}$ ,  $\mathbf{Y}_{intra}$  und  $\mathbf{F}_{inter}$ ,  $\mathbf{Y}_{inter}$  bezeichnen die Ratenmatrizen. Die Werte der Matrixelemente ergeben sich aus Produkten von  $F$  bzw.  $\Upsilon$  und  $a_{intra}$  und  $a_{inter}$ . Es sei angemerkt, dass falls  $a_{intra} = 0$  und  $a_{inter} = 1$  (oder andersherum) ist, nicht der Grenzfall eines konjugierten eindimensionalen Systems reproduziert wird, da die Nebendiagonalelemente, die die getrennten Ketten miteinander koppeln, fehlen. Dieser Fall entspricht also einem Satz mehrerer isolierter Ketten und nicht einer einzelnen zusammenhängenden Kette. Die Populationen der zufällig generierten Exzitonkonfigurationen  $\bar{P}(t; E_j, i)$  werden über die Monomere gemittelt und auf Eins

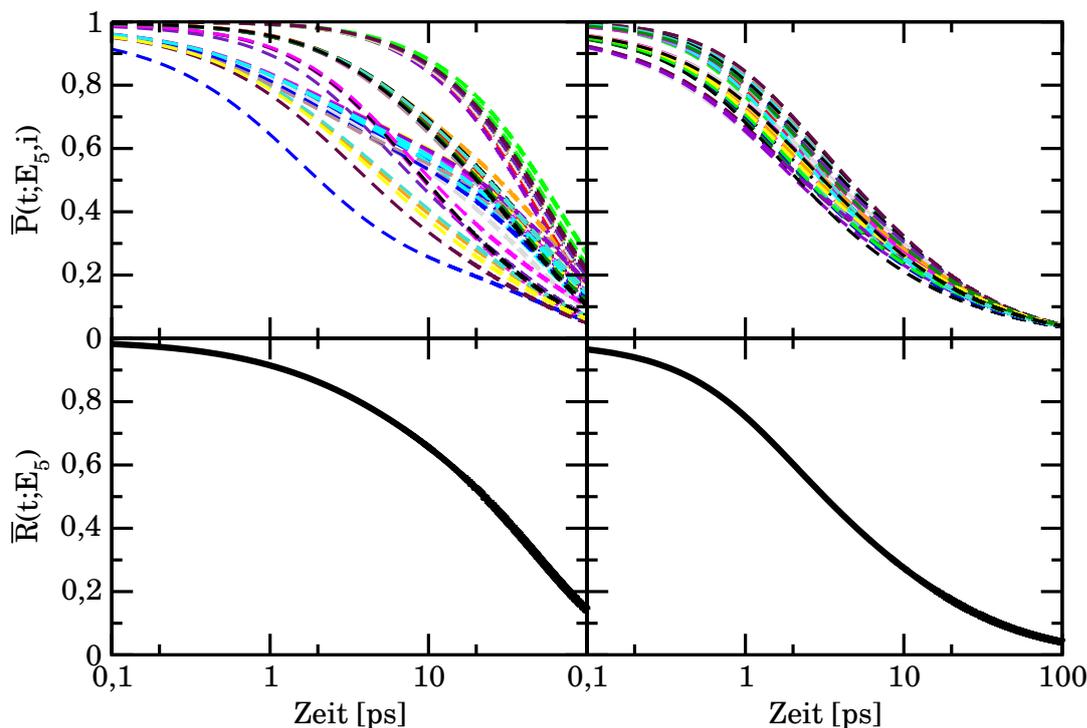
normiert:

$$\bar{P}(t; E_j, i) = \frac{1}{k \times P(0; E_j)} \sum_{m=1}^N P_m^N(t; i) \quad (6.20)$$

Die Systemgröße ist mit  $N$  bezeichnet und die Exzitonenzahl mit  $k$ . In der resultierten Gesamtfunktion  $\bar{R}(t; E_j)$  mit Index  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, X$ ) wird über  $\bar{P}(t; E_j, i)$  für alle  $i$  gemittelt.  $\bar{R}(t; E_j)$  ist also wie folgt definiert:

$$\bar{R}(t; E_j) = \frac{1}{X} \sum_{i=1}^X \bar{P}(t; E_j, i) \quad (6.21)$$

Die Populationsdynamik  $\bar{P}(t; E_j, i)$  unter Verwendung der beiden Parametersätze aus (6.34) und  $\bar{R}(t; E_j)$  für  $k=5$ ,  $X = 50$  sind in Abb. (6.35) gezeigt. Die zufällig verteilten Exzitonenzustände zeigen alle stark unterschiedliche Dynamiken für kleine Beweglichkeiten  $F_l$  und relativ ähnliches Verhalten für große  $F_r$ , wie aus Abb. (6.35) zu entnehmen ist.  $F$  führt zur Gleichverteilung aller Population auf alle verfügbaren Plätze. Anhand des Grenzfalles einer unendlich schnellen Beweglichkeit, d.h.  $F \rightarrow \infty$  lassen sich die Dynamiken der beiden Fälle einfach verstehen: In diesem Szenario können die Exzitonenzustände sich instantan auf den gesamten verfügbaren Raum ausbreiten und die Annihilierung ist maximal schnell. Die zufällige Startverteilung ist nicht bedeutsam, da nach einem einzigen Zeitinkrement schon eine Gleichverteilung der Population erreicht wird. Bei endlichem  $F$  ist die Situation hingegen von der Startkonfiguration abhängig; je kleiner  $F$ , umso unterschiedlicher können die Einzelkonfigurationen sich verhalten. Der Zerfall dieser Einzelkonfigurationen ist in einem solchen Falle im Wesentlichen von der Anzahl direkt benachbarter Exzitonenzustände abhängig. Als Beispiel verschiedener Exzitonenzustände kann wiederum Abb. (6.32) betrachtet werden. Je mehr Nachbarn vorhanden sind, umso schneller ist der anfängliche Zerfall. Hinzu kommen mögliche Asymmetrien in den Kopplungskonstanten. In dem vorliegenden Fall heißt dies, dass Beweglichkeit  $F$  und Annihilierung  $\Upsilon$  in den beiden möglichen Richtungen (inter und intra) unterschiedlich sind. Sind die Kopplungen in verschiedene Richtungen identisch oder sehr ähnlich, so ist der Zerfall gleichmäßig, da die beiden Prozesse gleichzeitig ablaufen. Sind Kopplungen in verschiedenen Dimensionen identisch, so können diese Dimensionen zusammengefasst werden. Im Fall der zweidimensionalen direkten Annihilierung mehrerer direkt benachbarter Exzitonenzustände ist eine leichte Erhöhung der Abnahme des Populationsabfalls im Vergleich zur eindimensionalen Geometrie aufgrund zusätzlicher Terme zu erwarten. Der Verlauf ist einem symmetrischen Bi-Exziton jedoch sehr ähnlich mit dem Unterschied, dass jedes Monomer anstelle von nur einem Partner zwei bis maximal vier besitzt. Für den Fall der stark asymmetrischen Kopplungen sind die beiden Richtungen klar voneinander trennbar, da sie auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden. Auf die



**Abbildung 6.35:** Links  $F_l = 1.0 \cdot 10^{-7}$  a.u., rechts  $F_r = 1.0 \cdot 10^{-5}$  a.u. Die oberen beiden Graphen enthalten jeweils fünfzig Zerfallskurven  $\bar{P}(t; E_5, i)$ , die sich durch zufälliges Verteilen von fünf Exzitonen auf 35 Plätze ( $7 \times 5$ ) ergeben (Population pro Exziton  $P(0) = 0.19$ ). Die unteren beiden Graphen sind die Mittelwerte  $\bar{R}(t; E_5)$  der fünfzig oberen Graphen. Es lässt sich erkennen, dass links verschiedene Bündel von Zerfallskurven existieren, die sich stark unterscheiden, während rechts im Wesentlichen ein schmales Bündel zu sehen ist. Die Mittelwerte fallen erwartungsgemäß unter Verwendung der größeren Kopplungskonstante  $F_r$  schneller ab.

Details wird in Abschnitt (6.4.6) näher eingegangen. Der Ausdruck "Übereinstimmung" wird wiederum als Kurzschreibweise für Übereinstimmung zwischen numerischen und experimentellen Daten verwendet. Zusammenfassend lässt sich folgern, dass viele unterschiedliche Szenarien existieren, die zu ähnlichen Ergebnissen führen. Deshalb lässt sich die gemittelte Größe  $R(t; E_j)$  schwer systematisch an experimentelle Daten angleichen, da zu viele Parameter unbekannt sind. In der praktischen Umsetzung bedeutet dies, dass bei schlechter Übereinstimmung der dafür verantwortliche Parameter schwer zu identifizieren ist. Deshalb wird im Folgenden analog zu Abschnitt (6.2) eine Signalfunktion  $S(t; E_j)$  eingeführt, die zur systematischen Verbesserung der Übereinstimmung von numerischen und experimentellen Daten eingesetzt wird.

Falls zusätzliche Informationen aus Experimenten oder quantenchemischen Rech-

nungen vorliegen, empfiehlt es sich, diese mit einfließen zu lassen, um den Parameterraum weiter einzuschränken. Quantenchemische Rechnungen zu höher angeregten Zuständen sind leider bei Polymeren selten möglich bzw. nur mit weniger akkuraten Methoden durchführbar. Die relevanten angeregten Zustände zu finden, wäre schon in kleineren Systemen schwierig. Erschwerend kommt noch die Tatsache hinzu, dass Umgebungseffekte mitberücksichtigt werden müssten. Experimentelle Daten liegen im Falle des MEH-PPV glücklicherweise vor. Der Vergleich mit diesen erfolgt am Ende dieses Kapitels. Als Erstes gilt es zu überprüfen, ob die effektive Dimensionalität des Systems zweidimensional ist oder ob auch schon ein eindimensionales Modell ausreicht. Für den Fall eines asymmetrischen, zweidimensionalen Systems sollte das eindimensionale Modell nur mäßige Übereinstimmung liefern.

#### 6.4.4 Eindimensionale Geometrie

Analog zum Vorgehen in Abschnitt (6.2) werden im Folgenden Konfigurationen von Ein- bis Vier-Exzitonpopulationen in vollbesetzten eindimensionalen Ketten betrachtet. Zur Parameterabschätzung gilt wiederum, dass der Signalzerfall im fs-Bereich die Annihilierungskopplung  $\Upsilon$  und die Zerfallskonstante  $r$  des höher angeregten Zustands eingrenzt. Anschließend wird die Beweglichkeit  $F$  und die Relaxationsrate des ersten angeregten Zustands  $k$  bestimmt, um die Langzeitdynamik zu beschreiben. Im letzten Schritt wird mittels der Gewichtungsfaktoren versucht, eine bestmögliche Übereinstimmung zu erreichen. Ein solcher Versuch ist in Abb. (6.37) gezeigt. Die hierbei verwendeten Parameter sind identisch zu denen in Tab. (6.34) mit dem Unterschied, dass die Kopplungsmatrizen nur Nächste-Nachbarkopplungen besitzen d.h.  $a = 1.0$ ,  $F_{mn} = \delta_{mm\pm 1} F$  und  $\Upsilon_{mn} = \delta_{mm\pm 1} \Upsilon$ . Der Wert  $F$  ist gleich  $1.0 \cdot 10^{-5}$  a.u. und ist damit nur einen Faktor 15 kleiner als  $\Upsilon = 15.0 \cdot 10^{-5}$  a.u.. Die verwendeten Signalfunktionen  $S(t; E_j)$  sind:

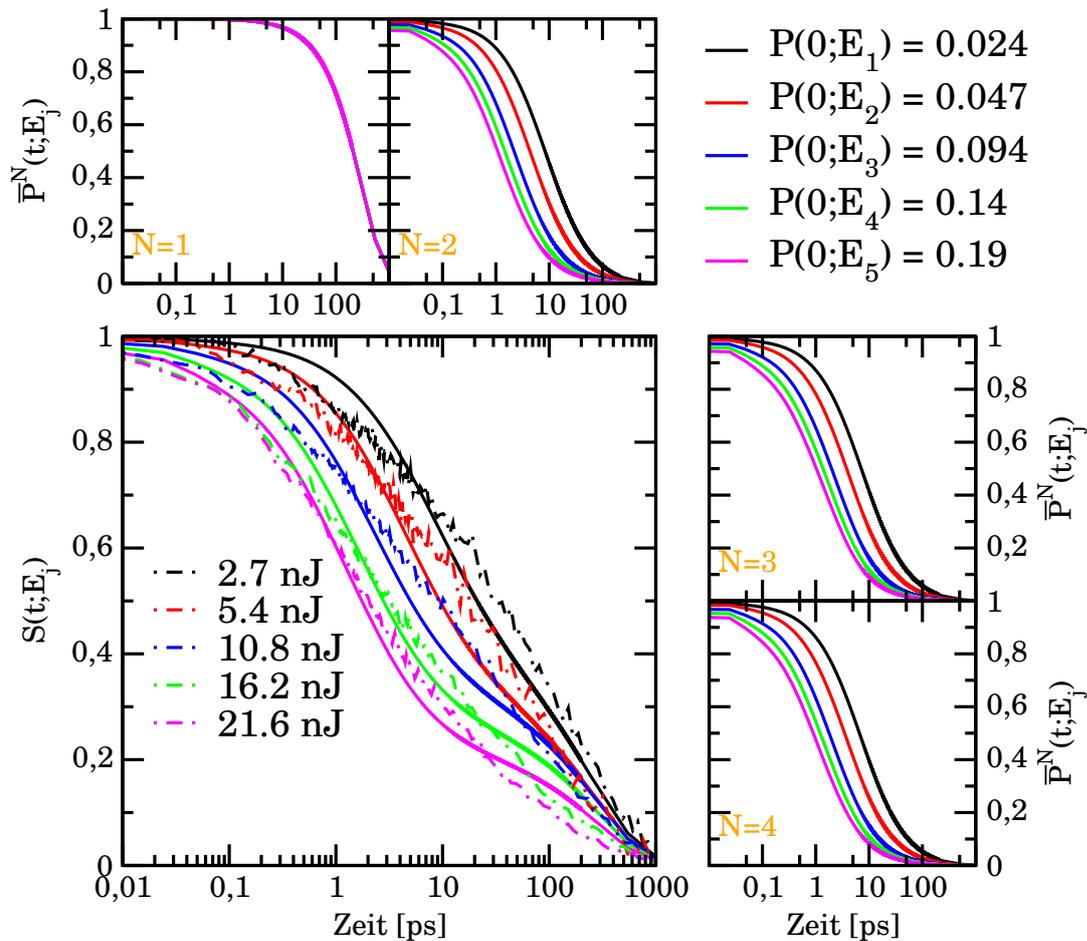
$$S(t; E_j) = \sum_{N=1}^4 c(N; E_j) \bar{P}^N(t; E_j) \quad (6.22)$$

Zur Bestimmung der Gewichtungsfaktoren  $c(N; E_j)$  gilt, dass  $c(1; E_j)$  vergleichsweise gut definiert ist, wohingegen Gewichte von  $c(2; E_j)$ ,  $c(3; E_j)$  und  $c(4; E_j)$  in gewissem Maße austauschbar sind, wie schon in (6.2) erläutert wurde. Der Trend von  $E_1$  zu  $E_5$  ist, dass das Maximum der Gewichtungsverteilung in Richtung höher angeregter Konfiguration verschoben wird.

Anhand von Abb. (6.37) lässt sich erkennen, dass eine prinzipielle Diskrepanz zwischen experimentellen Daten und den Simulationen besteht. Da die Beweglichkeit  $F$  im System in einer vergleichbaren Größenordnung liegt wie  $\Upsilon$ , unterscheiden sich die Zwei- bis Vier-Exzitonpopulationen nur wenig. Die experimentellen

**Tabelle 6.36:** verwendete Gewichte im eindimensionalen Modell.

	$c(1; E_j)$	$c(2; E_j)$	$c(3; E_j)$	$c(4; E_j)$
$E_1$	0.35	0.40	0.20	0.05
$E_2$	0.30	0.35	0.30	0.05
$E_3$	0.30	0.30	0.35	0.05
$E_4$	0.25	0.25	0.40	0.10
$E_5$	0.20	0.25	0.40	0.15



**Abbildung 6.37:** Die äußeren Darstellungen sind, startend links oben, Ein- bis Vier-Exzitonpopulationen für eindimensionale Kopplungen. Links unten sind die gewichteten Funktionen (durchgezogene Linien) zusammen mit den experimentellen Daten (gestrichelte Linien) aufgetragen.

Kurven laufen, anders als in Abschnitt (6.2), erst im ns-Bereich zusammen, was auf eine vergleichsweise hohe Beweglichkeit  $F$  schließen lässt. Durch weitere Variation der Gewichtungsfaktoren der Signalfunktion ist keine merklich bessere

Übereinstimmung als die in Abb. (6.37) gezeigte zu erreichen. Drastisch andere Parametersätze wurden auch getestet, was maximal zur besseren Übereinstimmung einzelner Kurven führte, die wiederum eine schlechtere Reproduktion der restlichen Kurven nach sich zog.

Es kann also gefolgert werden, dass die Dimensionalität des Systems unter ausschließlicher Verwendung von Kopplungen zwischen nächsten Nachbarn nicht rein eindimensional sein kann. Angemerkt sei an dieser Stelle, dass ein Einführen von langreichweitigen Kopplungen mittels zusätzlicher Nebendiagonalelemente dem Hinzufügen einer weiteren Dimension ähnlich ist und deshalb auch denkbar wäre, was aber hier nicht näher untersucht wurde. Wie Abb. (6.35) zu entnehmen ist, ist eine klare Interpretation der Ergebnisse schon bei zwei effektiven Dimensionen erschwert, da unterschiedliche Parametersätze zu ähnlichen Kurvenverläufen führen können. Man kann jedoch die Komplexität des Systems ohne nennenswerten Informationsverlust reduzieren, falls eine der beiden Annahmen gilt:

1. Ist die Beweglichkeit ( $F$ ) der Exzitonen deutlich kleiner als die Annihilierung ( $\Upsilon$ ), lässt sich das Gesamtsystem als Summe von kleineren, voneinander getrennten Subsystemen ausdrücken. Diese Subsysteme entsprechen den unterschiedlichen Bündeln aus Abb. (6.35).
2. Einzelne Teile des Systems lokalisieren auf räumlich getrennte Teile, die voneinander unabhängige Zeitentwicklung aufweisen.

Als anschauliches Beispiel kann z.B. das erneut das Schaubild (6.32) betrachtet werden. In dem dort gezeigtem 100er-System ließe sich nach diesem Schema das Gesamtsystem durch drei 1-Exzitonpopulationen einer 2-Exzitonpopulation und einer 4-Exzitonpopulation nähern. Ist keine der beiden Annahmen gewährleistet, lässt sich zwar die Dynamik des Gesamt-Systems berechnen, aber ein systematischer Weg zum Angleich an das Experiment ist nicht ohne größeren Aufwand möglich. Eine Möglichkeit für zukünftige Arbeiten wäre es, die Signalfunktion durch Hinzufügen "lochartiger" (d.h. nicht vollbesetzter) Konfigurationen zu erweitern. Alternativ ist das zufällige Verteilen der Exzitonen mit anschließender Optimierung des Parametersatzes mit Hilfe eines genetischen Algorithmus denkbar. Bei einem solchen Ansatz könnte man zusätzliche Nebenbedingungen zur Eingrenzung des Parameterraums einführen und beobachten, wie sich die Parametersätze verändern. Im Folgenden wird jedoch nicht näher auf diese Option eingegangen. Die Anwendung von genetischen Algorithmen zur einfacheren Parameterbestimmung scheint jedoch ein vielversprechender Ansatz für zukünftige Arbeiten zu diesem Thema. Auch ohne komplizierte Algorithmen lässt sich durch Testen verschiedener Parametersätze relativ schnell erkennen, dass  $F$  und  $\Upsilon$  im Bereich von mindestens  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  a.u. liegen. Wie sich in Abschnitt (6.2) schon gezeigt hat, tragen größere exzitonische Konfigurationen oft nur unwesentlich zur Signalfunktion bei, was die Komplexität weiter reduzierbar macht. Des Weiteren unterscheiden sich höher exzitonische Konfigurationen nicht mehr so stark voneinander, je höher  $F$  ist, weshalb man den letzten berücksichtigten Term  $c(4; E_j)$

auch näherungsweise als Summe über alle höheren Anteile  $\sum_N c(N; E_j)$  für  $N \geq 4$  interpretieren kann. Im Unterschied zu Abschnitt (6.2) ist hier  $F \approx Y$ . bzw. nur ca. eine Größenordnung kleiner. Deshalb wird im Folgenden die Konstruktion aller Ein- bis Vier-Exzitonenpopulationen durchgeführt.

