

Kohärente und dissipative Wellenpaketdynamik
und zeitaufgelöste Spektroskopie:
Von zweiatomigen Molekülen
zu molekularen Aggregaten



Dissertation

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

vorgelegt von

ALEXANDER SCHUBERT

aus Hannover

Würzburg 2012

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:

„Glücklich ist, wer sich in der Forschung zu engagieren gelernt hat, der dabei nicht den Drang verspürt, seine Mitbürger zu schädigen oder Ungerechtigkeiten zu begehen, der vielmehr die Ordnung der unsterblichen, ewig jungen Natur betrachtet, wie sie verfaßt ist. . . .“

– Euripides, Fragm. 910 N, zit. nach [1]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Zeitunabhängige Quantenmechanik	5
2.1.1	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	7
2.1.2	Gebundene und freie Zustände	8
2.1.3	Darstellungsfreie Schreibweise: Dirac-Notation	12
2.2	Zeitabhängige Quantenmechanik	17
2.2.1	Propagatoren im ungestörten System	17
2.2.2	Propagatoren als allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung	19
2.2.3	Das Wechselwirkungsbild	20
3	Numerische Grundlagen	23
3.1	Grid-Rechnungen	23
3.1.1	Das Ortsgrid	24
3.1.2	Das Impulsgrid	24
3.1.3	Das Zeitgrid	28
3.2	Numerische Methoden	30
3.2.1	Split-Operator-Methode	30
3.2.2	Imaginäre Zeitpropagation	32
3.2.3	Propagation in gekoppelten Zuständen	35
3.2.4	Störungstheorie im numerischen Algorithmus	36
4	Dynamik molekularer Systeme	39
4.1	Koordinatentransformation	40
4.1.1	Transformation von Volumenelementen	42
4.1.2	Transformation von Linienelementen	43
4.1.3	Operator der kinetischen Energie in beliebigen Koordinaten	45

4.2	Die zeitunabhängige Kernschrodingergleichung	49
4.2.1	Adiabatische Repräsentation	49
4.2.2	Diabatische Repräsentation	51
4.2.3	Konische Durchschneidungen	55
4.3	Wellenpaketdynamik auf Potentialflächen	57
4.3.1	Das Ehrenfesttheorem	58
4.3.2	Anharmonische Dynamik	61
4.3.3	Fractional Revivals	63
4.3.4	Quantum Beats	67
4.4	Wechselwirkung elektromagnetischer Felder mit Materie	71
5	2D-Spektroskopie	75
5.1	Induzierte Polarisierung und Spektralfunktion	77
5.1.1	α -Konfiguration der Pulse	77
5.1.2	Alternative Pulsgeometrien	89
5.2	Numerische Simulation am Na ₂ -Molekül	93
5.3	Vibrationsaufgelöste 2D-Spektren	97
5.4	Wellenpaketdynamik in 2D-Spektren	104
5.4.1	Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand	104
5.4.2	Wellenpaketdynamik im Grundzustand	113
5.5	Interferenzeffekte	117
5.5.1	Modellsystem	117
5.5.2	Ergebnisse	123
6	Photoinduzierte Dynamik organischer Halbleiter	129
6.1	PBI	134
6.1.1	Vorarbeiten I: Spektrale Eigenschaften	134
6.1.2	Vorarbeiten II: Elektronische Eigenschaften der Zustände	137
6.1.3	Diabatisierung der Zustände	142
6.1.4	Bestimmung der kinetischen Energie	152
6.1.5	Dissipationsmodell	155
6.1.6	Ergebnisse	157
6.2	PTCDA	162
6.2.1	Vorarbeit: Elektronische Struktur im PTCDA-Kristall	162
6.2.2	Bestimmung des Operators der kinetischen Energie	166
6.2.3	Ergebnisse	170

7 Zusammenfassung	173
Summary	179
Abbildungsverzeichnis	185
Literaturverzeichnis	187
Danksagung	201

1 Einleitung

Als *Quantenwelt* wird gemeinhin eine Vielzahl quantenmechanischer Phänomene verstanden, die als charakteristisch für das Verhalten kleinster Teilchen gelten und oft unseren Alltagserfahrungen zu widersprechen scheinen. Zu derartigen Phänomenen zählt auch die Fähigkeit quantenmechanischer Ensemble, mehrere Zustände zur selben Zeit einzunehmen, wodurch – im Fall einer festen zeitlichen Korrelation dieser Zustände, der sogenannten *Kohärenz* – Wellenpakete formiert werden können. Dabei lässt sich nur schwer vorhersagen, bis zu welchen Systemgrößen Quantenphänomene von entscheidender Bedeutung sind[2]. Wie in jüngster Zeit gezeigt werden konnte, spielt die Quantenkohärenz beispielsweise in zahlreichen biologischen Systemen eine essentielle Rolle[3] – so auch im Photosyntheseprozess, der es Pflanzen ermöglicht, die Energie der elektromagnetischen Strahlung der Sonne zu nutzen, um eine chemische Reaktion zu initiieren, bei der energiereiche Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die der Pflanze zum Wachstum sowie zur Energieversorgung dienen. Dieses natürliche Konzept findet seine technische Repräsentation in photovoltaischen Zellen, welche die Umwandlung eines Teils der absorbierten Strahlung in elektrische Energie erlauben. Doch obwohl auf dem Forschungsgebiet der Photovoltaik in den letzten Jahrzehnten rasante Fortschritte erzielt wurden, bleiben insbesondere *organische* Solarzellen *in puncto* Weiterleitungseffizienz der Anregungsenergie hinter ihren biologischen Vorbildern zurück[4]. Dies ist vor allem auf den enorm schnellen und daher wenig verlustbehafteten kohärenten Energietransfer in den biologischen Lichtsammelkomplexen vom Ort der Lichtabsorption zum Reaktionszentrum zurückzuführen, wie am Beispiel des Fenna-Matthews-Olsen-Bakteriochlorophyllkomplexes[5] gezeigt werden konnte[6–8], der in Grünen Schwefelbakterien, *Chlorobium Tepidum*, vorkommt.