### 6.4.5 Konstruktion der zweidimensionalen Exzitonen-Konfigurationen

Im Vergleich zum eindimensionalen Ansatz ermöglicht die zusätzliche Dimension verschiedene Anordnungsmöglichkeiten, die in Abb. (6.38) für ein bis vier Exzitonen aufgeführt sind. Einige dieser Konfigurationen besitzen aus Symmetriegründen identische Dynamik, was bedeutet, dass weniger Berechnungen nötig sind. Die Exzitonenpopulationen werden gemäß der Häufigkeit auftretender Konfigurationen  $K^N(t; E_j, i)$  aufsummiert. Es ergeben sich folgende Faktoren, wie anhand von Abb. (6.38) nachvollzogen werden kann ( $[i]$  entspricht  $K^N(t; E_j, i)$ ).

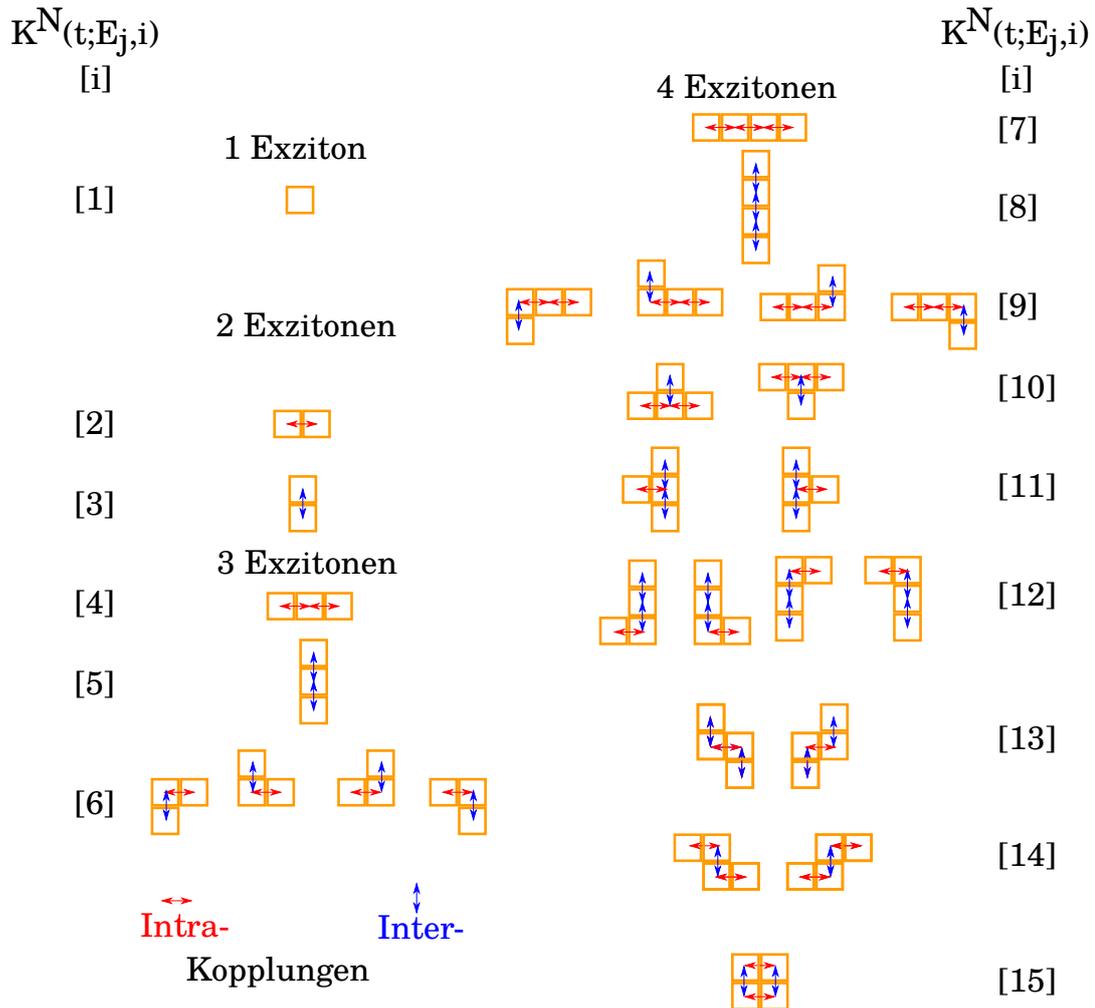
$K^N(t; E_j, i)$  ist wie folgt definiert:

$$K^N(t; E_j, i) = \frac{1}{N \times P(0; E_j)} \sum_{m=1}^N P_m^N(t; i) \quad (6.23)$$

Die pro  $N$  auftretenden Konfigurationen  $K^N(t; E_j, i)$  werden summiert und durch die Anzahl der Konfigurationen pro  $N$  geteilt. Die resultierende Größe wird wiederum  $\bar{P}^N(t; E_j)$  genannt.

$$\begin{aligned} \bar{P}^1(t; E_j) &= 1.000K^1(t; E_j, 1) \\ \bar{P}^2(t; E_j) &= 0.500K^2(t; E_j, 2) + 0.500K^2(t; E_j, 3) \\ \bar{P}^3(t; E_j) &= 0.167K^3(t; E_j, 4) + 0.167K^3(t; E_j, 5) + 0.667K^3(t; E_j, 6) \\ \bar{P}^4(t; E_j) &= 0.053K^4(t; E_j, 7) + 0.053K^4(t; E_j, 8) + 0.211K^4(t; E_j, 9) \\ &\quad + 0.105K^4(t; E_j, 10) + 0.211K^4(t; E_j, 11) + 0.105K^4(t; E_j, 12) \\ &\quad + 0.105K^4(t; E_j, 13) + 0.105K^4(t; E_j, 14) + 0.053K^4(t; E_j, 15) \end{aligned} \quad (6.24)$$

Die so konstruierten Funktionen  $\bar{P}^N(t; E_j)$  sind nun analog zu Abschnitt (6.2) verwendbar, d.h. die gewichtete Summe ergibt eine Signalfunktion  $S(t; E_j)$  entsprechend Gl. (6.22), die mit experimentellen Daten verglichen werden kann. Eine Anpassung der Gewichtungen ist wiederum leicht möglich und liefert eine klare Interpretation der Dynamik, in die auch Geometrie-Parameter direkt eingehen. Die berechnete Signalfunktion  $S(t; E_j)$  aus Abschnitt (6.4.4) unterscheidet sich von der in diesem Abschnitt nur dadurch, dass  $\bar{P}^N(t; E_j)$  für  $N > 1$  über die auftretenden Konfigurationen gemittelt werden. Eine akzeptable Übereinstimmung wurde mit dem in Tab. (6.34) gezeigten Parametersatz erreicht.



**Abbildung 6.38:** Ein- bis Vier-Exzitonpopulationen  $K^N(t; E_j, i)$  sind als  $[i]$  für  $i = 1, 2, \dots, 15$  abgekürzt. Intra-Ketten-Kopplungen von links nach rechts sind durch rote Pfeile markiert und Inter-Ketten-Kopplungen von oben nach unten durch blaue Pfeile. Konfigurationen, die nebeneinander angeordnet sind, besitzen identisches Zeitverhalten.

Die Startpopulationen  $P(0; E_j)$  wurden den im Experiment verwendeten Laserintensitäten analog zu Abschnitt (6.2) angepasst, wobei aufgrund der niedrigen Intensitäten Sättigungseffekte vernachlässigt wurden.

$$P(0; E_j) = 1 - \exp(-M_j * Q(\epsilon)) \approx 1 - (1 - M_j * Q(\epsilon) + \dots) \approx M_j * Q(\epsilon) \quad (6.25)$$

$$P(0; E_j) = 0.024 * j \quad (6.26)$$

**Tabelle 6.39:** Parametersatz der numerischen Berechnung mit zweidimensionalen Konfigurationen.

$k$	$8.00 \cdot 10^{-8}$ a.u.	$t = 302$ ps
$r$	$1.00 \cdot 10^{-3}$ a.u.	$t = 24.2$ fs
$F$	$1.00 \cdot 10^{-3}$ a.u.	$t = 24.2$ fs
$\Upsilon$	$4.0 \cdot 10^{-4}$ a.u.	$t = 60.5$ fs
$dt$	10 a.u.	0.242 fs
$a_{intra}$	0.01	
$a_{inter}$	0.99	

$M_j$  ist die Photonenzahl pro  $\text{cm}^2$  und beträgt  $8.03 \times 10^{13}$  und  $Q$  der Absorptionsquerschnitt in  $\text{cm}^2$ , welcher  $2.94 \times 10^{-16}$  bemisst. Die Werte für die Populationen bei verschiedenen Feldstärken betragen:

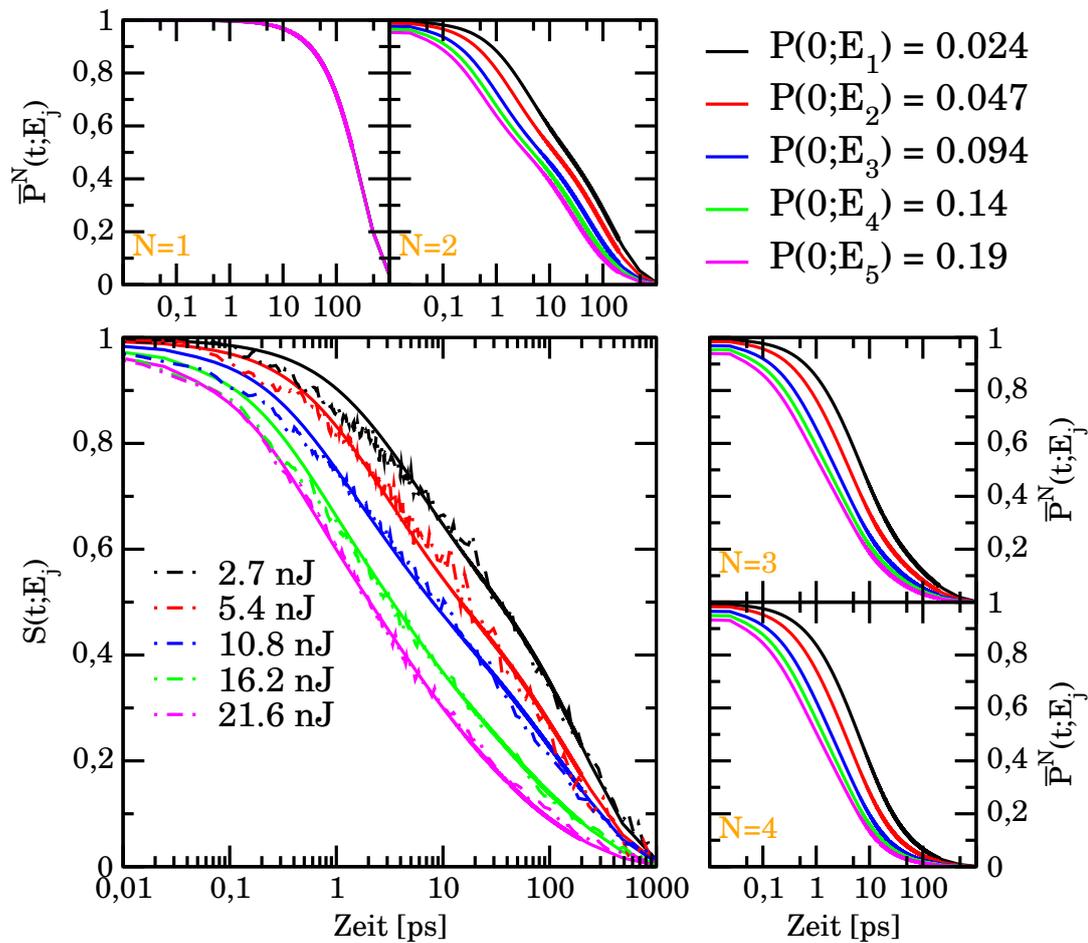
$P(0; E_1) = 0.024$  für  $E_1 = 2.7$  nJ,  $P(0; E_2) = 0.047$  für  $E_2 = 5.4$  nJ,  $P(0; E_3) = 0.094$  für  $E_3 = 10.8$  nJ,  $P(0; E_4) = 0.14$  für  $E_4 = 16.2$  nJ,  $P(0; E_5) = 0.19$  für  $E_5 = 21.6$  nJ. Diese Zahlen wurden von C. Consani berechnet.

Bei der Berechnung dieser Werte wurde eine [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl]-Einheit mit einer Molmasse von 276 g/mol als Monomer verwendet. Dabei wurde außerdem die Tatsache berücksichtigt, dass nur ca. 25% der in Lösung vorhandenen Monomere in der "roten Phase" vorliegen. Die verwendete Photon-Energie beträgt 2.10 eV und die Pulsdauer beträgt 35 fs. Die verschiedenen Exzitonpopulationen  $\bar{P}^N(t; E_j)$  und die daraus resultierende Signalfunktion  $S(t; E_j)$  sind in Abb. (6.41) gezeigt. Die verwendeten Gewichte sind in Tab. (6.40) gezeigt. Das Verhältnis  $a_{inter} : a_{intra}$  wird im Folgenden mit  $V_{asym}$  bezeichnet.

**Tabelle 6.40:** verwendete Gewichte im zweidimensionalen Modell mit  $V_{asym} = 99$ .

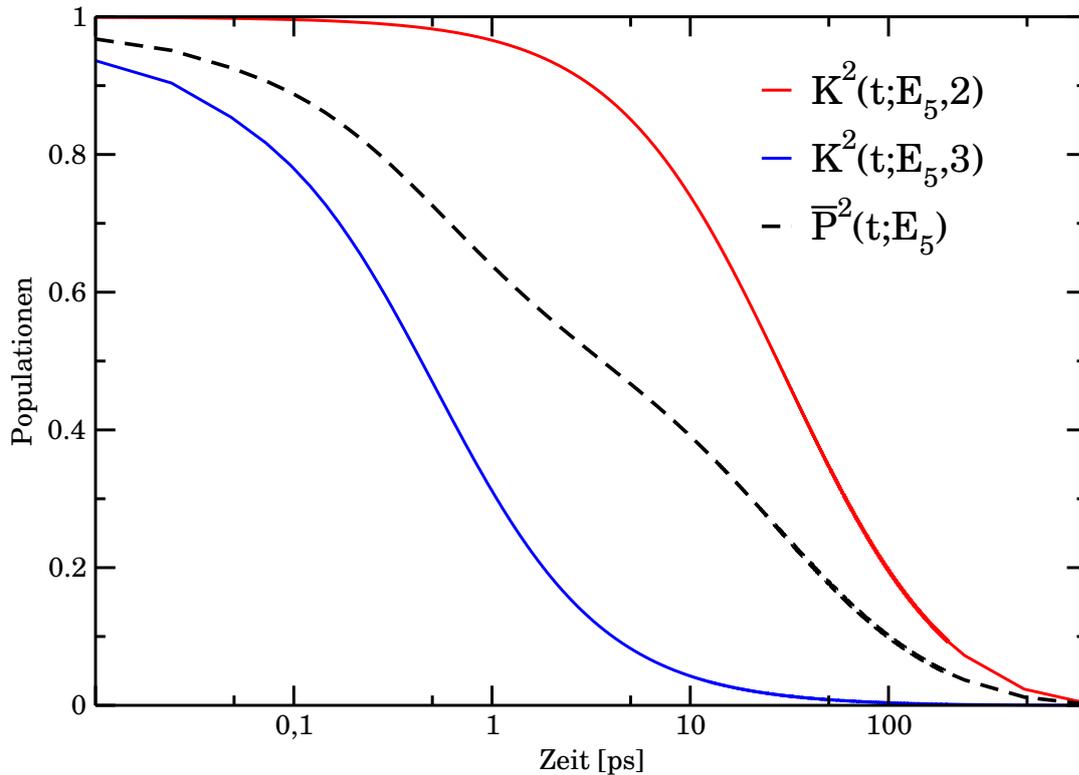
	$c(1; E_j)$	$c(2; E_j)$	$c(3; E_j)$	$c(4; E_j)$
$E_1$	0.25	0.50	0.20	0.05
$E_2$	0.20	0.45	0.30	0.05
$E_3$	0.20	0.40	0.35	0.05
$E_4$	0.10	0.40	0.40	0.10
$E_5$	0.05	0.40	0.40	0.15

Die Frage drängt sich auf, warum der Fit mit einer solch asymmetrischen Kopplung  $a_{intra}=1\%$  und  $a_{inter}=99\%$ , d.h. einem Verhältnis von 1 zu 99 besser ist als im eindimensionalen Modell. Wie schon erwähnt, geht im Falle der starken Asymmetrie auf Grund des fehlenden Kopplungselements am Ende jeder Kette das



**Abbildung 6.41:** Die größere Abbildung links unten enthält die experimentellen Daten jeweils mit gestrichelten Linien gezeichnet: 2.7 nJ schwarz, 5.4 nJ rot, 10.8 nJ blau, 16.2 nJ grün, 21.6 nJ magenta. Die zugehörigen Signalfunktionen  $S(t; E_j)$ , für  $j = 1, \dots, 5$  sind in durchgezogenen Linien dargestellt. In den äußeren, kleineren Graphen sind jeweils die Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$  gezeigt. Startend mit  $N = 1$  links oben, bis  $N = 4$  rechts unten.  $F = 1.00 \cdot 10^{-3}$  a.u.,  $\Upsilon = 4.0 \cdot 10^{-4}$  a.u.,  $a_{intra} = 1\%$  und  $a_{inter} = 99\%$ .

zweidimensionale Modell nicht in das eindimensionale über. Betrachtet man zur Verdeutlichung die Dynamik der Zwei-Exziton-Konfigurationen, wie sie in Abb. (6.42) gezeigt ist, so wird klar, dass sich die geringe Steigung, die im eindimensionalen Modell nicht reproduziert werden konnte, als Mittelung aus einer schnellen und einer langsamen Annihilierung ergibt. Bei genauer Betrachtung von Abb. (6.42) kann man den Übergang von Intra-Ketten-Annihilierung und Inter-Ketten-Annihilierung an dem leichtem Knick ab ca. 20 ps in der gemittelten Kurve (blau, gestrichelt) erkennen. Die etwas geringere Steigung der Zerfallskurven kann al-



**Abbildung 6.42:** Zu sehen sind verschiedene Zwei-Exziton-Konfigurationen mit  $P(0; E_5) = 0.19$  und  $V_{asym} = 99$ .  $K^2(t; E_j, 2)$ , in Rot gezeichnet, zerfällt deutlich schneller als  $K^2(t; E_j, 3)$ , in Blau gezeichnet, da  $K^2(t; E_j, 2)$  den Zerfall eines Bi-Exzitons in Inter-Richtung beschreibt, welches über  $\Upsilon_{inter}$  annihiliert (Faktor 99 größer als  $\Upsilon_{intra}$ ). Der Mittelwert des Zerfalls eines Inter- und eines Intra-Bi-Exzitons  $\bar{P}^2(t; E_j)$  ist mit schwarz gestrichelter Linie eingezeichnet.