Der Nachweis dieses „wellenartigen“[7] Transfers gelang mittels zeitaufgelöster zweidimensionaler elektronischer Fouriertransformationsspektroskopie (kurz *2D-Spektroskopie*). Diese Technik gab nicht nur die am Energietransfer beteiligten elektronischen Zustände preis, sondern ermöglichte auch, ihre wechselseitigen Kopplungen aufzudecken[6]. Die zeitabhängigen Spektren wiesen zudem Merkmale langlebiger Kohärenzen auf[7], deren Lebensdauern durch die Wechselwirkung des elektronischen Systems mit einer einhergehenden atomaren Bewegung begünstigt werden[8]. Die in diesem Feld erworbenen Erkenntnisse

über verlustarme Transferprozesse besitzen das Potential zur Konstruktion effizienterer optoelektronischer Bauteile.

In Solarzellen entspricht dieser Transferprozess der Wanderung der Anregungsenergie, dem *Exziton*, vom Ort seiner Entstehung durch Photoabsorption hin zu einer Grenzschicht, an der negative von positiven Ladungsträgern getrennt werden. Diese Exzitonendiffusion ist für einen Energieverlust sehr anfällig, da photoinduzierte Kernbewegungen zu einem lokalen Einfang des Exzitons führen können – ein sogenannter *Self-Trapping*-Prozess – wodurch die effiziente Weiterleitung der Energie unterbunden wird. Diese Mechanismen sind ursächlich für die schwachen Wirkungsgrade, die insbesondere organische Solarzellen aufweisen, die aufgrund hervorragender optischer Eigenschaften der verwendeten Moleküle sowie ihrer flexiblen Verwendbarkeit und günstigen Herstellung vielversprechende Eigenschaften zur Gestaltung künftiger Solarzellentechnologie aufweisen[9, 10].

Vor diesem Hintergrund setzt sich die vorliegende Arbeit anhand kernwellenfunktions-basierter Ansätze, die es erlauben, die kohärente Wellenpaketpropagationen zeitlich im Raum zu verfolgen, mit zwei Teilgebieten auseinander: Den ersten Schwerpunkt stellen zeitaufgelöste vibronische 2D-Spektren dar. Am einfachen Beispiel isolierter zweiatomiger Systeme wird der grundlegenden Frage nachgegangen, inwiefern derartige komplexwertige Spektren bei hinreichender energetischer Auflösung Aufschluss über die kerndynamischen Prozesse gewähren können, die durch die Photoanregung induziert werden. Den zweiten Schwerpunkt bildet die konkrete Analyse der photoinduzierten *Self-Trapping*-Prozesse in Dimereinheiten organischer Halbleitermaterialien in ihrer Aggregat- beziehungsweise Kristallumgebung. Dabei wird die Wechselwirkung des Systems mit seiner Umgebung unter Berücksichtigung dissipativer Einflüsse beschrieben.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden die Grundlagen zur quantenmechanischen Beschreibung zeitabhängiger Phänomene gelegt. Dabei werden zunächst die wichtigsten physikalischen und mathematischen Begriffe des Formalismus sowie verschiedene Darstellungen der Wellenfunktion eingeführt, bevor anschließend die hier verwendeten Ansätze zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung vorgestellt werden. Sie erlauben es, die Zeitentwicklung eines Systems schrittweise zu simulieren, um daraus ein Bild der stattfindenden Dynamik zu gewinnen. Diese Simulationen erfolgen anhand numerischer Algorithmen in diskretisierten Darstellungen, die in Kapitel 3 behandelt werden.

Kapitel 4 setzt sich mit der analytischen Beschreibung der Moleküldynamik auseinander. Zentrale Annahme der Beschreibung ist die Beschränkung eines Mehrteilchensystems auf wenige effektive Kernfreiheitsgrade. Der Einfluss elektronischer Freiheitsgrade äußert sich entlang der korrespondierenden Koordinaten in Form von gekoppelten Potentialflächen, welche zusammen mit dem Operator der kinetischen Energie die Wellenpaketdynamik

determinieren. Dazu werden charakteristische Fälle harmonischer sowie anharmonischer kohärenter Kernbewegungen beleuchtet.

Diese Bewegungen können durch das Quantenphasenverhältnis beteiligter Vibrationszustände ausgedrückt werden, das bei hinreichender Auflösung eindeutige Signaturen in den komplexwertigen Spektren der zweidimensionalen vibronischen Spektroskopie hinterlässt, die in linearen Spektren nicht auffindbar sind. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 5 untersucht.

Kapitel 6 schließlich befasst sich mit der photoinduzierten Dynamik in organischen Halbleitermaterialien. An zwei perylenbasierten Referenzsystemen, die als vielversprechende Kandidaten für organische Solarzellen gelten[11], werden hier für Aggregate in dissipativer Umgebung und Kristalle ausgehend von quantenchemischen Ergebnissen jene Prozesse simuliert und analysiert, die zum Verlust der Anregungsenergie führen. Das atomistische Bild, das sich dabei ergibt, erlaubt wiederum Rückschlüsse zur möglichen Verhinderung dieser Verlustmechanismen durch ein verbessertes Moleküldesign.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse in deutscher wie auch in englischer Sprache findet sich in Kapitel 7.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zeitunabhängige Quantenmechanik

Physikalische Systeme werden im Rahmen der Quantenmechanik durch komplexe Vektoren im mehrdimensionalen Hilbertraum¹ vollständig beschrieben. Lineare, selbstadjungierte Operatoren, die innerhalb dieses Hilbertraums auf die Zustandsvektoren wirken, repräsentieren physikalisch messbare Größen, auch *Observable* genannt. Mögliche Messergebnisse erhält man in dieser Beschreibung als das diskrete oder kontinuierliche Eigenwertspektrum des zur Observable zugehörigen Operators.

Im Unterschied zur klassischen Mechanik sind über die tatsächlichen Messwerte im Rahmen der Quantenmechanik nur Wahrscheinlichkeitsaussagen möglich. Dabei ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Eigenwerts aus dem Zustandsvektor des Systems zum Zeitpunkt der Messung². Jedem Eigenwert ist damit genau ein Eigenvektor als Zustandsvektor zugeordnet. Weisen mehrere Zustandsvektoren denselben Eigenwert bezüglich einer Observable auf, so spricht man von *Entartung*.

Befindet sich das System zum Zeitpunkt der Messung in einem Eigenzustand, so erhält man als Messergebnis den zugehörigen Eigenwert (mit einer Wahrscheinlichkeit von 1). Im Allgemeinen setzt sich der Systemzustandsvektor jedoch aus einer *Linearkombination*, auch *Superposition*, mehrerer Eigenzustände zu unterschiedlichen Anteilen zusammen. Dann ist der *quantenmechanische Erwartungswert* eines Operators definiert als die Summe seiner Eigenwerte gewichtet mit der jeweiligen Besetzung, *Population*, des zugehörigen Eigenzustands.

¹Zur mathematischen Definition des Hilbertraums und linearer Operatoren siehe z. B. Hildebrandt[12], Kap. 4.8, sowie Forster[13], §12.

²Diese Interpretation ist nach Max Born als *Bornsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation*[14] bekannt und stellt einen der Stützpfeiler des verbreitetsten Konzepts der Quantenmechanik, der sogenannten *Kopenhagener Interpretation*, dar. Weitere Anschauungen sind jedoch ebenfalls mit dem quantenmechanischen Formalismus verträglich[15–18]. Für konzeptionelle Auseinandersetzungen verschiedener Theorien siehe Referenzen [19–21].

Die Bestimmungsgleichung für die Systemzustände ist die zeitabhängige Schrödingergleichung, kurz TDSE³. Diese partielle Differentialgleichung determiniert die Zeitentwicklung des Systems und stellt somit die Bewegungsgleichung der Quantenmechanik dar. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass sich im Unterschied zur klassischen Mechanik mit den Newtonschen Bewegungsgleichungen im Rahmen dieser Beschreibung nicht einzelne Messgrößen wie Ort oder Impuls eines Teilchens zeitlich entwickeln, sondern der experimentell nicht unmittelbar zugängliche Zustandsvektor. In der *Ortsdarstellung*⁴ nimmt die nicht-relativistische Schrödingergleichung folgende Gestalt an:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{x}, t), \quad (2.1)$$

wobei $i = \sqrt{-1}$ und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum meint. Die Lösung der Schrödingergleichung im Ortsraum, $\Psi(\vec{x}, t)$, wird auch als *Wellenfunktion* bezeichnet. Sie ist die Projektion des Zustandsvektors in den Ortsraum. Die Projektion geschieht ohne Informationsverlust, wodurch alle obigen Aussagen über die Zustandsvektoren analog für die Wellenfunktion gelten. Ein Zusammenhang zwischen den beiden Größen wird in Abschnitt 2.1.3, Gleichung (2.39), hergestellt.

Der Operator \hat{H} ist der *Hamiltonoperator*, dessen Eigenwertgleichung auf die Systemenergie führt, wie wir im Abschnitt 2.1.1 sehen werden. Der Hamiltonoperator bestimmt somit die Zeitentwicklung des Systems und setzt sich additiv aus einem kinetischen Anteil, \hat{T} , und einem potentiellen Anteil, \hat{V} , zusammen.

$$\hat{H} = \hat{T}(\hat{\vec{p}}) + \hat{V}(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}}, t) \quad (2.2)$$

Der Operator der kinetischen Energie gehorcht der klassischen Form und kann für jedes Teilchen separat aus dessen Masse m und Impuls p bestimmt werden:

$$\hat{T} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} \quad \text{mit} \quad \hat{\vec{p}} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)^T, \quad (2.3)$$

wobei $\hat{\vec{p}}$ der quantenmechanische Impulsoperator ist. In dreidimensionaler Ortsraumdarstellung ist jede Komponente durch die Ableitung nach der jeweiligen Raumrichtung bestimmt. Seine Eigenwerte, $\hbar\vec{k}$, werden als *Wellenvektoren* bezeichnet und geben die Ausbreitungsrichtung und -geschwindigkeit ebener Wellen an. Aufgrund der linearen Beziehung werden die Begriffe *Impuls* und *Wellenvektor* synonym verwendet.

³für engl. *Time-Dependent Schrödinger Equation*.

⁴Alternative Darstellungen werden in Abschnitt 2.1.2 und Abschnitt 2.1.3 vorgestellt. Die Wahl der Darstellung hat keinen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Lösung.