so durch eine Mittelung der Inter- und Intra-Ketten-Annihilierung erklärt werden. Die Langzeitdynamik weist keine deutliche Verlangsamung auf, was vermuten lässt, dass keine langlebigen Lochkonfigurationen vorliegen. Die Beweglichkeitsrate  $F$  ist also nur ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die Annihilierungsrate  $\Upsilon$ . Eine Verlangsamung des Zerfalls durch Hinzufügen einer weiteren Dimension wirkt widersprüchlich, falls angenommen wird, dass beide Kopplungen ähnlich groß sind. Das Hinzufügen einer stark asymmetrischen Kopplung wirkt hingegen eher wie ein Fallenzustand. Populationen, die nur Intra-Ketten-Kopplungen besitzen, zerfallen gemäß dem Verhältnis  $a_{inter} : a_{intra}$  langsamer, hier also um einen Faktor 99. Die verwendeten Gewichtungsfaktoren  $c(N; E_j)$  wurden so gewählt, dass beim Übergang von niedrigeren Laserintensitäten zu höheren eine Verschiebung zu höher angeregten Konfigurationen stattfindet. Verglichen zu Abschnitt (6.2) ist die Abhängigkeit der Koeffizienten  $c(N; E_j)$  von der Laserener-

gie  $E_j$  deutlich stärker, was darauf hindeutet, dass der Lokalisierungsmechanismus sensitiver gegenüber der anfänglich erzeugten Exzitonverteilung ist. Versucht man, die experimentellen Daten mit einem erweiterten phänomenologischen Ansatz der Form<sup>80</sup>

$$\frac{n}{n_0} = a_1 \frac{\exp(-k_1 t)}{1 + \left( (2n)_0 \gamma_0 / \sqrt{k_1} \right) \operatorname{erf}(\sqrt{k_1} t)} + a_2 \exp(-k_2 t) \quad (6.27)$$

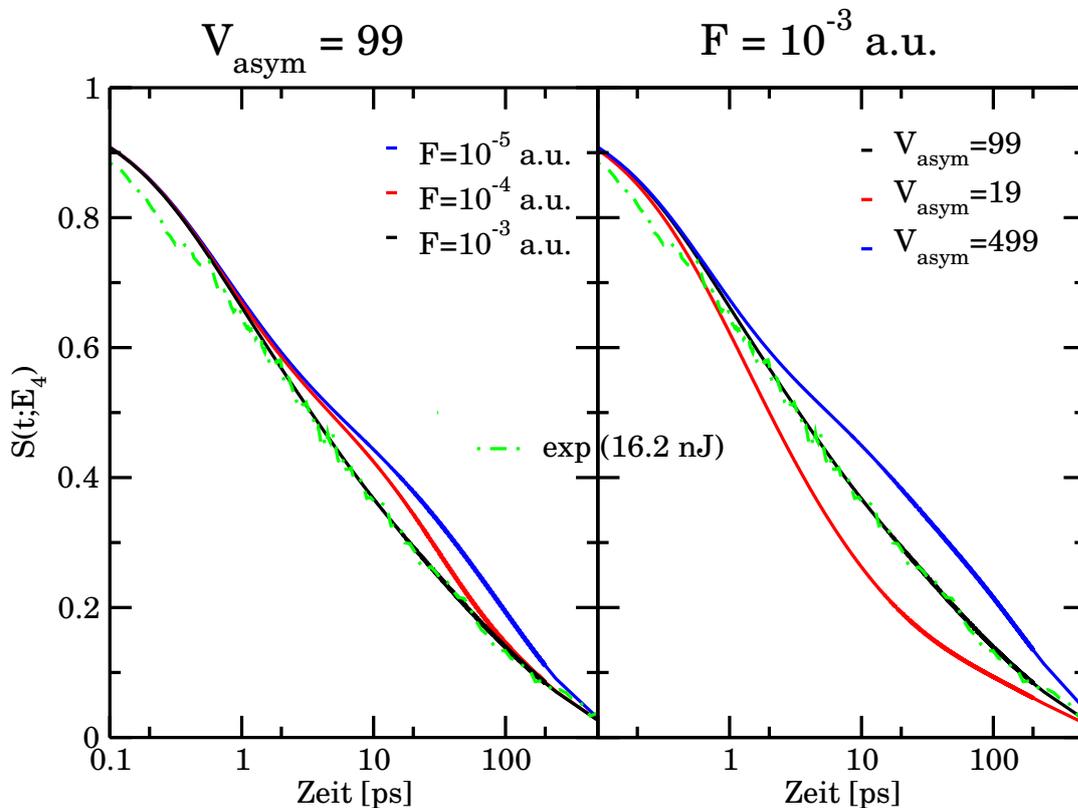
als Fitfunktion zu verwenden, so können die Zerfallskurven mit  $E_j$  für  $j = 3, 4, 5$  mit näherungsweise konsistenten Diffusionskonstanten gefittet werden. Die Signale, bei niedrigerer Intensität  $E_1$  und  $E_2$  hingegen, weisen starke Abweichungen auf (300 %). Der  $a_1$ -Term in Gl. (6.27) gilt im Grenzfall von diffusionslimitierter Annihilierung in unendlich langen eindimensionalen Ketten und der  $a_2$ -Term entspricht dem mono-exponentiellen Zerfall isolierter Exzitonen. Man kann also  $a_2$  mit  $c(1; E_j)$  vergleichen und  $a_1$  mit  $c(2; E_j)$ . Der Koeffizient  $c(2; E_j)$  skaliert allerdings die Mittelung der asymmetrischen Bi-Exzitonen  $P^2(t; E_j)$  in inter- und intra-Richtung, wohingegen  $a_1$  diffusionslimitierte Annihilierung in einer Dimension skaliert. Für hohe Werte von  $F$ , d.h. im Bereich von  $\Upsilon$ , ist die Näherung höher exzitonische Anteile  $c(3; E_j)$  und  $c(4; E_j)$  in  $c(2; E_j)$  aufzusummieren, nicht allzu schlecht. D.h. der Grund für das Versagen des Fits mittels (6.27) ist höchstwahrscheinlich in der Form des  $a_1$ -Terms zu finden, der auf dem Modell eindimensionaler Diffusion fußt. Angemerkt sei, dass die Güte der Übereinstimmung auch im hier verwendeten Ansatz bei niedrigeren Intensitäten sinkt, was eventuell mit dem deutlich schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis dieser experimentellen Daten zusammenhängt.

### 6.4.6 Parameter Variation

Eine Variation der verwendeten Parameter ermöglicht eine Abschätzung der Robustheit bzw. der Bedeutung der einzelnen Parameter im Vergleich zueinander. Die Rate  $k$  ist im hier verwendeten Parametersatz relativ unbedeutend, da die Ein-Exzitonen-Anteile gering ausfallen. Beim Zerfall der höher exzitonischen Populationen spielt  $k$  zudem keine Rolle, da die Exzitonbeweglichkeit relativ hoch ist, d.h. diffusionsvermittelte Annihilierung übertrifft auch auf der ps-Zeitskala den monoexponentiellen Zerfall. Die Relaxationsrate  $r$  und ihre Zerfallszeit  $t_r$  ist sehr klar auf den Bereich unter 50 fs bestimmbar, da die Steigung im sub-ps-Bereich stark von  $r$  abhängt. Eine Verkürzung der Zeit  $t_r$  in den Attosekunden-Bereich bewirkt keine größeren Veränderungen, d.h. der Grenzfall der instantanen Relaxation ist näherungsweise erreicht. Die Variation der Kopplung  $\Upsilon$  lässt nur wenig Spielraum zu. Der Einfluss von  $F$  ist in diesem Fall in ähnlicher Größenordnung wie  $\Upsilon$  und hat deshalb auch Einfluss auf den Zerfall im fs-Bereich. Wie schon in Abb. (6.42) sichtbar ist, ist der Grad der Asymmetrie der beiden Dimensionen ein wesentlicher Faktor zur Reproduktion der experimentellen Daten.

### Variation von $F$ und $V_{asym}$

Aus dem Ansatz, dass die Dimensionalität des Systems auf  $F_{mn}$  und  $Y_{mn}$  gleichermaßen wirkt, siehe Gl. (6.19), folgt eine komplizierte Abhängigkeit von den Parametern  $a_{inter}$  und  $a_{intra}$ . Die beiden Skalierungsfaktoren  $a_{intra}$  und  $a_{inter}$  wurden dabei immer so gewählt, dass  $a_{intra} + a_{inter} = 1$  gilt. Diese Bedingung dient rein dem Zwecke der besseren Vergleichbarkeit. Der totalsymmetrische Fall  $a_{intra} = a_{inter} = 0.5$  bedeutet, dass  $V_{asym}$  gleich 1 ist. Wechselwirkungen sind in beiden Dimensionen identisch stark. Als Erstes wird zur Ermittlung eines Trends  $F$  bei konstantem Verhältnis  $V_{asym}$  variiert und anschließend das Verhältnis  $V_{asym}$  bei konstantem  $F$ . Der Einfluss dieser beiden Variationen auf  $S(t; E_4)$  ist in Abb. (6.43) gezeigt (Gewichtungsfaktoren gemäß Tab. (6.40)). Man sieht, dass eine Reduktion von  $F$



**Abbildung 6.43:** Der linke Graph zeigt  $S(t; E_4)$  bei verschiedenen Diffusionskoppelungen  $F$  und konstantem  $a_{intra} = 0.01$ . Der rechte Graph zeigt  $S(t; E_4)$  bei verschiedenen Werten  $V_{asym}$  und konstantem  $F = 1 \times 10^{-3}$  a.u. Zum Vergleich ist in beiden Graphen das Bandintegral  $B_{00}$  für  $E_4 = 16.2$  nJ mit grün gestrichelter Linie eingezeichnet.

erwartungsgemäß zu einer Verlangsamung des Zerfalls führt. Eine weitere Erhöhung über  $1.0 \cdot 10^{-3}$  a.u. hinaus hat nahezu keinen Effekt (deshalb nicht abgebil-

det). Die Variation von  $V_{asym}$  wirkt auf  $F$  und  $\Upsilon$  gleichermaßen, was dazu führt, dass sie einen starken Einfluss auf die Dynamik hat. Dies liegt v.a. daran, dass schon eine kleine Änderung von  $\Upsilon$  einen starken Einfluss auf die Dynamik nach sich zieht. Eine Vergrößerung von  $V_{asym}$  von 99 auf 499 ( $\approx$  Faktor 5) führt zu einer vergleichbaren Verlangsamung des Zerfalls wie die Reduktion von  $F$  um zwei Größenordnungen. Die Verkleinerung von  $V_{asym}$  von 99 auf 19 ( $\approx$  Faktor 5) bewirkt eine Beschleunigung, die im Wesentlichen auf  $\Upsilon$  zurückzuführen ist. Kombiniert man eine Reduktion von  $F$  mit einer Verkleinerung von  $V_{asym}$ , so ist eine Kompensation auf Grund der gegenläufigen Beeinflussung möglich. Es ist also zu erwarten, dass ein weiterer Parametersatz existiert, der gute Übereinstimmung gewährleistet. Der Einfluss auf die beteiligten Populationen  $\bar{P}^N(t; E_j)$  wird nun im Detail diskutiert.

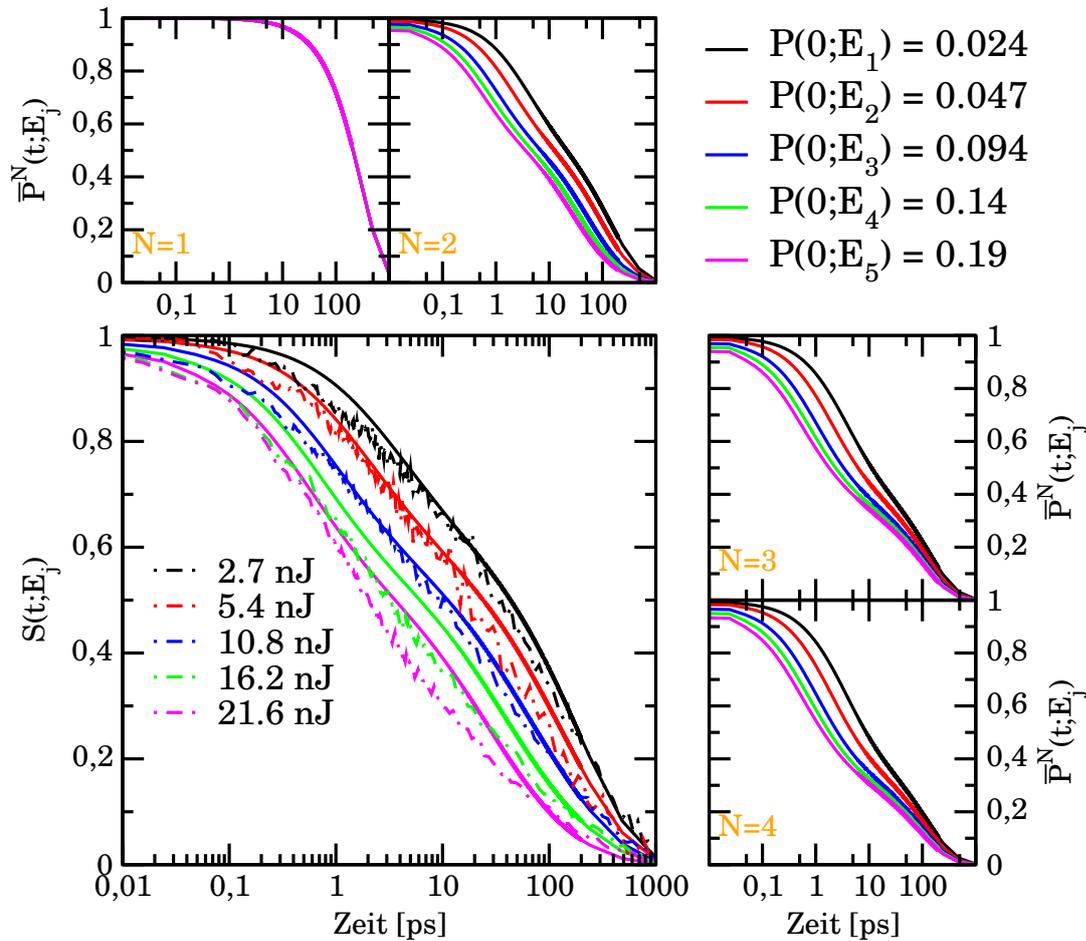
### Variation von $F$ bei konstantem $V_{asym} = 99$

Höhere Werte von  $F$  als  $1.0 \cdot 10^{-3}$  a.u. verändern den Abfall der Populationen nur noch schwach bzw. überhaupt nicht. Für niedrigere Werte von  $F$  sind hingegen deutliche Veränderungen bemerkbar. Das Ergebnis einer Simulation mit  $F = 1.0 \cdot 10^{-5}$  a.u. ( $t_F = 2.42$  ps) und ansonsten mit Parameter-Werten gemäß Tab. (6.39) ist in Abb. (6.44) dargestellt.

Vergleicht man Abb. (6.44) mit (6.41), so lässt sich erkennen, dass Ein- und Zwei-Exzitonen-Populationen nicht durch  $F$  beeinflusst werden, wohingegen Drei- und Vier-Exzitonen-Populationen stark von  $F$  beeinflusst werden. Bi-Exzitonen können von  $F$  abhängen, falls asymmetrische Startpopulationen  $P(0; E_j)$  vorliegen. Für symmetrische Homo-Polymere sind asymmetrische Startpopulationen jedoch weniger wahrscheinlich und werden deshalb für das MEH-PPV nicht näher untersucht. Die Kurven unterschiedlicher Startpopulationen laufen, ähnlich wie die experimentellen Daten aus Abschnitt (6.2), zusammen, was mit der Bildung von lochartigen Strukturen zusammenhängt, die einen Diffusionsschritt benötigen, um weitere Annihilierung durchzuführen. In der Signalfunktion führt das zu einer Verlangsamung des Zerfalls ab ca. 10 ps. Optimiert man Signalfunktionen und Kopplungsparameter auf diesen Wert von  $F$ , so ergibt sich, dass Gewichte höher exzitonischer Populationen ( $N > 2$ ) gegen null gehen. Eine Optimierung, die nur Gewichte von Monomer ( $N = 1$ ) und Dimer ( $N = 2$ ) enthält, fällt auf Grund des kleineren Fitraumes deutlich schlechter aus. Um die Effekte der einzelnen Parameter-Variationen klar interpretierbar zu halten, wird auf eine Variation der Gewichte  $c(N; E_j)$  verzichtet und stattdessen werden für alle folgenden Parametersätze weiterhin die Gewichte aus Tab. (6.40) verwendet.

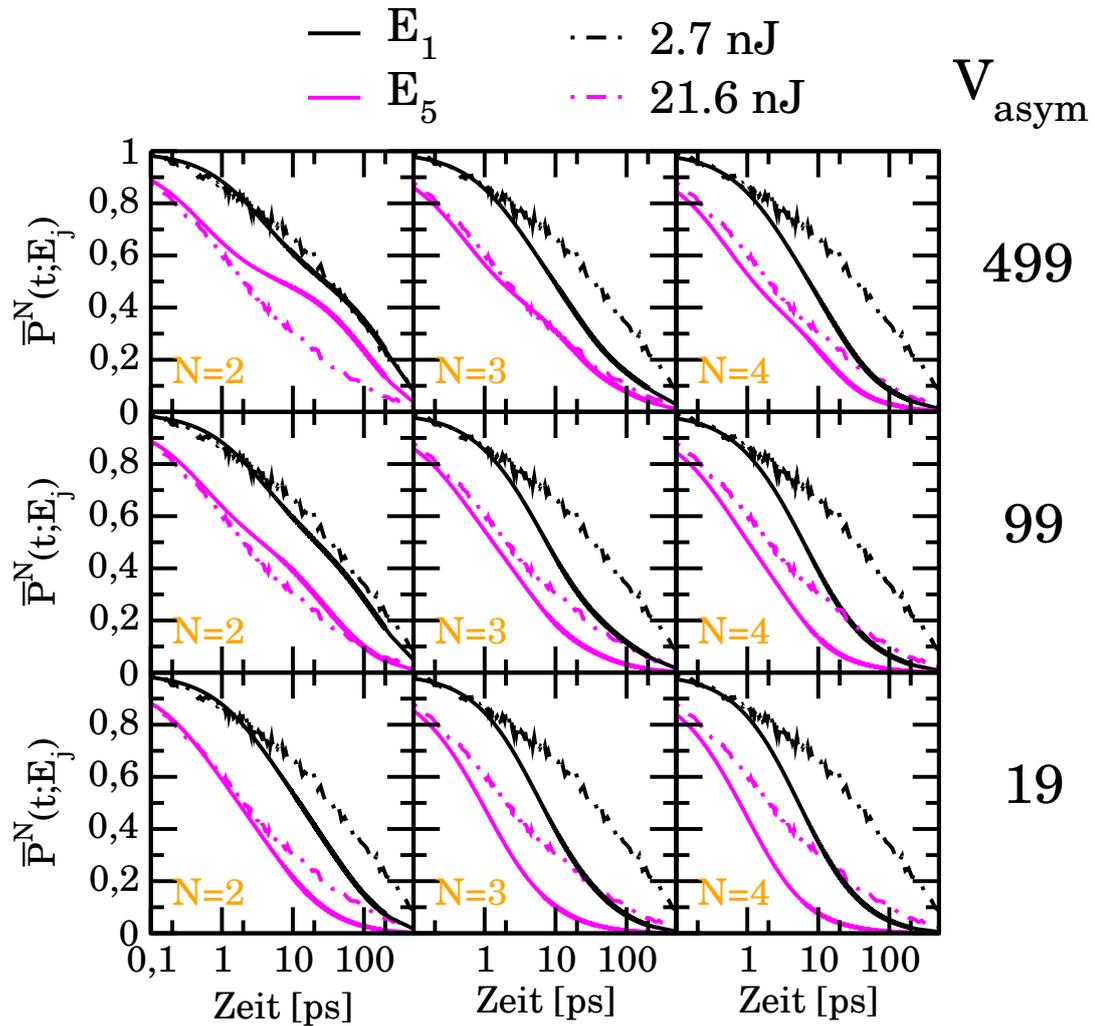
### Variation von $V_{asym}$ bei konstantem $F = 1.0 \cdot 10^{-3}$ a.u.