Der Potentialterm \hat{V} wird in den hier vorgestellten Modellen keine Impulsabhängigkeit aufweisen. Er kann neben Anteilen, die von der zeitunabhängigen Coulombwechselwirkung geladener Systemteilchen untereinander herrühren, auch weitere Wechselwirkungen sowie zeitabhängige Terme enthalten. In dieser Arbeit wird es sich dabei in erster Linie um die oszillierenden elektrischen Felder eines Laserpulses handeln, die mit dem ansonsten abgeschlossenen System in Wechselwirkung treten. Sind diese Wechselwirkungen mit der Umgebung schwach im Vergleich zu den Coulombtermen, so kann die Wechselwirkung als leichte zeitabhängige Störung eines zeitunabhängigen Systems betrachtet werden.

Daher werfen wir in den folgenden Abschnitten zunächst einen Blick auf den sogenannten *zeitunabhängigen* Fall, bevor wir uns dem dynamischen Verhalten der Wellenfunktion in zeitlich veränderlichen Systemen zuwenden.

2.1.1 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Ist der Hamiltonoperator, der das betrachtete System beschreibt, explizit zeitunabhängig, ergibt sich die Eigenwertgleichung:

$$\hat{H}(x) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (2.4)$$

Die zu den Energieeigenwerten E_n zugehörigen Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ sind bis auf einen globalen Faktor, auf den wir im folgenden Abschnitt zu sprechen kommen, eindeutig definiert und spannen bei geeigneter Normierung eine ebenfalls zeitunabhängige Basis auf, in die sich die zeitabhängige Gesamtwellenfunktion $\Psi(x, t)$ (allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung) entwickeln lässt:

$$\Psi(x, t) = \sum_n \psi_n(x) \phi_n(t) \quad (2.5)$$

Zur besseren Übersicht beschränken wir uns in der folgenden Betrachtung auf ein Teilchen der Masse m in einer Dimension. Die Beschreibung erfolgt in höherdimensionalen Systemen mehrerer Teilchen analog. Befindet sich das System vollständig in einem Eigenzustand zu $\hat{H}(x)$, kann die Wellenfunktion durch einen Produktansatz beschrieben werden: $\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) \phi_n(t)$. In diesem Fall kann die zeitabhängige Schrödingergleichung nach den Variablen x und t separiert werden:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_n(x, t) + \hat{V}(x) \Psi_n(x, t) \\ \implies i\hbar \frac{1}{\phi_n(t)} \frac{d}{dt} \phi_n(t) &= \frac{1}{\psi_n(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \right) \psi_n(x) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die Gleichung (2.6) kann nur dann für beliebige Werte von x und t erfüllt sein, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten, in diesem Fall \tilde{E}_n , sind. Wir erhalten zwei voneinander unabhängige Bestimmungsgleichungen für $\phi_n(t)$ und $\psi_n(x)$. Nach Umformung ergibt sich:

$$\tilde{E}_n \phi_n(t) = i\hbar \frac{d}{dt} \phi_n(t) \quad (2.7)$$

$$\tilde{E}_n \psi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) + \hat{V}(x) \psi_n(x) \quad (2.8)$$

Gleichung (2.7) kann durch Integration leicht gelöst werden:

$$\phi_n(t) = \phi_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} \tilde{E}_n t} \quad (2.9)$$

Wir werden Gleichung (2.7) im Abschnitt 2.2.1 bei der Bestimmung der Zeitentwicklungsoperatoren wieder aufgreifen. Die Gleichung (2.8) ist identisch zur Gleichung (2.4) und als *stationäre* oder *zeitunabhängige Schrödingergleichung*, kurz TISE⁵, bekannt. Daraus ergibt sich die Identität der in der Separation eingeführten Konstanten \tilde{E}_n mit dem Energieeigenwert E_n der Basisfunktion $\psi_n(x)$. Die Interpretation dieses Eigenwerts als Zustandsenergie ergibt sich aus einem Analogieschluss zur klassischen Hamiltonmechanik⁶. Es ist wichtig zu betonen, dass die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ neben $\phi_n(t)$ nur einen Bestandteil gemäß dem Separationsansatz zur Gesamtwellenfunktion $\Psi_n(x, t)$ darstellen. Auch wenn das System in einem Eigenzustand vorliegt, findet eine zeitliche Entwicklung – wie durch Gleichung (2.7) beschrieben – statt.

Abschließend sei noch erwähnt, dass es auch umgekehrt möglich ist, durch semi-klassische Näherungen⁷ von der zeitunabhängigen auf die zeitabhängige Schrödingergleichung zu schließen. Näheres hierzu findet sich bei Briggs und Rost[24].

2.1.2 Gebundene und freie Zustände

Eine kleine Umformung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (2.8) zeigt, dass das Vorzeichen der Krümmung einer eindimensionalen Wellenfunktion $\psi(x)$ durch die Differenz ihrer Energie und dem Operator der potentiellen Energie bestimmt ist:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (\hat{V}(x) - E) \psi(x) \quad (2.10)$$

Damit lassen sich drei Fälle unterscheiden:

⁵für engl. *Time-Independent Schrödinger Equation*.

⁶Zu finden in den üblichen Lehrbüchern, z. B. von Wolfgang Nolting [22], Kapitel 2.2. Zum Zusammenhang zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik siehe z. B. Feynman und Hibbs[23], Kapitel 3-1.

⁷Dazu gehören vor allem die Verwendung klassischer Felder sowie die Anwendung der Störungstheorie.

a) Gebundene Zustände liegen vor, wenn der Bereich, in dem die Zustandsenergie das Potential übersteigt, in beide Richtungen begrenzt ist. Dann nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, $|\psi(x)|^2$, außerhalb dieses Bereichs stetig ab und geht gegen 0. Die Wellenfunktion ist *lokalisiert*. In diesem Fall besitzt das Integral des Betragsquadrats der (zeitabhängigen) Gesamtwellenfunktion $|\Psi(x, t)|^2$ über den gesamten Ortsraum einen definierten Grenzwert. Im Sinne der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion lässt sich damit folgende Normierungsbedingung aufstellen:

$$\delta_{E, E'} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_E^*(x, t) \Psi_{E'}(x, t) dx \quad (2.11)$$

mit dem Kronecker-Delta $\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq j \\ 1 & \text{für } i = j \end{cases}$

Diese Normierung führt dazu, dass nur diskrete Energieeigenwerte für $E = E_n$ erlaubt sind, deren zugehörige, zueinander orthonormalen Lösungen $\psi_n(x)$ von Gleichung (2.8) ebenfalls quantisiert sind, wie Abbildung 2.1 illustriert. Da sich die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung als Linearkombination all dieser speziellen Lösungen schreiben lässt, gilt für gebundene Zustände:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (2.12)$$

Diese Reihenentwicklung ist auch als *Spektraldarstellung* bekannt. Befindet sich das System vollständig in einem Eigenzustand $\psi_m(x)$, so wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Gesamtwellenfunktion zeitunabhängig, wie sich leicht zeigen lässt:

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \left(c_m^* \psi_m^*(x) e^{\frac{i}{\hbar} E_m t} \right) \left(c_m \psi_m(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \right) \\ &= |c_m|^2 |\psi_m(x)|^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

mit der Normierung $\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, t)|^2 = 1$ und normierten Zuständen $\psi_m(x)$ folgt:

$$|c_m|^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad |\Psi(x, t)|^2 = |\psi_m(x)|^2 \quad (2.14)$$

Erst die kohärente Überlagerung mehrerer spezieller Lösungen $\psi_m(x)$ ermöglicht eine Dynamik innerhalb des betrachteten Systems. Diese zeitlichen Bewegungen eines ungestörten Systems werden in Kapitel 4.3 genauer betrachtet. Sie führen zu sogenannten *Quantum Beats* (Abschnitt 4.3.4) und Revival-Effekten (Abschnitt 4.3.2).

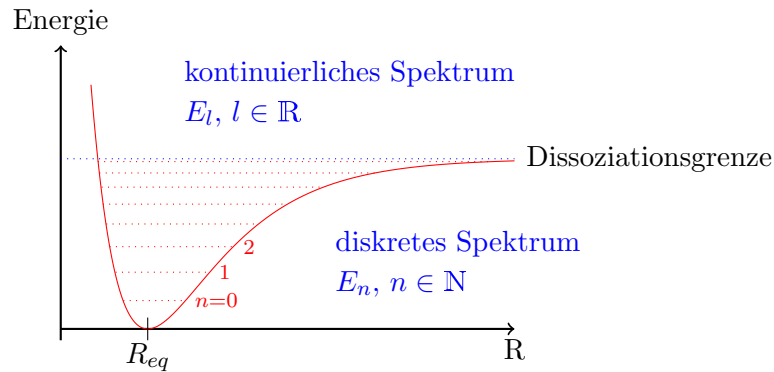


Abbildung 2.1: Beispiel für gebundene und freie Zustände. Der Verlauf der elektronischen potentiellen Energie eines zweiatomigen Moleküls kann in Abhängigkeit vom Kernabstand R näherungsweise durch ein Morse-Potential beschrieben werden. Unterhalb der Dissoziationsgrenze liegen gebundene Zustände vor. Hier ist das Eigenwertspektrum des Hamiltonoperators quantisiert. Oberhalb befinden sich freie Zustände, die ein kontinuierliches Eigenwertspektrum aufweisen.

b) Nicht-normierbare Lösungen liegen vor, wenn $E < V(x) \forall x$. Ist die Gesamtenergie der Wellenfunktion unterhalb des niedrigsten Wertes des Potentials, besitzt die linke Seite in Gleichung (2.10) dasselbe Vorzeichen wie die Wellenfunktion selbst. Die Krümmung der Wellenfunktion weist also an jeder Stelle von der x -Achse weg und ist folglich nicht normierbar. Die Lösung ist im Sinne der Wahrscheinlichkeitsinterpretation daher unphysikalisch. Stabile Zustände sind nur realisierbar, wenn ihre Energie mindestens stellenweise den Wert des Potentials übersteigt.

c) Freie Zustände liegen dann vor, wenn die Wellenfunktion eine Energie aufweist, die über der des höchsten gebundenen Zustands liegt. Nehmen wir zur einfacheren Berechnung ein potentialfreies System an. Dann lassen sich die Eigenfunktionen zum Operator der kinetischen Energie in Gleichung (2.8) als ebene Welle mit der Wellenzahl k schreiben:

$$\psi(x) = e^{\pm i k x} \tag{2.15}$$

Da auch diese Exponentialfunktionen Lösungen der Schrödingergleichung darstellen, aber nicht im Sinne der Wahrscheinlichkeitsinterpretation normierbar sind, werden die zugehörigen Zustandsvektoren als *uneigentliche Dirac-Vektoren* bezeichnet. Ihre Normierung erfolgt in der sogenannten *Kontinuumsnormierung* mit Hilfe der Dirac-Distribution über die Wellenzahl:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik'x} e^{ikx} dx = 2\pi \delta(k - k'), \quad (2.16)$$

wobei die Dirac-Distribution $\delta(\xi)$ die folgende Eigenschaft im Zusammenhang mit Funktionen $f(\xi)$ besitzt:

$$\int f(\xi) \delta(\xi - a) d\xi = f(a) \quad (2.17)$$

Mit den kontinuierlichen Energieeigenwerten aus der Schrödingergleichung $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ergibt sich damit für die Zeitabhängigkeit der Eigenfunktionen:

$$\Psi_k(x, t) = e^{ikx} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} = e^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t\right)} \quad (2.18)$$