Die Ein-Exzitonen-Population ist nur von  $k$  abhängig, weshalb im Folgenden der Fokus auf  $N = 2, 3, 4$  gelegt wird. Abb. (6.45) zeigt  $\bar{P}^N(t; E_j)$  für  $E_1$  und  $E_5$ , jeweils



**Abbildung 6.44:** Die größere Abbildung links unten enthält die experimentellen Daten jeweils mit gestrichelten Linien gezeichnet: 2.7 nJ schwarz, 5.4 nJ rot, 10.8 nJ blau, 16.2 nJ grün, 21.6 nJ magenta. Die zugehörigen Signalfunktionen  $S(t; E_j)$ , für  $j = 1, \dots, 5$  sind in durchgezogenen Linien dargestellt. In den äußeren, kleineren Graphen sind jeweils die Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$  gezeigt. Startend mit  $N = 1$  links oben, bis  $N = 4$  rechts unten.  $F = 1.00 \cdot 10^{-5}$  a.u.,  $V_{asym} = 99$ .

zusammen mit den experimentellen Daten. Die Fläche zwischen  $\bar{P}^N(t; E_1)$  und  $\bar{P}^N(t; E_5)$  sollte ungefähr der Fläche zwischen den experimentellen Daten von 2.7 nJ bis 21.6 nJ entsprechen. Weicht eine Kurve stark von den experimentellen Kurven ab, so muss eine andere genau in die entgegengesetzte Richtung abweichen, damit ein Fit möglich ist. Die Ursache für das stark unterschiedliche Verhalten für verschiedene Werte von  $V_{asym}$  lässt sich durch Betrachten der einzelnen Konfigurationen [1] bis [15] im Detail ergründen. An dieser Stelle werden jedoch lediglich die wichtigsten Aspekte hervorgehoben. Eine detaillierte Analyse einzelner Kon-



**Abbildung 6.45:** In allen dargestellten Graphen ist  $\bar{P}^N(t; E_j)$  für  $E_1$  und  $E_5$ , jeweils zusammen mit den experimentellen Daten für 2.7 nJ und 21.6 nJ, gezeigt. Die erste Spalte enthält  $\bar{P}^2(t; E_j)$ , die zweite  $\bar{P}^3(t; E_j)$  und die dritte  $\bar{P}^4(t; E_j)$ . In der ersten Reihe beträgt das Verhältnis von  $a_{intra}$  zu  $a_{inter}$  499, in der zweiten 49 und in der dritten 19.

figurationen wird in Abschnitt (6.4.7) stattfinden.

Für alle betrachteten Verhältnisse ist die Änderung von  $a_{inter}$  jeweils vernachlässigbar, da die Werte nur im Bereich von 99,8% bis 95% liegen. Für  $a_{intra}$  ist der Unterschied jedoch von großer Bedeutung, da die Änderung von 0,2% auf 1% eine Vergrößerung um einen Faktor 5 und von 1% auf 5% wiederum einen Faktor 5 bedeutet. Es wird also im Wesentlichen  $F_{intra}$  und  $Y_{intra}$  variiert. Für den fs-Bereich ist  $Y$  bestimmend.

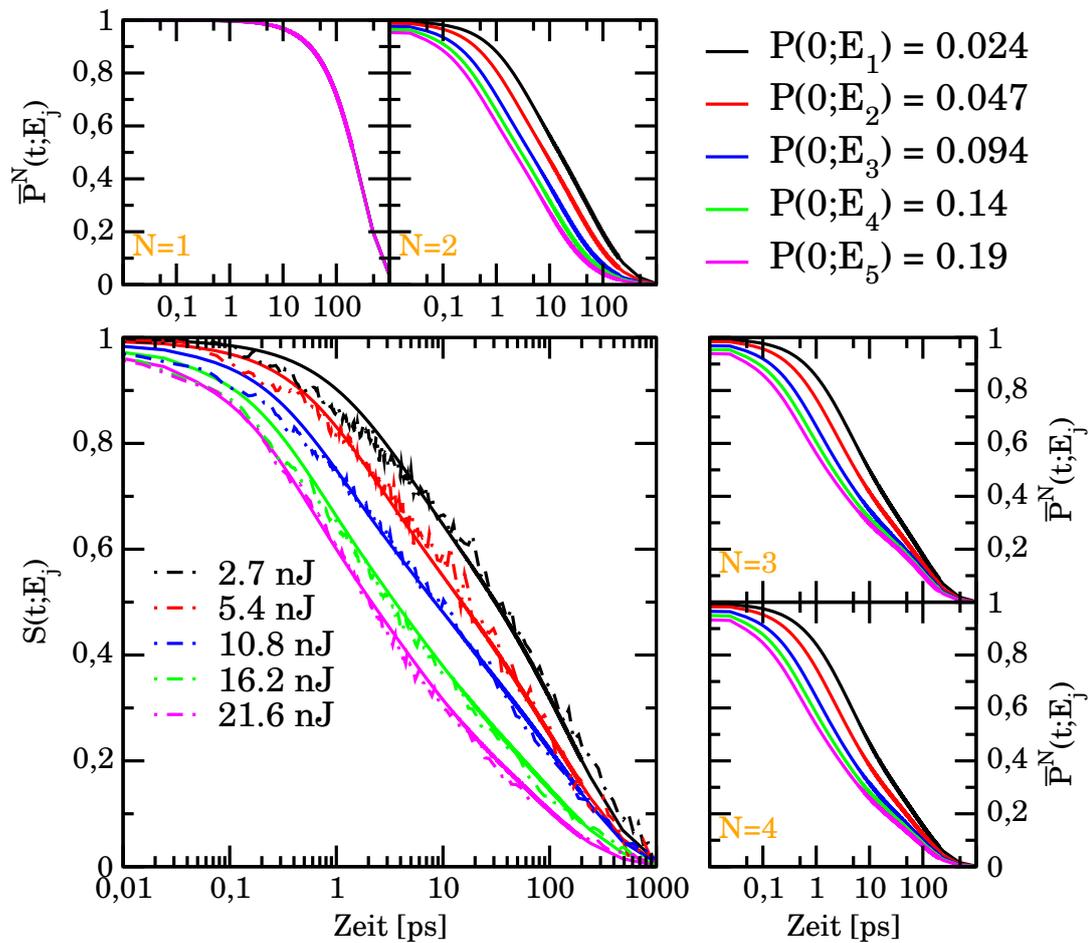
Für  $V_{asym} = 499$  ist klar erkennbar, dass keine Übereinstimmung erzielt werden

kann und das, obwohl das Verhalten einzelner Kurven dem der experimentellen Daten exakt entspricht (siehe z.B.  $\bar{P}^3(t; E_5)$ ). Dies liegt v.a. daran, dass alle Kurven zusammenlaufen, was bedeutet, dass die experimentellen Daten im Bereich  $>100$  ps nicht reproduziert werden können. Interessant ist hierbei, dass auch für  $N = 2$  ein Zusammenlaufen zu beobachten ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Annihilierung in Intra-Richtung, so langsam abläuft, dass das Bi-Exziton in Intra-Richtung nur noch wenig über  $\Upsilon$ , sondern monoexponentiell über  $k$  zerfällt. Die Änderung der höher exzitonischen Populationen ist im Detail komplizierter, aber im Wesentlichen analog: Lochartige Populationen werden durch die kleinere Beweglichkeit  $a_{intra} \times F$  langlebiger und monoexponentieller Zerfall nimmt einen größeren Anteil am Zerfall der Kurve im ps-Bereich ein.

Für  $V_{asym} = 99$  fällt  $\bar{P}^2(t; E_j)$  etwas zu langsam ab,  $\bar{P}^3(t; E_j)$  und  $\bar{P}^4(t; E_1)$  hingegen leicht zu schnell, was bedeutet, dass ein Fit möglich ist, welcher bereits in Abb. (6.41) gezeigt wurde. Der Effekt ist nun genau umgekehrt: Lochartige Konfigurationen werden kurzlebiger, da sie über größere Beweglichkeit  $F_{intra}$  und  $\Upsilon_{intra}$  abgebaut werden können. Monoexponentieller Zerfall ist für Konfigurationen  $N > 2$  nicht von Bedeutung.  $\bar{P}^3(t; E_j)$  und  $\bar{P}^4(t; E_j)$  nähern sich aneinander an, da über  $F$  eine Gleichverteilung der Population erreicht wird. Für  $V_{asym} = 19$  ist der Zerfall aller Kurven zu schnell, was keinen Fit zulässt. Es lässt sich aber vermuten, dass für Werte von  $V_{asym}$  zwischen 99 und 19 noch ein weiterer Parametersatz mit reduziertem  $F$  existiert, welcher einen Angleich an die experimentellen Daten ermöglicht. Der Verlauf von  $\bar{P}^2(t; E_j)$ ,  $\bar{P}^3(t; E_j)$  und  $\bar{P}^4(t; E_j)$  nähert sich weiter aneinander an. Für  $V_{asym} = 1$  (nicht gezeigt) sind nur noch kleine Unterschiede im Vergleich zum eindimensionalen Modell vorhanden. Die zusätzlichen Kopplungen durch die zweite Dimension führen dabei zu einer leichten Beschleunigung des Populationsabfalls, jedoch zu keinem drastischen Effekt.

### Gleichzeitige Variation von $V_{asym}$ und $F$

Es hat sich gezeigt, dass eine Verkleinerung von  $F$  und eine Verkleinerung von  $V_{asym}$  in gewissem Rahmen gegenläufig auf  $S(t; E_j)$  einwirken. Durch die vorangehende Analyse war es möglich, einen weiteren Parametersatz zu finden, welcher ähnlich gute Übereinstimmung wie der Parametersatz aus Tab. (6.39) liefert, wie Abb. (6.46) verdeutlicht. Als Änderung zu Tab. (6.39) beträgt  $F$  nun  $4.00 \cdot 10^{-6}$  a.u. und  $V_{asym}$  beträgt 32.3.



**Abbildung 6.46:** Die größere Abbildung links unten enthält die experimentellen Daten jeweils mit gestrichelten Linien gezeichnet: 2.7 nJ schwarz, 5.4 nJ rot, 10.8 nJ blau, 16.2 nJ grün, 21.6 nJ magenta. Die zugehörigen Signalfunktionen  $S(t; E_j)$ , für  $j = 1, \dots, 5$  sind in durchgezogenen Linien dargestellt. In den äußeren, kleineren Graphen sind jeweils die Populationsdynamiken  $\bar{P}^N(t; E_j)$  gezeigt. Startend mit  $N = 1$  links oben, bis  $N = 4$  rechts unten.  $F = 4.00 \cdot 10^{-6}$  a.u.,  $V_{asym} = 32.3$ .

### Vergleich mit experimentellen Daten

In Tab. (6.47) sind die verwendeten Parameter aufgelistet, wobei zur besseren Vergleichbarkeit auch die Einzelbeträge  $F_{intra}$ ,  $F_{inter}$ ,  $\Upsilon_{intra}$  und  $\Upsilon_{inter}$  angegeben sind, die über das Produkt  $a_{intra/inter} \times F$  und  $a_{intra/inter} \times \Upsilon$  berechnet werden. In der letzten Spalte sind experimentelle Werte aus verschiedenen Quellen angegeben (sofern vorhanden).

**Tabelle 6.47:** Parametersatz der numerischen Berechnung mit zweidimensionalen Konfigurationen für  $V_{asym} = 32.3$ .

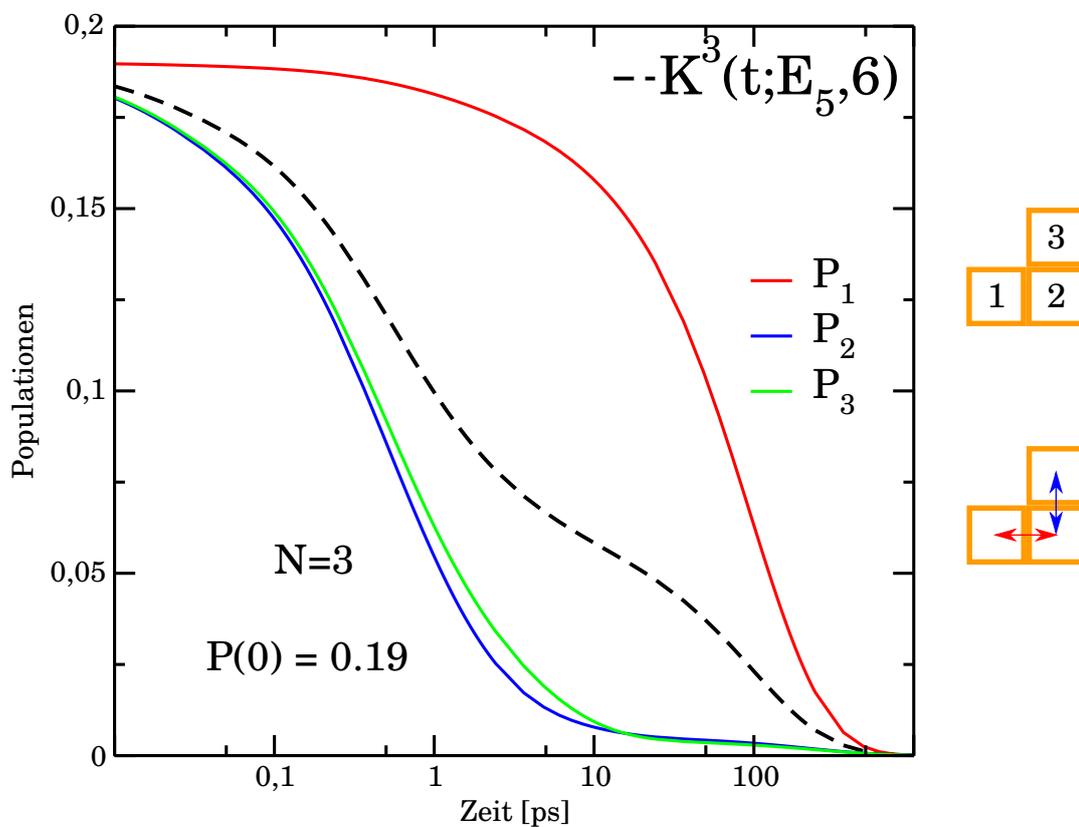
			Experiment
$a_{intra}$	0.03		-
$a_{inter}$	0.97		-
$k$	$8.00 \cdot 10^{-8}$ a.u.	$t = 302$ ps	$350$ ps <sup>71</sup>
$r$	$1.00 \cdot 10^{-3}$ a.u.	$t = 24.2$ fs	-
$F_{intra}$	$1.20 \cdot 10^{-7}$ a.u.	$t = 202$ ps	$250$ ps <sup>74</sup>
$F_{inter}$	$3.88 \cdot 10^{-6}$ a.u.	$t = 6.23$ ps	$3.9$ ps <sup>81</sup>
$\Upsilon_{intra}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$ a.u.	$t = 2.02$ ps	$3.6$ ps <sup>77</sup>
$\Upsilon_{inter}$	$3.88 \cdot 10^{-4}$ a.u.	$t = 62.3$ fs	$230$ fs <sup>77</sup>

Die beiden Parametersätze aus Tab. (6.39) und (6.47) sind vom numerischen Endergebnis aus betrachtet fast ununterscheidbar. Zieht man jedoch experimentelle Daten hinzu, so ergibt sich, dass der Parametersatz aus Tab. (6.47) wesentlich wahrscheinlicher ist, da Beweglichkeiten  $F_{intra}$  im Bereich von  $250$  ps<sup>74</sup> gefunden wurden, anstelle der  $2$  ps aus Tab. (6.39). Für die Annihilierungskopplungen  $\Upsilon$  ergibt sich eine grobe Entsprechung mit den ultrakurzen Zerfallszeiten des globalen Fits.<sup>77</sup> Es sei angemerkt, dass der genaue Wert der Zerfallszeiten im Bereich unterhalb von  $10$  ps stark von der Fitfunktion abhängt. Zu beachten ist zudem, dass die instrumentelle Antwort-Funktion eine Halbwertsbreite von ca.  $50$  fs besitzt, was die Daten im fs-Bereich weniger verlässlich macht. Der Vergleich dient an dieser Stelle, ebenso wie in Abschnitt (6.2), zur Überprüfung der Größenordnungen und zur Differenzierung der beiden Parametersätze. Elektronische Kopplungen  $J$  und  $K$  können bei Kenntnis der jeweiligen Verstimmungen  $\Delta E_J$  und  $\Delta E_K$  berechnet werden oder anders herum: Sind die Kopplungen bekannt, können die Verstimmungen berechnet werden. Nimmt man wie in Abschnitt (6.2) an, dass  $\Delta E_K = 0$  ist, so ergibt sich für  $K_{inter} = 8.85$  meV und  $K_{intra} = 1.56$  meV. Verwendet man den in Referenz<sup>78</sup> angegebenen Wert für  $J_{inter}$  von  $30$  meV, so ergibt sich für  $\Delta E_J$  ein Wert von  $6.10$  meV und bei einem Verhältnis  $V_{asym}$  von  $32.3$  ist  $J_{intra}$  gleich  $5.29$  meV.

### 6.4.7 Analyse und Interpretation einzelner Konfigurationen

Die bestimmte Funktion  $S(t; E_j)$  kann als Mittelung über alle ablaufenden Prozesse betrachtet werden. Die in  $S(t; E_j)$  eingehenden Populationen  $\bar{P}^N(t; E_j)$  können jedoch auch einzeln analysiert werden, da ein mikroskopischer Ansatz zur Anwendung kam. Beispielhaft werden Konfigurationen  $K^3(t; E_5; 6)$  und  $K^4(t; E_5; 10)$  aus Abb. (6.38) betrachtet. Die Drei-Exzitonen-Konfiguration  $K^3(t; E_5; 6)$  wird im Folgenden als L-artig bezeichnet und die Vier-Exzitonen-Konfiguration  $K^4(t; E_5; 10)$  als Pyramide. Drei-Exzitonen-Populationen können (für  $F \ll \Upsilon$ ) auch in eindi-

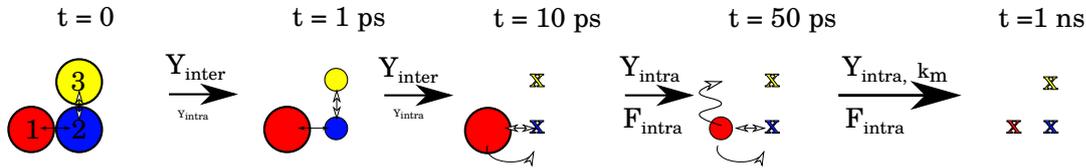
mensionaler Anordnung (Konfiguration  $K^3(t; E_5; 4)$  und  $K^3(t; E_5; 5)$ ) ein Abbremsen des Abfalls durch Randeffekte aufweisen; vergleiche dazu Abschnitt (6.2). Im hier betrachteten Fall ist eine Verlangsamung des Populationsabfalls quasi nur in einer Dimension - in intra-Richtung - aktiv. Das heißt, dass nun alle Konfigurationen, die Kopplungen in intra-Richtungen aufweisen, durch diese Anteile einen verlangsamten Zerfall erfahren. Die Verlangsamung ist umso stärker ausgeprägt, je mehr Intra-Kopplungen existieren. In der Reihe der Vier-Exziton-Konfigurationen ist damit [7] mit Drei Inter-Kopplungen am langsamsten, gefolgt von [9] und [10] mit jeweils Zwei Inter-Kopplungen. Der Zerfall der Populationen  $P_m^3(t; E_5)$  von Konfiguration [6] ist in Abb. (6.48) gezeigt. Zwar sind alle vorhande-



**Abbildung 6.48:** Dargestellt ist der Zerfall der unnormierten Populationen  $P_m^3(t; E_5)$  der L-artigen Konfiguration für  $E_5$ , d.h.  $P(0; E_5) = 0.19$ . Diese Populationen  $P_m^3(t; E_5)$  sind mit durchgezogenen Linien gezeichnet:  $P_1^3(t; E_5)$  rot,  $P_2^3(t; E_5)$  blau  $P_3^3(t; E_5)$  grün. Der Mittelwert dieser vier Graphen  $K^3(t; E_5, 6)$  ist als schwarz gestrichelte Linie eingezeichnet.