Diese Lösung gilt für alle Werte von k , wodurch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum für E_k aufgespannt wird. Dadurch ist eine einfache Summenbildung über die Eigenfunktionen zur Bestimmung der allgemeinen Lösung der Schrödingergleichung nicht möglich, stattdessen wird der Kontinuität durch Bildung des Integrals mit den in k kontinuierlichen Koeffizienten $\tilde{\psi}(k)$ Rechnung getragen. Die allgemeine Lösung lässt sich damit folgendermaßen formulieren:

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(k) e^{ikx} e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m} t} dk \quad (2.19)$$

Betrachten wir die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$, folgt:

$$\Psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(k) e^{ikx} dk \quad (2.20)$$

Multiplizieren wir beide Seiten mit $\exp(-ik'x)$ und integrieren über x , erhalten wir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ik'x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(k) \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} e^{-ik'x} dx dk \quad (2.21)$$

und mit Gleichung (2.16) können die Koeffizienten $\tilde{\psi}(k)$ der Wellenfunktion im k -Raum bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ik'x} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(k) 2\pi \delta(k - k') dk \\ &= \tilde{\psi}(k') \end{aligned} \quad (2.22)$$

Da der Wellenvektor k den Impulsen der ebenen Wellen aus Gleichung (2.15) entsprechen, spricht man bei $\tilde{\psi}(k)$ auch von der *Wellenfunktion im Impulsraum*. Zur leichteren Schreibweise ersetzen wir im Folgenden k' durch k :

$$\tilde{\psi}(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx \quad (2.23)$$

Unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit folgt der Zusammenhang zwischen $\Psi(x, t)$ und $\tilde{\Psi}(k, t)$:

$$\tilde{\Psi}(k, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{-ikx} dx \quad (2.24)$$

Damit sehen wir, dass die Wellenfunktion in der Impulsraumdarstellung durch eine Fouriertransformation aus der Ortsraumwellenfunktion bestimmt werden kann. Umgekehrt gilt natürlich auch, dass die inverse Fouriertransformation die Ortsraumwellenfunktion in den Impulsraum überführt:

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(k, t) e^{ikx} dx \quad (2.25)$$

Grundlage war die Bestimmung der ebenen Wellen als Eigenfunktionen des Impulsoperators. Wir werden in Abschnitt 3.2.1 eine Methode besprechen, in der der Potentialterm und der Term der kinetischen Energie schrittweise unabhängig voneinander zur zeitlichen Entwicklung des Systems beitragen und die eine Entwicklung in Impulseeigenzustände rechtfertigt.

Viele Aussagen, die sich aus der quantenmechanischen Betrachtung gewinnen lassen, sind jedoch unabhängig von der Wahl der Darstellung. Aus diesem Grund werfen wir im kommenden Abschnitt einen Blick auf die sogenannte darstellungsfreie Schreibweise, die Zustände in quantenmechanischen Systemen auf abstrakte Weise beschreibt. Die Anschaulichkeit der Zustände wird erst durch Projektion in eine Basis, zum Beispiel den Ortsraum, wieder hergestellt.

2.1.3 Darstellungsfreie Schreibweise: Dirac-Notation

Die in den vorigen Abschnitten verwendeten Darstellungen eines quantenmechanischen Systems in Orts- und Impulsraum sind äquivalent. Welche Darstellung sich als vorteilhaft erweist, liegt in erster Linie an der Fragestellung, unter der das System betrachtet wird, beziehungsweise an der Form des Systemhamiltonoperators. In dieser Arbeit stehen räumliche Kernbewegungen im Vordergrund, weshalb hier die Wellenfunktionen zumeist als $\Psi(\vec{x})$ dargestellt werden.

Orts- und Impulsraumdarstellungen sind jedoch nur zwei Spezialfälle eines allgemeineren, *darstellungsfreien* Formalismus: der sogenannten *Bra-Ket-Notation*, die 1930 von Paul Dirac eingeführt wurde und daher auch den Namen *Dirac-Schreibweise* trägt[25].

Ihre Grundlage sind zum einen die Darstellung quantenmechanischer Zustände als Vektoren im Hilbertraum und zum anderen die Repräsentation messbarer Größen, *Observable*, durch selbstadjungierte Operatoren[12, 13, 26].

Der Zustandsvektor ist ein Element eines Hilbertraumes \mathcal{H} und repräsentiert einen Spaltenvektor. In der Dirac-Schreibweise wird er durch $|\psi\rangle$ dargestellt und als *Ket-Vektor* bezeichnet. Durch eine Linearform $\langle\phi|$ wird jedem $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ eine komplexe Zahl z zugeordnet.