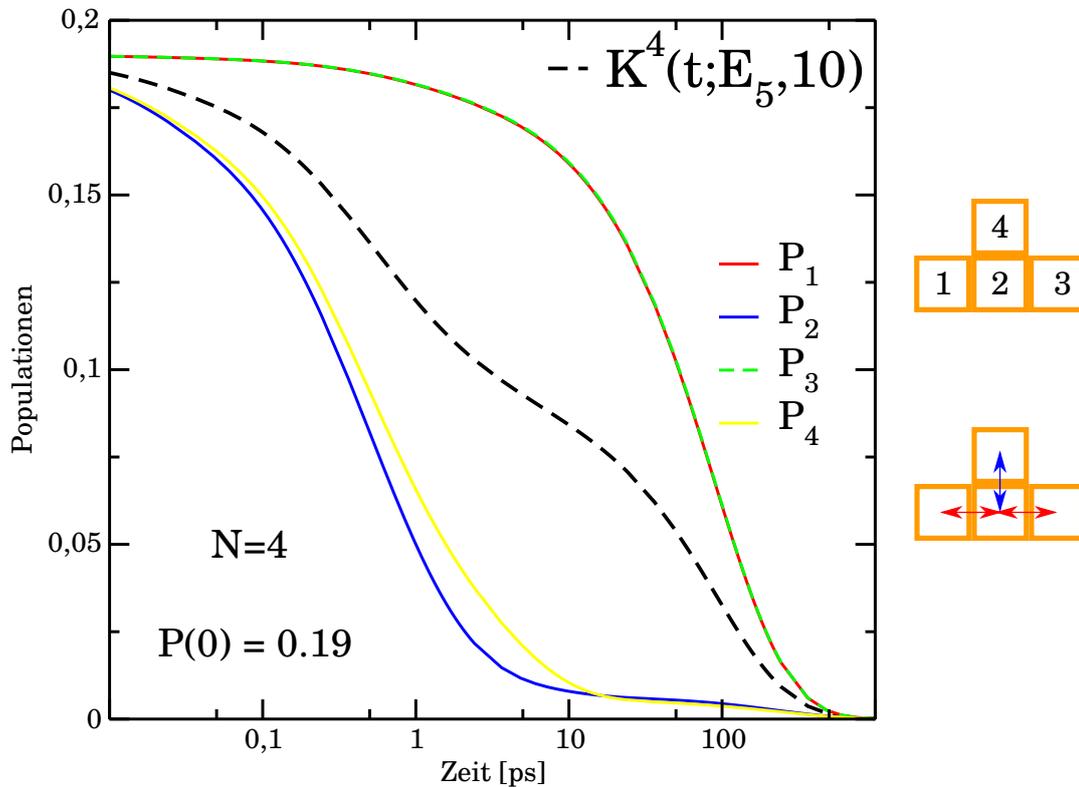
nen Kopplungen gleichzeitig aktiv, ihr Anteil an der Dynamik ist jedoch von der jeweiligen Population  $P_m^3(t)$  abhängig, die sich wiederum im Zeitverlauf stark ändert und deshalb ist auch ihr Anteil an der Dynamik unterschiedlich. Zum leichteren Verständnis sind in Abb. (6.49) die jeweils bedeutendsten Kopplungen im

jeweiligen Zeitbereich skizziert. Exzitonen sind als farbige Kugel dargestellt und fehlende Populationen mit einem "x". Zur genauen Interpretation der Dynamik

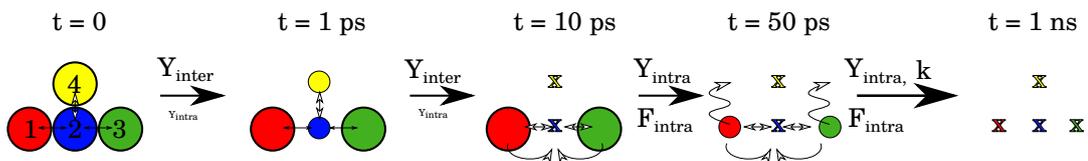


**Abbildung 6.49:** Im Zeitbereich bis 1 ps zerfallen vorwiegend Exziton 2 und 3 über  $Y_{inter}$ . Exziton 2 kann verglichen mit Exziton 3 zusätzlich über das deutlich kleinere  $Y_{intra}$  annihilieren. Ab ca. 10 ps sind die Populationen der Exzitonen 2 und 3 nahe null und Exziton 1 liegt als isolierte Population vor, die nur noch über das kleine  $F_{intra}$  und anschließend  $Y_{intra}$  annihilieren bzw. über monoexponentiellen Zerfall mittels  $k$  zerfallen kann.

empfiehlt es sich, noch einmal Tab. (6.47) zu betrachten:  $V_{asym} \approx 32$  und damit  $Y_{inter} \approx 32Y_{intra}$ . Im Bereich bis zu einer Pikosekunde zerfallen vorwiegend Exziton 2 und 3, da diese mit Hilfe von dem vergleichsweise großen Kopplungselement  $Y_{inter}$  zerfallen können. Exziton 2 hat zusätzlich noch ein Kopplungselement  $Y_{intra}$  zu Exziton 1, das einen Faktor 32 kleiner ist und daher dazu führt, dass  $P_2^3(t; E_5)$  etwas stärker abfällt als  $P_3^3(t; E_5)$ . Anschließend liegt eine Lochkonfiguration vor, bei der näherungsweise ein Drittel der Startpopulation "getrappt" ist und anschließend mittels  $F_{intra}$  und  $Y_{inter}$  zerfallen kann. Da diese Anihilation durch Diffusion begrenzt ist und diese vergleichsweise langsam abläuft, spielt auch der monoexponentielle Zerfall über  $k$  eine gewisse Rolle. Vergleicht man den Anteil der "getrappten" Population mit dem linearen, eindimensionalen Trimer, so beträgt dieser in beiden Fällen maximal  $\frac{1}{3}$ . Der Unterschied liegt nun lediglich in der Verteilung: Im gewinkelten Trimer sammelt sich alle Population auf dem Exziton 1, wohingegen sich im linearen Trimer die Population gleichmäßig auf die äußeren Exzitonen 1 und 3 verteilt. Da die Kopplungen asymmetrisch sind, folgt für diese beiden Konfigurationen ein unterschiedliches Verhalten. Im Falle von  $V_{asym} = 1$ , also symmetrischen Kopplungen, verhalten sich diese Konfigurationen hingegen identisch. Es lässt sich also folgern, dass die schnelle intra-kettige Anihilation zu isolierten Populationen (Löchern) führt. Betrachten wir nun den Zerfall der Konfiguration  $K^4(t; E_5; 10)$ , wie er in Abb. (6.50) gezeigt ist. Es fällt auf, dass der Verlauf der Kurven  $P_m^4(t; E_5)$  von Konfiguration  $K^4(t; E_5; 10)$  fast identisch dem der Populationen  $P_m^3(t; E_5)$  der Konfiguration  $K^3(t; E_5; 6)$  ist. Der wesentliche Unterschied besteht in der Existenz eines zusätzlichen Randexzitons (in der Pyramidenkonfiguration mit 3 benannt). Die beiden Randexzitonen 1 und 3 zerfallen aus Symmetriegründen identisch, wobei Exziton 2 und 4 sich leicht unterscheiden. Eine graphische Veranschaulichung der jeweils bedeutenden Kopplungen zum jeweiligen Zeitbereich bietet Abb. (6.51). Im Bereich bis zu einer Picosekunde zerfallen vorwiegend Exziton 2 und 4 und zwar mit Hilfe des vergleichsweise großen



**Abbildung 6.50:** Gezeigt ist der Zerfall der unnormierten Populationen  $P_m^4(t; E_5)$  der pyramiden-ähnlichen Konfiguration für  $E_5$ , d.h.  $P(0; E_5) = 0.19$ . Diese Populationen  $P_m^4(t; E_5)$  sind wie folgt eingezeichnet:  $P_1^4(t; E_5)$  rote durchgezogene Linie,  $P_2^4(t; E_5)$  blaue durchgezogene Linie,  $P_3^4(t; E_5)$  grün gestrichelte Linie,  $P_4^4(t; E_5)$  gelb durchgezogene Linie. Der Mittelwert dieser vier Graphen  $K^4(t; E_5, 10)$  ist als schwarz gestrichelte Linie gezeichnet.



**Abbildung 6.51:** Im Zeitbereich bis 1 ps zerfallen vorwiegend Exziton 2 und 4 über  $\Upsilon_{inter}$ . Exziton 2 kann zudem noch mit Exziton 1 und 3 über das deutlich kleinere  $\Upsilon_{intra}$  annihilieren. Ab ca. 10 ps sind die Populationen der Exziton 2 und 4 nahe null und Exziton 1 und 3 können als isolierte Populationen betrachtet werden, die nur noch über das kleine  $F_{intra}$  und anschließend  $\Upsilon_{intra}$  annihilieren können bzw. über monoexponentiellen Zerfall mittels  $k$ .

Kopplungselement  $\Upsilon_{inter}$ . Exziton 2 hat zudem zwei Kopplungselemente  $\Upsilon_{intra}$  zu Exziton 1 und 3, die ca. um den Faktor 32 kleiner sind und dazu führen, dass  $P_2^4(t; E_5)$  etwas stärker abfällt als  $P_4^4(t; E_5)$ . Anschließend findet diffusionslimitierte Annihilierung statt, sowie zu einem geringen Teil monoexponentieller Zerfall über  $k$ . Die gemittelte Kurve der pyramidenartigen Konfiguration zerfällt dennoch deutlich langsamer als die der L-artigen. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass das im Vergleich zum Tri-Exziton zusätzliche Randexziton in Intra-Richtung angeordnet ist.  $P_2^4(t; E_5)$  zerfällt vernachlässigbar schneller durch das zusätzliche  $\Upsilon_{23}$ -Element, da dieses in Intra-Richtung liegt. Für den Grenzfall  $V_{asym} = 1$  gehen im Übrigen Konfigurationen  $K^4(t; E_5; 9)$ ,  $K^4(t; E_5; 12)$ ,  $K^4(t; E_5; 13)$  und  $K^4(t; E_5; 14)$  in Konfiguration  $K^4(t; E_5; 7)$  bzw.  $K^4(t; E_5; 8)$  über,  $K^4(t; E_5; 10)$ ,  $K^4(t; E_5; 11)$  und  $K^4(t; E_5; 15)$  jedoch nicht. Das liegt daran, dass Konfigurationen  $K^4(t; E_5; 10)$  und  $K^4(t; E_5; 11)$  jeweils ein mittleres Exziton mit drei direkten Nachbarn aufweisen. Konfiguration  $K^4(t; E_5; 15)$  entspricht der zyklischen Variante von  $K^4(t; E_5; 7)$  bzw.  $K^4(t; E_5; 8)$ . Die schnelle Annihilierung zwischen den Ketten erzeugt an einer Stelle ein Loch in der anfänglich geschlossenen Kette, was anschließend zu einem höheren Anteil an langsam zerfallender Population führt. Betrachtet man nur die beiden isolierten Populationen an den Rändern, so fallen diese langsamer ab, als die des entsprechenden, linearen Tri-Exziton. Es sei weiterhin beachtet, dass die eben dargelegte Einteilung in Einzelprozesse als Denkhilfe zu verstehen ist, die v.a. dazu dient, die zum jeweiligen Zeitbereich bedeutendste Kopplung zu identifizieren. Formal treten alle Kopplungsterme gleichzeitig auf und ihre jeweiligen Anteile am Zerfall der Populationen gehen kontinuierlich ineinander über.

## 6.5 Zusammenfassung des Abschnitts zur Exziton-Annihilierung im MEH-PPV

Die zuletzt ausgeführten Analysen des Zerfalls einzelner Konfigurationen sind für jeden Parametersatz möglich, was ein detailliertes Verständnis der numerischen Ereignisse ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Zerfallskurven nicht mit Hilfe eines eindimensionalen Modells reproduziert werden können. Der Versuch durch zufälliges Verteilen von Exzitonen über ein zweidimensionales Gitter eine systematische Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu erreichen, scheiterte an der großen Anzahl an zu wählenden Parametern. Deshalb wurde analog zu Abschnitt (6.2) eine Signalfunktion  $S(t; E_j)$  verwendet. Im Unterschied zu (6.2) bestehen die verwendeten Exzitonpopulationen  $\bar{P}^N(t; E_j)$  nun aus ein- und zweidimensionalen Konfigurationen  $K^N(t; E_j; i)$ . Dabei wurden für  $N = 1, 2, 3, 4$  insgesamt 15 Konfigurationen berücksichtigt. Mit Hilfe dieses Ansatzes war eine systematische Parameterbestimmung möglich. Es wurden zwei Parametersätze gefunden, die beide ähnlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten lieferten. Beim Vergleich mit literaturbekannten experimentellen Abschätzungen der Zerfallszeiten konnte eine Differenzierung der

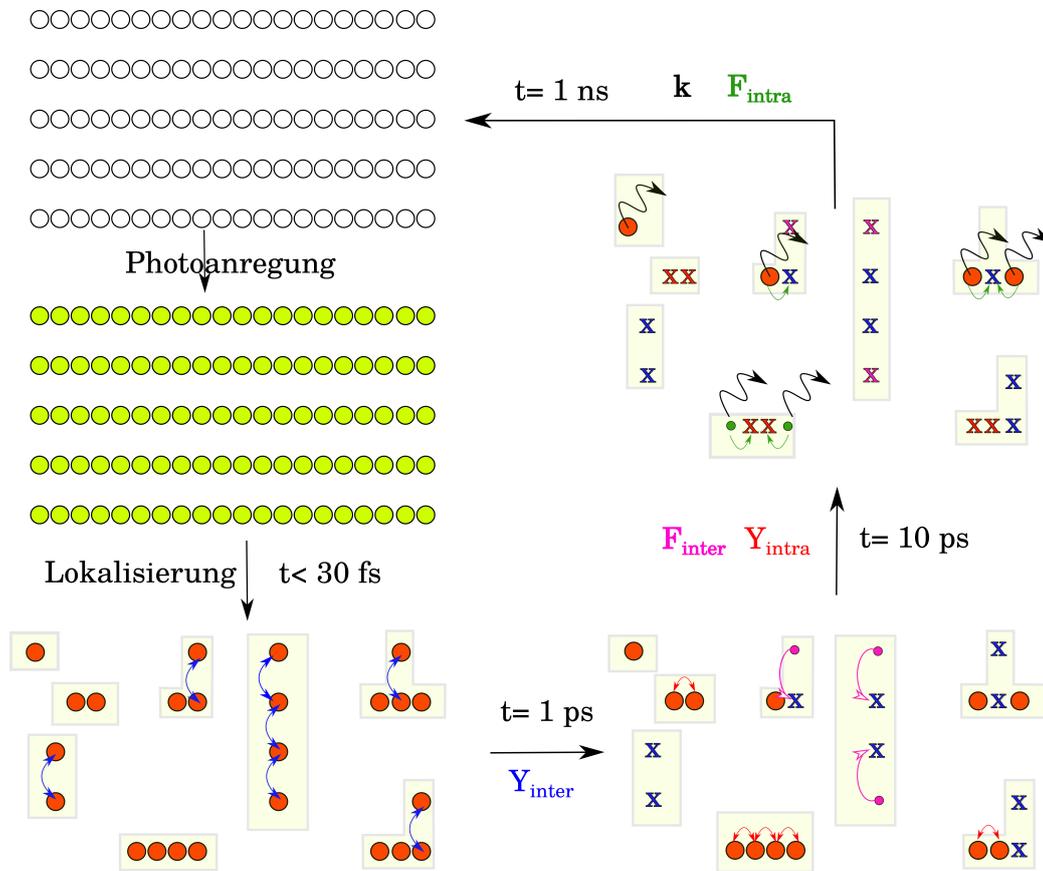
beiden Parametersätze durchgeführt werden, da nur einer von beiden eine gute Korrespondenz aufweist. Alle ermittelten Werte sind als "grob" zu verstehen, d.h. diese Werte sollten mit einer Ungewissheit von mindestens  $\pm 30\%$  verstanden werden, da der Parameterraum mehrere ähnliche Fits zulässt und da vermutlich nicht alle möglichen Parametersätze gefunden wurden. Asymmetrische Startpopulationen und Kopplungen, sowie langreichweitige Kopplungen, wie sie in Abschnitt (6.2) analysiert wurden, wären ebenso untersuchbar. Als mögliche Erweiterung des Modells könnten Konfigurationen, die weit auseinander liegen und so nur diffusionsvermittelt annihilieren können, hinzugefügt werden.

Es wurde dargelegt, dass höher exzitonische Konfigurationen viele Anteile enthalten können und damit im Detail komplexe Verläufe aufweisen. Die gemittelten Funktionen sind jedoch vergleichsweise glatt. Im betrachteten Fall beträgt die Summe der Koeffizienten  $c(2; E_j)$  und  $c(3; E_j)$  ca. 0.70, d.h. die Dynamik der Signalfunktion  $S(t; E_j)$  ist zu 70% durch Zwei- und Drei-Exzitonenpopulationen bestimmt. Die Zwei-Exzitonen-Populationen sind für symmetrische Startkonfigurationen nur von  $\Upsilon_{inter}$  und  $\Upsilon_{intra}$  abhängig. Die Asymmetrie  $V_{asym}$  bewirkt eine flachere Steigung durch Mittelung von schneller und langsamer Annihilierung in  $\bar{P}^2(t; E_j)$ . Populationen der Drei-Exzitonen-Populationen  $\bar{P}^3(t; E_j)$  enthalten zusätzlich Randeffekte und die Wirkung der Asymmetrie  $V_{asym}$  auf die Beweglichkeit  $F_{mn}$  gewinnt an Bedeutung. Aus dem mikroskopischen Modell ergibt sich unter Fokussierung auf die zum jeweiligen Zeitpunkt bedeutendsten Prozesse folgendes Analyse:

- Aufgrund der literaturbekannten ultrakurzen Lokalisierung der Anregung<sup>77</sup> im fs-Bereich bilden sich kleinere, voneinander getrennte Abschnitte, welche als isolierte Subsysteme genähert werden können.
- Die Dynamik des Gesamtsystems lässt sich als Mittelwert der Dynamiken in den isolierten Subsystemen beschreiben. Exzitonen können sich nur innerhalb dieser Bereiche frei bewegen. Es ist ausreichend, nur direkt benachbarte Mono-, Bi-, Tri- und Tetra-Exzitonen in bis zu zwei Dimensionen zu berücksichtigen.
- Auf einer Zeitskala von ca. 60 fs annihilieren Exzitonen direkt benachbarter Ketten mittels  $\Upsilon_{inter}$  und auf einer Zeitskala von ca. 2 ps annihilieren Exzitonen innerhalb einer Kette mittels  $\Upsilon_{intra}$ .
- Aus dem Mittelwert dieser beiden Möglichkeiten ergibt sich die charakteristische Steigung der Zerfallskurven.
- Anschließend spielt für Tri- und Tetra-Exzitonen auch die durch Diffusion vermittelte Annihilierung eine Rolle, die ab  $\approx 6$  ps über die Diffusionskopplung  $F_{inter}$  und ab  $\approx 200$  ps über die Diffusionskopplung  $F_{intra}$  induziert wird.
- Bei späteren Zeiten ab 100 ps wird auch monoexponentieller Zerfall über die Relaxationsrate des ersten angeregten Zustands  $k$  zunehmend bedeutsamer.

- Zu diesen Zeiten sind im Wesentlichen lochartige Konfigurationen aus  $N = 3$  und  $N = 4$  sowie die isolierten Exzitonen für  $N = 1$  vorhanden.
- Diese lochartigen Konfigurationen entstehen sowohl über Randeffekte als auch über die Asymmetrie der Kopplungen  $V_{asym}$ , die ungefähr 32 beträgt.

Eine Skizze, die als grobe Veranschaulichung der auftretenden Vorgänge zu verstehen ist, wird in Abb. (6.52) gezeigt.



**Abbildung 6.52:** Der obere Teil stellt einen Satz von fünf  $\pi$ -gestackten Ketten aus je 20 Monomeren dar, also insgesamt 100 Monomere. Der erste Schritt ist die Photoanregung, die einen kurzlebigen delokalisierten Zustand erzeugt, der sich näherungsweise über alle 100 Monomere ausdehnt. Nach weniger als 30 fs findet eine Lokalisierung in kleinere Untereinheiten statt. Als willkürliches Beispiel ist folgende Verteilung dargestellt:  $1 \times N = 1$ ,  $2 \times N = 2$ ,  $1 \times N = 3$ ,  $3 \times N = 4$ . Der schnellste ablaufende Prozess ist die Annihilation über  $Y_{inter}$ . Eine der  $N = 2$  Konfigurationen ist nach einer 1 ps vollständig verfallen (mit "x" markiert). Innerhalb der  $N = 3$  und  $N = 4$  Konfigurationen treten z.T. durch diese Annihilation isolierte Exzitonen auf. Ab ca. 10 ps sind alle Exzitonen, die direkte Nachbarn sowohl in Inter- als auch Intra-Richtung besaßen annihiliert. Der Zerfall der noch übrigen Populationen erfolgt über diffusionsvermittelte Annihilation mittels  $F_{intra}$  und monoexponentiell über  $k$ .



# Zusammenfassung

---

Diese Arbeit befasst sich mit verschiedenen Aspekten der Dynamik von Kernen, Elektronen und gekoppelten Kern-Elektron-Systemen, wobei je nach System unterschiedliche Herangehensweisen gewählt wurden. In Kapitel (4) und (5) konnte die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung direkt numerisch gelöst werden, da beide Kapitel auf kleinen Modellsystemen basieren. Der in Kapitel (6) verwendete Ansatz benutzt sogenannte Frenkel-Exzitonen als Basis, welche als gebundene Elektron-Loch-Paare betrachtet werden können, um transiente Absorptionssignale zu reproduzieren. Zentrale Punkte sind bei allen drei Kapiteln einerseits die Lokalisierung von Teilchen und Energie und andererseits eine hohe Sensitivität in Bezug auf die Wahl der Anfangsbedingungen.

In Kapitel (4) wurden von der Carrier-Envelope-Phase (CEP) abhängende, laserinduzierte Lokalisierungen betrachtet. Das zentrale Element ist dabei das entwickelte Doppelpulsschema, mit welchem eine CEP-Abhängigkeit in beobachtbaren Größen erzeugt wird. Als Beispielsysteme wurden die Fragmentation im  $D_2^+$ -Modellsystem und eine Isomerisierung im Doppelminimumpotential untersucht. Das Pulsschema ist wie folgt: Der erste Laser bevölkert zwei Zustände, z.B. ungerader Symmetrie und der zweite Puls jeweils Zustände gerader Symmetrie. Es ergeben sich also zwei Paare unterschiedlicher Symmetrie. Diese Paare sind lokalisiert, wenn beide Zustände energetisch entartet sind. Als Observable wird die Asymmetrie betrachtet, welche misst, wie viel mehr Population auf der einen Seite im Vergleich zur anderen Seite vorliegt. Im Fall von Enantiomeren kann man diese Größe mit dem sogenannten Enantiomerenüberschuss identifizieren, der angibt, wie viel mehr von dem einen Enantiomer im Vergleich zum anderen vorliegt. Eine Seite könnte also in diesem Fall beispielsweise einem R- oder S-Enantiomer zugeordnet werden. Bei Verwendung dieses Doppelpulsschemas ergibt sich, dass die resultierenden Asymmetrien nur von der CEP des zweiten Pulses  $\varphi_2$  abhängen. Dabei treten für den zweiten Puls, der die CEP-Abhängigkeit generiert, keine Begrenzungen für die Anzahl an Laserzyklen auf.

Der Vergleich der numerischen Ergebnisse mit störungstheoretischen Betrachtungen zeigte für beide Modelle gute Übereinstimmung und erleichterte die Interpretation der Daten. Es ergab sich, dass eine echte CEP-Abhängigkeit von der Phase  $\varphi_2$  vorliegt und keine Relativphase  $\varphi_2 - \varphi_1$ . Im  $D_2^+$ -Modellsystem tritt eine von  $\varphi_2$  abhängige Lokalisierung des Elektrons auf einem der beiden dissoziierenden Kerne auf. Das Maß an erreichbarer CEP-Abhängigkeit ist jedoch stark vom Überlappungsintegral dissoziierender Kernwellenpakete abhängig, was die Anwendbarkeit des Schemas limitiert. Im Doppelminimumpotential wurde die

CEP-Abhängigkeit der Asymmetrien bei unterschiedlichen Startkonfigurationen untersucht. In diesem Fall bezeichnen die Asymmetrien, wie viel mehr Population in einem Potentialminimum im Vergleich zum jeweils anderen vorliegt. Sind diese Minima den Gleichgewichtsgeometrien unterschiedlicher Isomere zuzuordnen, so kann die Asymmetrie mit dem Isomerenüberschuss assoziiert werden. Für alle untersuchten Startkonfigurationen konnte ein Laserparametersatz gefunden werden, der für zumindest eine der beiden Asymmetrien eine CEP-Abhängigkeit liefert. Aufgrund der aufgehobenen energetischen Entartung der Paare gerader und ungerader Symmetrie ist die resultierende Lokalisierung im rechten oder linken Potentialminimum zeitabhängig. Will man eine nennenswerte CEP-Abhängigkeit auch startend von einem auf einem Potentialminimum lokalisierten Wellenpaket beobachten, so ist die Modifizierung des Pulsschemas nötig. Der wesentliche Punkt ist dabei, dass der erste Laserpuls nicht alle Zustände gleichmäßig bevölkert. Zur Messung der vorhergesagten Dynamiken ist z.B. die Aufnahme eines Photoelektronen-Spektrums denkbar.

Kapitel (6) widmet sich der mikroskopischen Beschreibung von Exziton-Exziton-Annihilation (EEA). Dabei werden numerische Lösungen der aus einem mikroskopischen Modell hergeleiteten Ratengleichungen mit Messungen. Es handelt sich bei den experimentellen Daten um zeitabhängige Spuren transienter Absorption, die bei verschiedenen Laserenergien aufgenommen wurden und für zwei unterschiedliche Systeme vorlagen, nämlich für ein Squarain-basiertes Heteropolymer (SQA-SQB)<sub>n</sub> und für ein [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl]-Polymer, auch bekannt als MEH-PPV. Im Heteropolymer genügte die Verwendung einer eindimensionalen Geometrie, wohingegen im MEH-PPV eine zweidimensionale Anordnung nötig war, um eine Übereinstimmung zwischen experimentellen und numerischen Daten zu erreichen. Eine eindeutige Zuordnung verschiedener möglicher Parametersätze ist allerdings nur unter Zuhilfenahme zusätzlicher experimenteller Daten möglich, da der Parameterraum unterbestimmt ist. In beiden Fällen gelang die systematische Parameterbestimmung mit Hilfe einer Aufteilung in lokalisierte Subsysteme. Diese Subsysteme werden einzeln gewichtet und anschließend aufsummiert, wobei die Gewichte optimiert werden können. Aus den so erhaltenen Parametern ergibt sich für beide Systeme ein ähnliches Bild:

- Durch ultraschnelle Lokalisierung der Anregung im fs-Bereich auf kleinere Aggregateinheiten bilden sich voneinander getrennte Subsysteme.
- Die in den Subsystemen lokalisierten Exzitonen können sich nur innerhalb dieser Bereiche frei bewegen. Es ist ausreichend, direkt benachbarte Mono-, Bi-, Tri- und Tetra-Exzitonen in bis zu zwei Dimensionen zu berücksichtigen.
- Auf einer fs-Zeitskala annihilieren direkt benachbarte Exzitonen.
- Im MEH-PPV ergibt sich der Signalzerfall im fs-Bereich als Mittelwert aus einer schnellen (zwischen Ketten) und einer langsamen (innerhalb von Ketten) Annihilation.

- Anschließend spielt für Tri- und Tetra-Exzitonen auch die durch Diffusion vermittelte Annihilierung eine Rolle, die im ps-Bereiche vermehrt Bedeutung erlangt.
- Im ps- bis ns-Bereich wird monoexponentieller Zerfall der ersten angeregten Zustände bedeutsam. In diesem Bereich sind lochartige Konfigurationen aus Tri- und Tetra-Exzitonen relevant sowie isolierte Mono-Exzitonen.

Populationen, die nahezu null betragen an Stellen, die anfänglich voll besetzt waren, werden dabei als Löcher bezeichnet. Solche Löcher entstehen in beiden Systemen vor allem über Randeffekte. Bei der Beschreibung des MEH-PPV ergeben sich stark ungleiche Raten für Diffusion und Annihilation innerhalb von Ketten im Vergleich zu den Raten zwischen den Ketten, was die Lochbildung weiter verstärkt. Im eindimensionalen System des  $(\text{SQA-SQB})_n$  Kopolymers wurde zusätzlich der Einfluss asymmetrischer Diffusion untersucht. Es ergab sich, dass kleinere Abweichungen von symmetrischer Hin- und Rückdiffusion keine signifikanten Unterschiede ergeben. Ähnliches gilt für asymmetrisch besetzte Startpopulationen, wobei der Einfluss auf die Populationsdynamik stärker ist.

In Kapitel (5) wurden unterschiedliche Dynamiken innerhalb eines vierdimensionalen Kern-Elektron-Modells in der Nähe einer konischen Durchschneidung (CI) zweier Potentiale betrachtet. Hierbei ist hervorzuheben, dass eine solche gleichzeitige Untersuchung von Kern- und Elektron-Dynamik in Systemen mit CIs in der Literatur, nach Wissen des Autors, bisher nicht veröffentlicht ist. Das vierdimensionale Potential wurde mit Hilfe des sogenannten Potfit-Algorithmus gefittet. Dieser Fit wurde anschließend verwendet, um die Dynamik des gekoppelten Systems mit Hilfe der "Multi-Configuration Time-Dependent Hartree"(MCTDH)-Methode zu berechnen. Aus der Analyse der gekoppelten Kern-Elektron-Wellenfunktion ergaben sich zwei grundlegend unterschiedliche Klassen von Dynamiken:

- **Diabatisch:** Kern- und Elektronendynamik sind nahezu entkoppelt. Der Kern bewegt sich und das Elektron bleibt statisch.
- **Adiabatisch:** Kern- und Elektronendynamik sind stark gekoppelt. Die Kerndynamik findet auf Kreisbahnen statt. Mit der Rotation der Kerndichte um den Winkel  $\phi$  geht eine Rotation der Elektron-Dichte einher.

Die diabatische Bewegung entspricht der Dynamik durch die konische Durchschneidung und die adiabatische Bewegung der Dynamik auf der unteren Potentialfläche. Welche der beiden Dynamiken stattfindet, wird durch die Wahl der Anfangsbedingung bestimmt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Startzuständen ist dabei die Lage des Knotens im elektronischen Anteil der Wellenfunktion. In den diabatischen Bewegungen bleibt z.B. der  $p_x$ -artige Charakter der elektronischen Wellenfunktion konstant, wohingegen sich bei der adiabatischen Dynamik der Charakter mit der Kernbewegung ändert. Zur Analyse der

Daten wurden adiabatische Kerndichten betrachtet und verschiedene Parametersätze miteinander verglichen. So konnten die zum Teil komplizierten Dynamiken interpretiert werden. Die Zeitersparnis durch die Verwendung des MCTDH-Ansatzes im Vergleich zur Split-Operator-Methode liegt etwa bei einem Faktor 5. In allen drei Kapiteln konnten also die numerischen Ergebnisse mikroskopisch interpretiert werden, wobei in den betrachteten Systemen eine starke Sensitivität im Bezug auf die Wahl der Anfangswerte auftrat. Im vierdimensionalen Modellsystem zeigte sich, dass die Passage durch konische Durchschneidungen keine wesentlichen Änderungen in der Elektron-Dichte nach sich zieht. Die Dynamik des Elektrons wird normalerweise außer Acht gelassen, aber meist als kompliziert angenommen, da die adiabatischen Populationen sich stark ändern. Innerhalb des verwendeten Modells ist die Elektron-Dynamik in der Nähe der CI simpler, da diabatisch, als die Dynamik auf der niedrigeren Potentialfläche. Aus dem üblicherweise verwendeten adiabatischen Bild heraus betrachtet, ist dies unerwartet. Für die makromolekularen Systeme (SQA-SQB)<sub>n</sub> und das MEH-PPV konnten mit Hilfe der auf einem mikroskopischen Modell basierenden Gleichungen experimentelle Signale, die Exziton-Exziton-Annihilierungsanteile enthalten, rekonstruiert werden. Die Verwendung des entwickelten Schemas, bei dem eine Unterteilung des Gesamtsystems in Subsysteme durchgeführt wird, kann zur Beschreibung von EEA in anderen Systemen, wie z.B. Solarzellen, verwendet werden. Ein großer Vorteil dieses Ansatzes ist der Erhalt der mikroskopischen Interpretierbarkeit bei gleichzeitig niedrigem numerischen Aufwand. Zusätzlich zur Analyse verschiedener Dynamiken, ausgehend von unterschiedlichen Startzuständen, wurde untersucht, inwiefern sich Lokalisierungen mit Hilfe von Lasern, mit besonderem Fokus auf die Laserphase, beeinflussen lassen. Das entwickelte Doppelpulsschema kann in Zukunft zur Kontrolle von Lokalisierungen verwendet werden, wobei der Vorteil des hier diskutierten Ansatzes darin liegt, dass lediglich eine Variation der Phase eines Pulses als Kontrollparameter auftritt und dieser Puls zudem zeitlich beliebig lang sein kann. Denkbar sind die für die jeweiligen Modelle diskutierten Anwendungen, wie z.B. die Kontrolle von laserinduzierten Molekülfragmentationen oder Isomerisierungen, wie zum Beispiel die von Enantiomeren.

In the present work the dynamics of nuclei, electrons, and coupled nuclei-electron systems are examined in different ways. In chapter (4) and (5) the time-dependent Schrödinger-equation could be solved numerically, because the used model systems are small.

In chapter (6) so called Frenkel-excitons, which are bound electron-hole pairs, are used as basisfunctions to reproduce transient absorption signals. Items that are central in all three chapters are, on the one hand localization of particles and energy and, on the other, a high sensitivity to the choice of initial condition.

In chapter (4) carrier-envelope-phase (CEP) dependent, laser induced localization is examined. The main element of the considerations is a double pulse scheme, which creates a CEP-dependence in the monitored observables. As example systems the fragmentation of a  $D_2^+$ -model and the isomerization in a double well potential are investigated. The pulse scheme is as follows: The first laser pulse populates two states, e.g. of odd parity and the second pulse populates states of even parity. In total that yields two pairs of different symmetry. These pairs are localized if both states are energetically degenerate. As an observable the asymmetry is chosen, which measures the amount of population on one side in comparison to the other. In the case of enantiomers this entity is the so-called enantiomeric excess, which indicates the extra amount of one enantiomer in comparison to the other. In this case a side might be identified as R- or S-enantiomer. Using the double pulse scheme results in asymmetries which dependent on the CEP  $\varphi_2$  of the second pulse. The second pulse which generates the CEP-dependence does not have restrictions on the amount of laser cycles.

The analytical perturbation theory formulas are in good agreement with the numerical data and also could be used for interpretation. It could be shown that a true CEP-dependence on the phase  $\varphi_2$  is present and not a relative phase  $\varphi_2 - \varphi_1$ . In the  $D_2^+$ -model system a  $\varphi_2$ -dependent localization of the electron on one of the two dissociating nuclei takes place. The magnitude of the CEP-dependence is relying on the overlap integral between two dissociating nuclear wave packets, which limits the application of the scheme. In the double well potential a CEP-dependence of the asymmetries could be examined starting from different initial configurations. In this model the asymmetries indicate how much more population is present in one potential well in comparison to the other well. If these minima can be attributed to different isomeres the asymmetry can be related to the isomeric excess. For all different initial conditions a set of laser parameters could be found which produces at least one CEP-dependent asymmetry. Due to the removed degeneracy

between states of even and odd parity, the resulting localization in the left or right potential well is time-dependent. To create a significant CEP-dependence from a wave packet being localized in one potential well, the pulse scheme must be modified such that the first pulse does not populate all states equally. A possible way to test the predicted behavior experimentally is the measurement of photo-electron spectra.

Chapter (6) is dedicated to the microscopic description of exciton-exciton-annihilation (EEA). The numerical solution of the rate equations which are derived starting from a microscopic Hamiltonian, are compared with measurements. The experimental data are time-dependent traces of transient absorption measurements at different laser fluences which were available for two different systems: a squaraine-based copolymer (SQA-SQB)<sub>n</sub> and a [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] polymer also known as MEH-PPV. In case of the copolymer a one-dimensional geometry was sufficient, while in the case of MEH-PPV a two-dimensional geometry was necessary to obtain a decent agreement between experimental and theory. A unique identification of the best set of parameters is only possible if further experimental information is used, because the parameter space is under-determined. In both cases a systematic parameter determination could be achieved by introduction of localized subsystems. These subsystems are weighted independently and are summed up whereby the weights can be optimized. The resulting interpretation of the obtained parameters is similar for both systems:

- Ultrafast localization of the excitation energy takes place in the fs-regime which leads to excitons residing on smaller subsystems.
- Excitons in these subsystems can only move inside of these domains. A reconstruction of experimental data is feasible by inclusion of mono-, bi-, tri- and tetra-excitons in up to two dimensions.
- In the fs-regime neighbouring excitons annihilate
- In the MEH-PPV polymer the signal decay in the fs-regime can be described as the average of a fast annihilation (between chains) and a slow annihilation (inside chains).
- On longer time-scales (ps to ns) the decay of tri- and tetra-excitons by diffusion-mediated annihilation plays a significant role.
- Mono-exponential decay of the first excited states can also take place on longer time-scales (ps to ns). The active configurations at these time-scales are residuals of tri- and tetra-excitons which contain holes inside their respective subsystem as well as mono-excitons.

Population of values close to zero at monomer units which were initially populated are called holes. In both systems holes mainly arise from boundary effects. In the MEH-PPV polymere unequal diffusion and annihilation rates inside of chains in

comparison to rates between chains are present which further favours hole formation. In the one-dimensional model system for the (SQA-SQB)<sub>n</sub> copolymer the effect of asymmetric diffusion rates could be examined. Small derivation from symmetric forward- and backward-diffusion did not yield significant changes in the population dynamics. A similar conclusion could be drawn if one introduces asymmetric initial populations though the influence of the asymmetry of the initial populations on the population dynamics is stronger.

In chapter (5) coupled nucleus-electron-dynamics in the vicinity of a conical intersections (CI) of two potentials are investigated in a four-dimensional model system. Such examinations of coupled nucleus-electron-dynamics on equal footing in systems containing CIs is, to the author's knowledge, not published in literature. The four-dimensional potential has been fitted by use of the so-called Potfit-algorithm which subsequently could be used to calculate the dynamics of the coupled system in the "Multi-Configuration Time-Dependent Hartree"(MCTDH)-framework. The analysis of the coupled nucleus-electron-wavefunction yielded two fundamentally different classes of dynamics:

- **Diabatic:** Nucleus- and electron dynamics are nearly uncoupled. The nucleus moves while the electron remains static.
- **Adiabatic:** Nucleus- and electron dynamics are strongly coupled. The dynamic of the nucleus takes place on orbits. The rotation of the nuclear density by the angle  $\phi$  is accompanied by a rotation of the electron-density at the same angle.