Es gilt:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}, \quad |\psi\rangle^\dagger = (|\psi\rangle)^{\star\top} = (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*) =: \langle\psi| \quad (2.26)$$

$$\langle\phi|\psi\rangle := \int \phi^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}) d^3x = z, \quad z \in \mathbb{C} \quad (2.27)$$

$$\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^* = z^*, \quad (2.28)$$

wobei der *Bra-Vektor*, $\langle\phi|$, ein Element des zu \mathcal{H} dualen Raumes \mathcal{H}^* ist. Formal bildet der Bra-Vektor (Zeilenvektor) einen Ket-Vektor (Spaltenvektor) in den skalaren Raum der komplexen Zahlen, \mathbb{C} , ab und definiert damit ein Skalarprodukt. In die Ortsraumdarstellung projiziert bildet der Bra-Vektor eine Funktion linear auf eine komplexe Zahl ab und fungiert damit als Funktional.

Mit diesen Eigenschaften lautet dann die Orthonormierungsbedingung zweier Basisvektoren, ϕ_n und ϕ_m

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm} \quad \text{oder kurz} \quad \langle n|m\rangle = \delta_{nm}. \quad (2.29)$$

Für den Erwartungswert eines Operators \hat{A} lässt sich verkürzt schreiben:

$$\langle\hat{A}\rangle := \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \int \psi^*(\vec{x}) \hat{A} \psi(\vec{x}) d^3x \quad (2.30)$$

Ist \hat{A} selbstadjungiert, gilt:

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\psi\rangle \quad (2.31)$$

Die Entwicklung eines Zustands, ψ , in eine diskrete, vollständige Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ kann mithilfe der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1} \quad (2.32)$$

wie folgt durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n \underbrace{|n\rangle}_{\text{Vektor}} \underbrace{\langle n|\psi\rangle}_{\text{Skalar}} \\ &= \sum_n \langle n|\psi\rangle |n\rangle \\ &= \sum_n c_n |n\rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

Dabei gibt der Entwicklungskoeffizient, $c_n = \langle n|\psi\rangle$, die Komponente des Vektors $|\psi\rangle$ in Richtung des Vektors $|n\rangle$ an. Das Betragsquadrat des Koeffizienten ist in einem Orthonormalsystem ein Maß für die Besetzung des n -ten Zustands. Ist die Basis vollständig und sind die Basisvektoren normiert, müssen sich die Koeffizientenquadrate gerade zu 1 aufaddieren:

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi | \psi \rangle &= \left(\sum_m c_m^* \langle m | \right) \left(\sum_n c_n |n\rangle \right) \\ &= \sum_{n,m} c_m^* c_n \underbrace{\langle m | n \rangle}_{\delta_{nm}} \\ &= \sum_n c_n^* c_n \underbrace{\langle n | n \rangle}_{=1} \\ &= \sum_n |c_n|^2 \end{aligned} \quad (2.34)$$

Diese Entwicklung (*Projektion*) in eine vollständige Orthonormalbasis gilt nur, wenn die Basisvektoren $|n\rangle$ abzählbar sind. Dies ist der Fall, wenn die Basis durch die Eigenvektoren eines Operators mit diskretem Eigenwertspektrum aufgespannt wird. Bei kontinuierlichem Eigenwertspektrum liegt auch eine kontinuierliche Basis vor, wie im Falle des Orts- und Impulsoperators. Bei der Projektion in eine kontinuierliche Basis geht die Summe in Gleichung (2.32) in ein Integral über. Zur Darstellung eines Vektors im Ortsraum dient die Vollständigkeitsrelation:

$$\int d^3x |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}| = \mathbb{1} \quad (2.35)$$

Spektraldarstellung

Eine wichtige Basis, die in Abschnitt 2.1.2 bereits eingeführt wurde, ist die Basis der Energieeigenfunktionen. In gebundenen Systemen ergeben die diskreten Energieeigenwerte E_n ein *diskretes Energiespektrum*, deren orthonormierte Eigenfunktionen eine Basis $\{\psi_n(x)\}$ aufspannen.

Wird diese Basis in Gleichung (2.33) verwendet, geben die Koeffizienten-Quadrate die Population des n -ten Energieniveaus an. Aufgrund der unitären Zeitentwicklung in Gleichung (2.12) bleibt diese Besetzung erhalten, solange keine äußere Störung vorliegt.

Orts- und Impulsvektoren im Hilbertraum

Mithilfe der Dirac-Schreibweise ist es nun möglich, obige Darstellungswechsel zwischen Orts- und Impulsraum kompakter zu formulieren. In beiden Räumen liegen die Eigenwerte im Allgemeinen kontinuierlich in \mathbb{R}^3 , weshalb im Folgenden die kontinuierliche Vollständigkeitsrelation (2.35) genutzt wird. Für die Eigenvektoren der Operatoren gelte:

$$\begin{aligned} |\vec{x}\rangle &: \text{Ortseigenvektor zum Eigenwert } \vec{x} \\ |\vec{p}\rangle &: \text{Impulseigenvektor zum Eigenwert } \vec{p} \\ \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle &= e^{+\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} : \text{Impulseigenfunktion im Ortsraum} \\ \langle \vec{p} | \vec{x} \rangle &= (2\pi)^{-3} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} : \text{Ortseigenfunktion im Impulsraum} \end{aligned}$$

Dann gilt für einen beliebigen Zustandsvektor $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \int d^3x |\vec{x}\rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle = \int d^3x \psi(\vec{x}) |\vec{x}\rangle \quad (2.36)$$

$$|\psi\rangle = \int d^3p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle = \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}) |\vec{p}\rangle \quad (2.37)$$

und damit:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{p}) &= \langle \vec{p} | \psi \rangle \\ &= \int d^3x \langle \vec{p} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle \\ &= (2\pi)^{-3} \int d^3x e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \psi(\vec{x}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

und analog:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}) &= \langle \vec{x} | \psi \rangle \\ &= \int d^3p \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle \\ &= \int d^3p e^{\frac{i}{\hbar} \vec{x} \cdot \vec{p}} \tilde{\psi}(\vec{p}) \end{aligned} \quad (2.39)$$

Damit wurde gezeigt, dass $\psi(\vec{x})$ als Projektion des abstrakten Zustandvektors $|\psi\rangle$ in den Ortsraum durch den Projektor $\int d^3x |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|$ aufgefasst werden kann. Analog ist $\tilde{\psi}(\vec{p})$ die Projektion des selben Zustands in den Impulsraum. Die Fouriertransformation stellt nach dieser Betrachtung einen Projektor vom Orts- in den Impulsraum dar.