The diabatic dynamics are present if the wave packet is passing through the conical intersection and the adiabatic dynamics can be attributed to a wave packet moving on the lower potential surface. Which of the two classes of dynamics takes place can be controlled by choice of the initial wavefunction. The most significant difference between the two initial wavefunctions is the plane in which the node of the electronic wavefunction is located. In case of a diabatic motion the  $p_x$ -like character of the wavefunctions remains constant, while in case of a adiabatic motion the character changes with the motion of the nucleus. For further analysis the adiabatic nuclear densities were calculated. Also the dynamics of different initial wavefunctions were compared to analyse the dynamics of different parts of the total density in more detail. In this manner even the more complicated dynamics could be interpreted. The time saving by usage of the MCTDH-method in comparison to the Split-Operator-method is about a factor of 5.

In all three chapters the numerical results which showed a strong sensitivity to the choice of initial conditions could be interpreted microscopically. In the four-dimensional model system it was shown that the passage of the conical intersection does not result in a significant change of the electron-density. The dynamics of the electrons usually are disregarded but are considered to be complex due to the drastic change in adiabatic population. Starting from a purely adiabatic picture this behaviour is unexpected. The analysis of the macromolecular systems

(SQA-SQB)<sub>n</sub> and MEH-PPV could be performed by matching the numerical data which are based on microscopically derived rate equations, with the experimental signals, which contain exciton-exciton-annihilation. The developed scheme which splits the total system in subsystems can be used to describe EEA in other systems, such as solar cells. A major benefit of using this ansatz is the preservation of the microscopic interpretability while the numerical cost is also low. Additional to the analysis of the dynamics starting from different initial conditions, laser-induced localization with an emphasis on the phase of the laser pulse was studied. The developed double pulse scheme can be used to control localization with the benefit of only having to use one control parameter, the phase of the pulse, while also not having restrictions on number of laser cycles. As applications the control of system that are well described by the used model systems are feasible, which are the control of laser-induced molecular fragmentation or isomerizations, for example of enantiomers.

## A.1 Bewegungsgleichungen der ersten angeregten Zustände

Um die Bewegungsgleichungen für  $P_m = \langle B_m^+ B_m \rangle$  und  $N_m = \langle D_m^+ D_m \rangle$  zu lösen, benötigt man Ausdrücke für  $\langle B_m^+ B_n \rangle$ ,  $\langle D_m^+ D_n \rangle$  und  $\langle D_m^+ B_n \rangle$ . Dazu müssen die jeweiligen Bewegungsgleichungen aufgestellt werden. Im Folgenden treten verschiedene Energiedifferenzen auf. Integriert man die Relaxationsterme in die Definition der Übergangsfrequenz, so erhält man komplexwertige Übergangsfrequenzen (durch eine Tilde  $\tilde{\phantom{x}}$  markiert).

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar \quad (\text{A.1a})$$

$$\tilde{\omega}_{mn} = \omega_{mn} + ik_{mn} \quad (\text{A.1b})$$

$$\Delta\Omega_{mn} = [(\mathcal{E}_m - E_m) - (\mathcal{E}_n - E_n)]/\hbar \quad (\text{A.1c})$$

$$\Delta\tilde{\Omega}_{mn} = \Delta\Omega_{mn} + i(k_{mn} + r_{mn}) \quad (\text{A.1d})$$

$$\Omega_{mn} = (\mathcal{E}_m - E_m - E_n)/\hbar \quad (\text{A.1e})$$

$$\tilde{\Omega}_{mn} = \Delta\Omega_{mn} + i(k_{mn} + r_m/2), \quad (\text{A.1f})$$

wobei  $k_{mn} = (k_m + k_n)/2$  und  $r_{mn} = (r_m + r_n)/2$  verwendet wurde. Fangen wir mit  $W_{mn} = \langle B_m^+ B_n \rangle$  an:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle B_m^+ B_n \rangle &= i\tilde{\Omega}_{mn} \langle B_m^+ B_n \rangle \\ &+ \frac{i}{\hbar} \sum_k (J_{km} \langle (B_m B_m^+ - B_m^+ B_m) B_k^+ B_n \rangle \\ &- J_{nk} \langle B_m^+ B_k (B_n B_n^+ - B_n^+ B_n) \rangle \\ &+ K_{mk} \langle D_m^+ B_m^+ B_k B_n \rangle - K_{nk}^* \langle B_m^+ B_k^+ B_n D_n \rangle \\ &+ K_{km} \langle (B_m B_m^+ - B_m^+ B_m) D_k^+ B_n \rangle - K_{kn}^* \langle B_m^+ D_k (B_n B_n^+ - B_n^+ B_n) \rangle) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Für  $Z_{mn}$  gilt:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \langle D_m^+ D_n \rangle &= i \Delta \tilde{\Omega}_{mn} \langle D_m^+ D_n \rangle \\
&- \frac{i}{\hbar} \sum_k (J_{mk} \langle D_m^+ B_m^+ B_k D_n \rangle - J_{kn} \langle D_m^+ B_k^+ B_n D_n \rangle) \\
&+ \mathcal{F}_{km} \langle (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) D_k^+ D_n \rangle - \mathcal{F}_{nk} \langle D_m^+ D_k (D_n D_n^+ - D_n^+ D_n) \rangle \\
&+ K_{mk}^* \langle (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) B_k^+ D_n \rangle - K_{km}^* \langle D_k D_m^+ B_m^+ D_n \rangle \\
&- K_{nk} \langle D_m^+ B_k (D_n D_n^+ - D_n^+ D_n) \rangle + K_{kn} \langle D_m^+ B_n D_n D_k^+ \rangle
\end{aligned} \tag{A.3}$$

und entsprechend  $R_{mn}$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \langle D_m^+ B_n \rangle &= i \tilde{\Omega}_{mn} \langle D_m^+ B_n \rangle \\
&- \frac{i}{\hbar} \sum_k (J_{mk} \langle D_m^+ B_m^+ B_k B_n \rangle + J_{nk} \langle D_m^+ (B_n B_n^+ - B_n^+ B_n) B_k \rangle) \\
&- \mathcal{F}_{km} \langle D_k^+ (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) B_n \rangle + \mathcal{F}_{kn} \langle D_m^+ D_k^+ B_n D_n \rangle \\
&- K_{mk}^* \langle (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) B_k^+ B_n \rangle + K_{kn}^* \langle D_m^+ D_k (B_n B_n^+ - B_n^+ B_n) \rangle \\
&+ K_{km}^* \langle D_k D_m^+ B_m^+ B_n \rangle + K_{nk}^* \langle D_m^+ B_k^+ B_n D_n \rangle
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Alle Bewegungsgleichungen für  $J_{mn}$ ,  $Z_{mn}$  und  $R_{mn}$  beinhalten Erwartungswerte von Vierer-Operatorprodukten. Im einfachsten Fall lässt sich faktorisieren:

$$\langle a, b, d | f(a)g(b)h(c)j(d) | a, b, c, d \rangle = \langle a | f(a) | a \rangle \langle b | g(b) | b \rangle \langle c | h(c) | c \rangle \langle d | j(d) | d \rangle \tag{A.5}$$

Im vorliegenden Fall enthält der Hamiltonoperator allerdings nur Paare von Operatoren, was eine paarweise Faktorisierung nahelegt. Unter der Annahme der Orthogonalität der Basis  $\{a, b, c, d\}$  lässt sich nähern:

$$\begin{aligned}
&\langle (B_m B_m^+ - B_m^+ B_m) B_k^+ B_n \rangle \\
&\approx \langle (B_m B_m^+ - B_m^+ B_m) \rangle \langle B_k^+ B_n \rangle = (\Pi_m - P_m) W_{kn}
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Mit derselben Argumentation kann auch  $\langle B_k^+ B_n \rangle$  faktorisiert werden. Hat eine Laseranregung stattgefunden, so kann  $\langle B_k^+ \rangle \langle B_n \rangle \neq 0$  sein. Der Einfachheit halber werden im Folgenden jedoch Einzel-Operator-Erwartungswerte  $\langle O \rangle$  vernachlässigt. Gleichungen (A.2, A.3, A.4) lassen sich so weiter umformen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \langle B_m^+ B_n \rangle &= i \omega_{mn} \langle B_m^+ B_n \rangle \\
&+ \frac{i}{\hbar} \sum_k (J_{km} \langle B_m B_m^+ - B_m^+ B_m \rangle \langle B_k^+ B_n \rangle) \\
&- J_{nk} \langle B_m^+ B_k \rangle \langle B_n B_n^+ - B_n^+ B_n \rangle \\
&+ K_{mk} \langle D_m^+ B_m^+ B_k B_n \rangle - K_{nk}^* \langle B_m^+ B_k^+ B_n D_n \rangle \\
&+ K_{km} \langle B_m B_m^+ - B_m^+ B_m \rangle \langle D_k^+ B_n \rangle - K_{kn}^* \langle B_m^+ D_k \rangle \langle B_n B_n^+ - B_n^+ B_n \rangle
\end{aligned} \tag{A.7}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \langle D_m^+ D_n \rangle &= i \Delta \tilde{\Omega}_{mn} \langle D_m^+ D_n \rangle \\
&- \frac{i}{\hbar} \sum_k (J_{mk} \langle D_m^+ B_m^+ B_k D_n \rangle - J_{kn} \langle D_m^+ B_k^+ B_n D_n \rangle) \\
&+ \mathcal{J}_{km} \langle D_m D_m^+ - D_m^+ D_m \rangle \langle D_k^+ D_n \rangle - \mathcal{J}_{nk} \langle D_m^+ D_k \rangle \langle D_n D_n^+ - D_n^+ D_n \rangle \\
&+ K_{mk}^* \langle D_m D_m^+ - D_m^+ D_m \rangle \langle B_k^+ D_n \rangle - K_{km}^* \langle D_k D_m^+ B_m^+ D_n \rangle \\
&- K_{nk} \langle D_m^+ B_k \rangle \langle D_n D_n^+ - D_n^+ D_n \rangle + K_{kn} \langle D_m^+ B_n D_n D_k^+ \rangle
\end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \langle D_m^+ B_n \rangle &= i \tilde{\Omega}_{mn} \langle D_m^+ B_n \rangle \\
&- \frac{i}{\hbar} \sum_k (J_{mk} \langle D_m^+ B_m^+ B_k B_n \rangle + J_{nk} \langle D_m^+ B_k \rangle \langle B_n B_n^+ - B_n^+ B_n \rangle) \\
&- \mathcal{J}_{km} \langle D_k^+ B_n \rangle \langle D_m D_m^+ - D_m^+ D_m \rangle + \mathcal{J}_{kn} \langle D_m^+ D_k^+ B_n D_n \rangle \\
&- K_{mk}^* \langle D_m D_m^+ - D_m^+ D_m \rangle \langle B_k^+ B_n \rangle + K_{kn}^* \langle D_m^+ D_k \rangle \langle B_n B_n^+ - B_n^+ B_n \rangle \\
&+ K_{km}^* \langle D_k D_m^+ B_m^+ B_n \rangle + K_{nk}^* \langle D_m^+ B_k^+ B_n D_n \rangle
\end{aligned} \tag{A.9}$$

Um zu Ratengleichungen zu gelangen, muss das Gleichungssystem entkoppelt werden. Im Folgenden wird eine mögliche Entkopplung vorgestellt. Dazu werden für  $W_{mn}$  nur  $J_{mn}$ -Terme berücksichtigt, für  $Z_{mn}$  nur  $\mathcal{J}_{mn}$ -Terme und für  $R_{mn}$  nur  $K_{mn}$ -Terme. Setzt man die Definitionen für  $W_{mn}$ ,  $Z_{mn}$ ,  $R_{mn}$  und  $\Pi_m$ ,  $P_m$ ,  $N_m$  ein, so ist die Struktur der Gleichungen einfacher zu überblicken.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} W_{mn} &= i \omega_{mn} W_{mn} \\
&+ \frac{i}{\hbar} \sum_k (J_{km} (\Pi_m - P_m) W_{kn} - J_{nk} W_{mk} (P_n - \Pi_n))
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Alle Nebendiagonal-Elemente  $W_{mn}$  sind nun immer noch von anderen Nebendiagonal-Elementen  $W_{kn}$  abhängig.  $W_{kn}$  ist selber proportional zu  $J_{kn}$  und damit ist Gl. A.10 in höherer Ordnung von  $J_{mn}$  abhängig. Im Sinne der Entkopplung werden nur Diagonalelemente  $W_{nn} = P_n$  und  $W_{mm} = P_m$  betrachtet.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} W_{mn} &= i \omega_{mn} W_{mn} \\
&+ \frac{i}{\hbar} J_{nm} ((\Pi_m - P_m) P_n - P_m (P_n - \Pi_n))
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Für  $Z_{mn}$  kann analog verfahren werden

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} Z_{mn} &= i \Delta \tilde{\Omega}_{mn} Z_{mn} \\
&+ \frac{i}{\hbar} \mathcal{J}_{nm} ((P_m - N_m) N_n - N_m (P_n - N_m))
\end{aligned} \tag{A.12}$$

Für  $R_{mn}$  treten Vierer-Operator-Erwartungswerte auf, die zerlegt werden müssen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} R_{mn} &= i\tilde{\Omega}_{mn} R_{mn} \\ &+ \frac{i}{\hbar} K_{mn}^* (P_m - N_m) P_n - \frac{i}{\hbar} K_{mn}^* N_m (\Pi_n - P_n) \\ &- \frac{i}{\hbar} \sum_k K_{km}^* \langle D_k D_m^+ B_m^+ B_n \rangle - \frac{i}{\hbar} \sum_k K_{nk}^* \langle D_m^+ B_k^+ B_n D_n \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Für Erwartungswerte der Form  $\langle D_m^+ B_m^+ B_k B_n \rangle$  wird eine paarweise Faktorisierung angesetzt.

$$\begin{aligned} \langle D_m^+ B_m^+ B_k B_n \rangle &\approx \langle D_m^+ B_m^+ \rangle \langle B_k B_n \rangle + \langle D_m^+ B_k \rangle \langle B_m^+ B_n \rangle + \langle D_m^+ B_n \rangle \langle B_m^+ B_k \rangle \\ &= T_{mm} M_{kn} + R_{mk} W_{mn} + R_{mn} Z_{mk} \\ \langle D_m^+ B_k^+ B_n D_n \rangle &\approx \langle D_m^+ B_k^+ \rangle \langle B_n D_n \rangle + \langle D_m^+ B_n \rangle \langle B_k^+ D_n \rangle + \langle D_m^+ D_n \rangle \langle B_k^+ B_n \rangle \\ &= T_{mk} T_{nn}^* + R_{mn} R_{nk}^* + Z_{mn} W_{kn} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Wie zuvor werden Terme, die proportional zu anderen Kopplungen sind, also hier  $W_{mn}$  und  $Z_{mn}$  vernachlässigt.  $T_{mm} = \langle D_m^+ B_m^+ \rangle$  beschreibt einen doppelten Aufstieg und  $M_{mn} = \langle B_m B_n \rangle$  einen doppelten Abstieg.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} R_{mn} &= i\tilde{\Omega}_{mn} R_{mn} \\ &+ \frac{i}{\hbar} K_{mn}^* (P_m - N_m) P_n - \frac{i}{\hbar} K_{mn}^* N_m (\Pi_n - P_n) \\ &- \frac{i}{\hbar} \sum_k K_{km}^* T_{mk} M_{kn} - \frac{i}{\hbar} \sum_k K_{mn}^* T_{mk} T_{nn}^* \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Für  $T_{mm}$  und  $M_{kn}$  müssten nun ebenfalls Bewegungsgleichungen aufgestellt werden. In diesem Rahmen der Arbeit werden solche Elemente jedoch ignoriert. So erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} R_{mn} &= i\tilde{\Omega}_{mn} R_{mn} \\ &+ \frac{i}{\hbar} K_{mn}^* ((P_m - N_m) P_n - N_m (\Pi_n - P_n)) \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

## A.2 Bewegungsgleichung für höher angeregte Zustände

Um Bewegungsgleichungen für  $N_m$  zu erhalten, muss Gl. (3.37) mit  $\hat{O} = D_m^+ D_m$  ausgewertet werden. Dazu treten nun analog zur vorherigen Herleitung Vierer-

Kommutatoren auf, die durch Dreier-Kommutatoren ausgedrückt werden können.

$$\begin{aligned} [H_{sc}, D_m^+]_- &= \sum_n (E_n [B_n^+ B_n, D_m^+]_- + \varepsilon_n [D_n^+ D_n, D_m^+]_-) \\ &+ \sum_{n,n'} (J_{nn'} [B_n^+ B_{n'}, D_m^+]_- + K_{nn'} [D_n^+ B_{n'}, D_m^+]_- + K_{nn'}^* [D_n B_{n'}^+, D_m^+]_-) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Analog zu Abschnitt 3 können aus den verschiedenen Dreier-Kommutatoren Vierer-Kommutatoren aufgebaut werden und es ergibt sich:

$$\begin{aligned} [H_{sc}, D_m^+]_- &= (\mathcal{E}_m - E_m) D_m^+ - \sum_{n'} J_{mn'} D_m^+ B_m^+ B_{n'} \\ &+ \sum_{n'} K_{mn'}^* (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) B_{n'}^+ - \sum_n K_{nm}^* D_n D_m^+ B_m^+ \end{aligned} \quad (\text{A.18a})$$

$$\begin{aligned} [H_{sc}, D_m]_- &= -(\mathcal{E}_m - E_m) D_m + \sum_{n'} J_{n'm} B_{n'}^+ B_m D_m \\ &- \sum_{n'} K_{mn'} B_{n'} (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) + \sum_n K_{nm} B_m D_m D_n^+ \end{aligned} \quad (\text{A.18b})$$

$$\begin{aligned} [H_{hes}, D_m^+]_- &= \sum_l \mathcal{F}_{ml} [D_m^+ D_l, D_m^+]_- + \sum_k \mathcal{F}_{km} [D_k^+ D_m, D_m^+]_- \\ &= \sum_k \mathcal{F}_{km} D_k^+ (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) \end{aligned} \quad (\text{A.18c})$$

$$[H_{hes}, D_m]_- = - \sum_k \mathcal{F}_{mk} (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) D_k \quad (\text{A.18d})$$

Gemäß Gl. (3.41) folgt:

$$\begin{aligned} [H_{sc}, D_m^+ D_m]_- &= (\mathcal{E}_m - E_m) D_m^+ D_m - \sum_n J_{mn} D_m^+ B_m^+ B_n D_m \\ &+ \sum_n K_{mn}^* (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) B_n^+ D_m - \sum_n K_{nm}^* D_n D_m^+ B_m^+ D_m \\ &- (\mathcal{E}_m - E_m) D_m^+ D_m + \sum_n J_{nm} D_m^+ B_n^+ B_m D_m \\ &- \sum_n K_{mn} D_m^+ B_n (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) + \sum_n K_{nm} D_m^+ B_m D_m D_n^+ \\ &= \sum_n (K_{mn}^* B_n^+ D_m - K_{mn} D_m^+ B_n) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned} [H_{hes}, D_m^+ D_m]_- &= \sum_k \mathcal{F}_{km} D_k^+ (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) D_m - \sum_k \mathcal{F}_{mk} D_m^+ (D_m D_m^+ - D_m^+ D_m) D_k \\ &= \sum_n (\mathcal{F}_{nm} D_n^+ D_m - \mathcal{F}_{mn} D_m^+ D_n) \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Für die Bewegungsgleichung fehlt nur noch der Relaxationsterm

$$\begin{aligned}
\text{tr}\{\hat{\rho}(t)\tilde{\mathcal{D}}D_m^+D_m\} &= \frac{1}{2}\sum_k x_k \text{tr}\{\hat{\rho}(t)([X_k^+X_k, D_m^+D_m]_+ - 2X_k^+D_m^+D_mX_k)\} \\
&= \frac{1}{2}k_m \text{tr}\{\hat{\rho}(t)([B_m^+B_m, D_m^+D_m]_+ - 2B_m^+D_m^+D_mB_m)\} \\
&\quad + \frac{1}{2}r_m \text{tr}\{\hat{\rho}(t)([D_m^+D_m, D_m^+D_m]_+ - 2D_m^+D_m^+D_mD_m)\} \\
&= r_m \text{tr}\{\hat{\rho}(t)D_m^+D_m\}
\end{aligned} \tag{A.21}$$

Aus Gl. (A.19), (A.20) und Gl. (A.21) folgt für  $\langle D_m^+D_m \rangle$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\langle D_m^+D_m \rangle &= -\frac{i}{\hbar}\text{tr}\{\hat{\rho}(t)[H_{\text{tot}}, D_m^+D_m]_-\} - \text{tr}\{\hat{\rho}(t)\tilde{\mathcal{D}}D_m^+D_m\} \\
&= -r_m\langle D_m^+D_m \rangle \\
&\quad + \frac{i}{\hbar}\sum_n (\mathcal{F}_{nm}\langle D_n^+D_m \rangle - \mathcal{F}_{mn}\langle D_m^+D_n \rangle) \\
&\quad + \frac{i}{\hbar}\sum_n (K_{mn}^*\langle B_n^+D_m \rangle - K_{mn}\langle D_m^+B_n \rangle)
\end{aligned} \tag{A.22}$$

Setzt man nun noch erneut die Definitionen für  $N_m, R_{mn}, Z_{mn}$  ein, so erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial t}N_m = -r_mN_m + \frac{2}{\hbar}\text{Im}\sum_n \mathcal{F}_{mn}Z_{mn} - \frac{2}{\hbar}\text{Im}\sum_n \mathcal{F}_{mn}R_{mn} \tag{A.23}$$

### A.3 Eliminierung des Grundzustands

Die auftretenden Grundzustandspopulationen  $\Pi_m, \Pi_n$  können mit Hilfe der Vollständigkeitsrelationen  $\Pi_m = 1 - P_m - N_m$  und  $\Pi_n = 1 - P_n - N_n$  aus den Ratengleichungen für  $P_m$  und  $N_m$  entfernt werden.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}P_m &= -k_mP_m + r_mN_m \\
&\quad - P_m\sum_n F_{mn}((1 - P_n - N_n) - P_n) + ((1 - P_m - N_m) - P_m)\sum_n F_{mn}P_n \\
&\quad + N_m\sum_n \mathcal{F}_{mn}(P_n - N_n) - (P_m - N_m)\sum_n \mathcal{F}_{mn}N_n \\
&\quad - P_m\sum_n Y_{nm}(P_n - N_n) + ((1 - P_m - N_m) - P_m)\sum_n Y_{nm}N_n \\
&\quad - (P_m - N_m)\sum_n Y_{mn}P_n + N_m\sum_n Y_{mn}((1 - P_n - N_n) - P_n)
\end{aligned} \tag{A.24}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k_m P_m + r_m N_m \\
&\quad - P_m \sum_n F_{mn} (1 - N_n) + (1 - N_m) \sum_n F_{mn} P_n \\
&\quad + N_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} (P_n - N_n) - (P_m - N_m) \sum_n \mathcal{F}_{mn} N_n \\
&\quad - P_m \sum_n Y_{nm} (P_n - N_n) + (1 - 2P_m - N_m) \sum_n Y_{nm} N_n \\
&\quad - (P_m - N_m) \sum_n Y_{mn} P_n + N_m \sum_n Y_{mn} (1 - 2P_n - N_n)
\end{aligned} \tag{A.25}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k_m P_m + r_m N_m \\
&\quad + \sum_n F_{mn} (-P_m + P_m N_n + P_n - P_n N_m) \\
&\quad + \sum_n \mathcal{F}_{mn} (N_m P_n - P_m N_n) \\
&\quad + \sum_n Y_{nm} (-P_m P_n + -P_m N_n + N_n - N_m N_n) \\
&\quad + \sum_n Y_{mn} (-P_m P_n + -N_m P_n + N_m - N_m N_n)
\end{aligned} \tag{A.26}$$

Der Ausdruck  $(P_m P_n + N_m N_n)$  lässt sich ausklammern:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k_m P_m + r_m N_m \\
&\quad + \sum_n F_{mn} (-P_m + P_m N_n + P_n - P_n N_m) \\
&\quad + \sum_n \mathcal{F}_{mn} (N_m P_n - P_m N_n) \\
&\quad + \sum_n (Y_{nm} (-P_m N_n + N_n) + Y_{mn} (-N_m P_n + N_m)) \\
&\quad - \sum_n (Y_{nm} + Y_{mn})(P_m P_n + N_m N_n)
\end{aligned} \tag{A.27}$$

Terme, die unabhängig von  $n$  sind, lassen sich vor die Summe ziehen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k_m P_m + r_m N_m \\
&\quad - P_m \sum_n F_{mn} + P_m \sum_n F_{mn} N_n + \sum_n F_{mn} P_n - N_m \sum_n F_{mn} P_n \\
&\quad + N_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} P_n - P_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} N_n \\
&\quad + (1 - P_m) \sum_n \Upsilon_{nm} N_n + N_m \sum_n \Upsilon_{mn} (1 - P_n) \\
&\quad - P_m \sum_n (\Upsilon_{nm} + \Upsilon_{mn}) P_n - N_m \sum_n (\Upsilon_{nm} + \Upsilon_{mn}) N_n
\end{aligned} \tag{A.28}$$

Für den höher angeregten Zustand  $N_m$  sind nur Terme vorhanden, die auch schon in Gl. (A.28) enthalten sind, allerdings mit umgekehrten Vorzeichen.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} N_m &= -r_m N_m \\
&\quad - N_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} (P_n - N_n) + (P_m - N_m) \sum_n \mathcal{F}_{mn} N_n \\
&\quad - N_m \sum_n \Upsilon_{mn} ((1 - P_n - N_n) - P_n) + (P_m - N_m) \sum_n \Upsilon_{mn} P_n \\
&= -r_m N_m \\
&\quad + \sum_n \mathcal{F}_{mn} (-N_m P_n + P_m N_n) \\
&\quad + \sum_n \Upsilon_{mn} (-N_m + N_m P_n + N_m N_n + P_m P_n)
\end{aligned} \tag{A.29}$$

Terme, die unabhängig von  $n$  sind, können erneut vor die Summe geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} N_m &= -r_m N_m \\
&\quad - N_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} P_n + P_m \sum_n \mathcal{F}_{mn} N_n \\
&\quad - N_m \sum_n \Upsilon_{mn} (1 - P_n - N_n) + P_m \sum_n \Upsilon_{mn} P_n
\end{aligned} \tag{A.30}$$

# Literatur

---

- (1) Einstein, A., *Mein Weltbild*; Seelig, C., Hrsg.; Europa Verlag: 2005.
- (2) Hamming, R. W., *Numerical methods for scientists and engineers*, 2.; Dover: New York, 1986, S. 721.
- (3) Tzabari, L.; Zayats, V.; Tessler, N. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 154514.
- (4) McQuarrie, D.; Simon, J., *Physical chemistry: a molecular approach*, 1th; University Science Books: 1997.
- (5) Smith, F. T. *Phys. Rev.* **1969**, *179*, 111–123.
- (6) Tannor, D. J., *Introduction to quantum mechanics : a time-dependent perspective*; University Science Books: 2007, S. 662.
- (7) Hall, B. C., *Lie Groups, Lie Algebras, and Representations*; Graduate Texts in Mathematics, Bd. 222; Springer International Publishing: Cham, 2015, S. 109–137.
- (8) Fleck, J.; Morris, J.; Feit, M. *Appl. Phys.* **1976**, *10*, 129.
- (9) Feit, M.; Fleck, J. *J. Comput. Phys.* **1982**, *47*, 412.
- (10) Frigo, M.; Johnson, S. *Proc. IEEE* **2005**, *93*, 216.
- (11) Weber, H.-J.; Arfken, G. B., *Essential mathematical methods for physicists*; Academic Press: 2004.
- (12) Cooley, J. W.; Tukey, J. W. *Math. Comput.* **1965**, *19*, 297.
- (13) Kosloff, R.; Tal-Ezer, H. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 223.
- (14) Press, W.; Teukolsky, S.; Vetterling, W.; Flannery, B., *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*; Cambridge University Press: 2007, S. 1235.
- (15) Lorig, L.; Varona, P., *Numerical analysis*; Cengage Learning: 2012; Bd. 1942, S. 35–37.
- (16) Schulze, J.; Shibl, M. F.; Al-Marri, M. J.; Kühn, O. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 185101.
- (17) Meyer, H.-D.; Manthe, U.; Cederbaum, L. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73–78.
- (18) Beck, M.; Jäckle, A.; Worth, G.; Meyer, H.-D. *Phys. Rep.* **2000**, *324*, 1–105.
- (19) Meyer, H.-D.; Worth, G. A. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 251–267.
- (20) Meyer, H.-D. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 351–374.

- (21) Jäckle, A.; Meyer, H.-D. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5605.
- (22) May, V.; Kühn, O., *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*; John Wiley & Sons: 2011, S. 581.
- (23) May, V. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 054103.
- (24) Madjet, M. E.; Abdurahman, A.; Renger, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17268–17281.
- (25) Blum, K., *Density Matrix Theory and Applications*, 3.; Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Bd. 64; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012, S. 343.
- (26) Brasil, C. A.; Fanchini, F. F.; Napolitano, R. d. *J. Rev. Bras. Ensino Física* **2011**, *35*, 01–09.
- (27) Ryzhov, I. V.; Kozlov, G. G.; Malyshev, V. A.; Knoester, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5322–5329.
- (28) Swenberg, C. E.; Geacintov, N. E.; Pope, M. *Biophys. J.* **1976**, *16*, 1447–1452.
- (29) Bergt, M.; Brixner, T.; Dietl, C.; Kiefer, B.; Gerber, G. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 199–209.
- (30) Roudnev, V.; Esry, B. D. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 220406.
- (31) Renziehausen, K. Wechselwirkung von Molekülen mit Laserpulsen: Untersuchungen zur numerischen Implementierung zeitabhängiger Störungstheorie und zu Effekten der absoluten Phase von Laserpulsen beliebiger Länge., Diss., Universität Würzburg, 2014.
- (32) Shapiro, M.; Brunner, P., *Quantum Control of Molecular Processes*, 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012, S. 544.
- (33) Chuntunov, L.; Fleischer, A.; Amitay, Z. *Opt. Express* **2011**, *19*, 6865–6882.
- (34) Renziehausen, K.; Hader, K.; Jakubetz, W.; Engel, V. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1464–1470.
- (35) Shin, S.; Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9285.
- (36) Korolkov, M. V.; Manz, J.; Paramonov, G. K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10874.
- (37) González, L.; Hoki, K.; Kröner, D.; Leal, A. S.; Manz, J.; Ohtsuki, Y. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 11134–11142.
- (38) Fujimura, Y.; González, L.; Hoki, K.; Kröner, D.; Manz, J.; Ohtsuki, Y. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39*, 4586–4588.
- (39) Hoki, K.; Kröner, D.; Manz, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *267*, 59–79.
- (40) González, L.; Kröner, D.; Solá, I. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2519.
- (41) Kröner, D.; Shibl, M. F.; González, L. *J. Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 242–248.
- (42) Došlić, N.; Kühn, O.; Manz, J.; Sundermann, K. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9645–9650.

- (43) Naundorf, H.; Sundermann, K.; Kühn, O. *Chem. Phys.* **1999**, *240*, 163–172.
- (44) Grossmann, F. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 516.
- (45) Bavli, R.; Metiu, H. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 1986–1988.
- (46) Hader, K.; Renziehausen, K.; Engel, V. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *579*, 23–27.
- (47) Hader, K.; Engel, V. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 184316.
- (48) Küpper, J. u. a. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 083002.
- (49) Barty, A.; Küpper, J.; Chapman, H. N. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 415–435.
- (50) Williamson, J. C.; Cao, J.; Ihee, H.; Frey, H.; Zewail, A. H. *Nature* **1997**, *386*, 159–162.
- (51) Powis, I. *Adv. Chem. Physics*, **2008**, *138*, 267–329.
- (52) Lux, C.; Wollenhaupt, M.; Bolze, T.; Liang, Q.; Köhler, J.; Sarpe, C.; Baumert, T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 5001–5005.
- (53) Sobolewski, A. L. u. a. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1093–1100.
- (54) Sobolewski, A.; Domcke, W. *Eur. Phys. J. D* **2002**, *20*, 369–374.
- (55) Kang, H.; Lee, K. T.; Jung, B.; Ko, Y. J.; Kim, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12958–12959.
- (56) Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J., *Molecular electronic-structure theory*; Wiley: 2000, S. 176–180.
- (57) Min, S. K.; Abedi, A.; Kim, K. S.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 263004.
- (58) Beck, M.; Meyer, H.-D. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **1997**, *42*, 113–129.
- (59) Gulbinas, V.; Chachisvilis, M.; Valkunas, L.; Sundström, V. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2213–2219.
- (60) Stevens, M.; Silva, C.; Russell, D.; Friend, R. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 1–18.
- (61) Larsen, J.; Brüggemann, B.; Polívka, T.; Sundström, V.; Åkesson, E.; Sly, J.; Crossley, M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10654–10662.
- (62) Engel, E.; Leo, K.; Hoffmann, M. *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 170–177.
- (63) Paillotin, G.; Swenberg, C. E.; Breton, J.; Geacintov, N. E. *Biophys. J.* **1979**, *25*, 513–533.
- (64) Völker, S. F.; Schmiedel, A.; Holzapfel, M.; Renziehausen, K.; Engel, V.; Lambert, C. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17467–17482.
- (65) Hwang, I.; Scholes, G. D. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 610–620.
- (66) Wehner, J.; Schubert, A.; Engel, V. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *541*, 49–53.

- (67) Brüning, C.; Wehner, J.; Hausner, J.; Wenzel, M.; Engel, V. *Struct. Dyn.* **2016**, *3*, 043201.
- (68) Banerji, N. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3052.
- (69) Forster, T. *Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 166–175.
- (70) Fink, R. F.; Seibt, J.; Engel, V.; Renz, M.; Kaupp, M.; Lochbrunner, S.; Zhao, H. M.; Pfister, J.; Würthner, F.; Engels, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12858–12859.
- (71) Unger, T.; Panzer, F.; Consani, C.; Koch, F.; Brixner, T.; Bäessler, H.; Köhler, A. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 412–416.
- (72) Köhler, A.; Hoffmann, S. T.; Bäessler, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11594–11601.
- (73) Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2244–2251.
- (74) Schwartz, B. J.; Nguyen, T. Q.; Wu, J.; Tolbert, S. H. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 35–40.
- (75) Hennebicq, E.; Pourtois, G.; Scholes, G. D.; Herz, L. M.; Russell, D. M.; Silva, C.; Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Brédas, J.-L.; David, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4744–4762.
- (76) Dykstra, T. E.; Hennebicq, E.; Beljonne, D.; Gierschner, J.; Claudio, G.; Bittner, E. R.; Knoester, J.; Scholes, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 656–667.
- (77) Consani, C.; Koch, F.; Panzer, F.; Unger, T.; Köhler, A.; Brixner, T. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 212429.
- (78) Yamagata, H.; Hestand, N. J.; Spano, F. C.; Köhler, A.; Scharsich, C.; Hoffmann, S. T.; Bäessler, H. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 114903.
- (79) Spano, F. C.; Silva, C. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 477–500.
- (80) Wolter, S.; Aizezers, J.; Fennel, F.; Seidel, M.; Würthner, F.; Kühn, O.; Lochbrunner, S. *New J. Phys.* **2012**, *14*, 105027.
- (81) Feist, F. A.; Zickler, M. F.; Basché, T. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1499–1508.

# Danksagung

---

Die Auflistung aller Personen, die bei der Entstehung dieser Arbeit mitgewirkt haben, wird in diesem Abschnitt versucht. Als grundlegendes und damit auch wesentliches Element ist der von Prof. Dr. Volker Engel geschaffene Rahmen zu nennen, der Raum zur Selbstentfaltung und Selbstentwicklung bot. Seine ausgeglichene Art war dabei nicht nur ein Quell der Inspiration, die die wissenschaftliche Entwicklung verschiedenster Projekte begünstigte, sondern auch die Grundlage des angenehmen Klimas im Arbeitskreis. Daneben ermutigte er stets zur Teilnahme an zahlreichen Konferenzen, wie z.B. an einer Valence-Bond Konferenz in Paris, oder einer MCTDH-Konferenz in Birmingham. Zu danken sei ihm auch für sein stets offenes Ohr bei jegliche Probleme und die konstruktive Begleitung und die verständnisvolle Betreuung meiner Arbeit.

Dank gilt des Weiteren:

- Allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Engel - Dr. Joachim Seibt, Dr. Philipp Marquetand, Dr. Robert Eisner, Dr. Klaus Renziehausen, Dr. Mirjam Falge, Dr. Jost Henkel, Dr. Christoph Brüning, Johannes Wehner, Martin Keß, Thomas Schaupp und Julian Albert - für den regen Austausch und die konstruktive Zusammenarbeit in verschiedenen Bereichen. Christoph danke ich für seine technische Unterstützung und für die kompetente Betreuung des Rechen-Clusters.
- Besonderen Dank gilt allen Personen, mit denen ich direkt zusammen arbeiten durfte: Allen voran Julian Albert der durch seinen Enthusiasmus die diversen gemeinsamen Projekte vorantrieb. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Volkhard May von der Humboldt-Universität zu Berlin für seine Einführung in die mikroskopische Theorie der Exziton-Exziton Annihilierung, Dr. Cristina Consani für die Zusammenarbeit am MEH-PPV-System, Sebastian Völker für die Synthese des (SQA-SQB)<sub>n</sub>, Dr. Fabian Holzmeier und Philipp Constantinidis für spektroskopischen Untersuchungen, Klaus Renziehausen für die analytischen Betrachtungen und die Zusammenarbeit im Themengebiet "CEP-Kontrolle" und Dr. Dominik Kröner für die anregende Diskussion, die zu der durchgeführten Analyse unterschiedlicher Startbedingungen im Doppelminimumpotential führte.
- Ich bedanke mich für die monetäre Förderung bei der DFG (GRK 1221 und FOR 1809). Hier gilt besonderer Dank dem Sprecher des GRK 1221, Prof. Dr. Bernd Engels für die Aufnahme und den wissenschaftlichen Austausch.

Darüberhinaus bedanke ich mich für die diversen Einladungen zu Sommerfesten, Ski-Seminaren und ähnlichen Veranstaltungen.

Ebenso geht mein Dank an:

- Prof. Dr. Tobias Brixner für die Übernahme in die FOR 1809, für diversen wissenschaftlichen Austausch und die Kooperation im Bereich der Exziton-Exziton Annihilierung.
- Prof. Dr. Christoph Meier für angenehmen Aufenthalt in Toulouse und die gewährten Einblick in wissenschaftlichen Projekte der Université Paul Sabatier.
- Prof. Dr. Christoph Lambert für die interessanten Diskussionen im Rahmen der Kooperation zum Thema der Exziton-Exziton-Annihilierung im  $(\text{SQA-SQB})_n$ .
- Prof. Dr. Graham Worth und Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer für die Einführung in das MCTDH-Programmpaket.

Besonderer Dank gilt Frau Uschi Rüppel für ihr unermüdliches Engagement in Bezug auf jegliche organisatorische Fragestellung und in Bezug auf den Erhalt des harmonischen Miteinanders im Institut für Theoretische Chemie. Ebenso bedanke ich mich bei den gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern des AK Engels für die schöne gemeinsame Zeit.

Schlussendlich danke ich meiner Familie und meinen Freunden.