2.2 Zeitabhängige Quantenmechanik

Zur Behandlung von Fragestellungen, welche die zeitliche Entwicklung eines Systems betreffen, gilt es, die zeitabhängige Schrödingergleichung zu lösen. Dazu ist es nicht nötig, wie in Abschnitt 2.1.1 eine Separation zwischen zeitabhängigem und zeitunabhängigem Anteil durchzuführen. Die ortsabhängige Gesamtwellenfunktion lässt sich auch als ein zeitabhängiges *Wellenpaket*⁸ betrachten. Damit befinden wir uns im sogenannten *Schrödingerbild* zeitabhängiger Zustände[27–30]. Nicht *explizit* zeitabhängige Operatoren⁹ bleiben hingegen zeitlich konstant.

Die Zeitentwicklung des Systems lässt sich im hier verwendeten propagatorbasierten Ansatz (Abschnitte 2.2.1 und 2.2.2) verfolgen, ohne zuvor die stationären Eigenfunktionen und ihre Besetzungen bestimmt zu haben – zur Veranschaulichung der Funktionsweise ist die Betrachtung in der Spektraldarstellung dennoch hilfreich.

Einen Alternativen Zugang zur Berechnung dynamischen Verhaltens stellt das *Heisenbergbild* dar[31–33]. Hier werden die Zustände als zeitunabhängig definiert, während sich die Dynamik im Zeitverhalten der Operatoren widerspiegelt. Sie genügen der *Heisenbergschen Bewegungsgleichung*. Beide Bilder sind bezüglich ihrer Aussagen über Erwartungswerte äquivalent, unterscheiden sich aber je nach Fragestellung in der Praktikabilität ihrer Anwendung.

Die hier vorgestellten Prozesse werden vollständig im Schrödingerbild beschrieben. Zur Herleitung der verwendeten störungstheoretischen Algorithmen (Abschnitte 2.2.3 und 3.2.4) erweist sich jedoch ein Übergang in eine kombinierte Darstellung obiger Bilder, das *Wechselwirkungs-* oder *Diracbild*[34], als sehr vorteilhaft.

2.2.1 Propagatoren im ungestörten System

Aus Gründen der Übersichtlichkeit beginnen wir die Betrachtung der Zeitentwicklung in der Quantenmechanik mit dem sogenannten *zeitunabhängigen Fall*. Er wird beschrieben durch den zeitlich konstanten Hamiltonoperator \hat{H} . Die zeitabhängige, nicht-relativistische Schrödingergleichung kann in einer Dimension wie folgt aufgestellt werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (2.40)$$

Die allgemeine Lösung lässt sich als Anfangswertproblem formulieren:

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \cdot (t-t_0)} \Psi(x, t_0) \quad (2.41)$$

⁸Zur Erzeugung und Dynamik von Wellenpaketen siehe Abschnitt 4.3.

⁹Explizit zeitabhängig ist beispielsweise das oszillierende elektrische Feld elektromagnetischer Strahlung.

Ist die Wellenfunktion des Systems also zu einem Zeitpunkt t_0 bekannt¹⁰, lässt sich daraus durch Anwenden der Exponentialfunktion die Wellenfunktion zu einem späteren Zeitpunkt entwickeln. Der Term $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\cdot(t-t_0)}$ trägt daher auch den Namen *Zeitentwicklungsoperator* oder *Propagator*. Wir schreiben kurz:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\cdot(t-t_0)} \quad (2.42)$$

Sind die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ bekannt, so kann der Propagator in die vollständige Orthonormalbasis der Eigenzustände $\{\psi_n\}$ entwickelt werden. In Matrixschreibweise gilt für den Propagator unter Ausnutzen der Vollständigkeitsrelation (2.32) und der Reihendarstellung der Exponentialfunktion:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbb{1}\hat{H}\mathbb{1}(t-t_0)} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}\sum_{n,m}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\hat{H}|\psi_m\rangle\langle\psi_m|(t-t_0)} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}\sum_{n,m}|\psi_n\rangle E_m \overbrace{\langle\psi_n|\psi_m\rangle}^{\delta_{nm}}\langle\psi_m|(t-t_0)} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}\sum_n|\psi_n\rangle E_n \langle\psi_n|(t-t_0)} \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} &= \underbrace{\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|}_{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \sum_n |\psi_n\rangle E_n \langle\psi_n| (t-t_0) \\ &\quad - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{n,m} |\psi_n\rangle E_n \underbrace{\langle\psi_n|\psi_m\rangle}_{\delta_{nm}} E_m \langle\psi_m| (t-t_0)^2 + \dots \\ &= \sum_n |\psi_n\rangle \left(1 - \frac{i E_n}{\hbar} (t-t_0) - \frac{E_n^2}{2\hbar^2} (t-t_0)^2 + \dots \right) \langle\psi_n| \\ &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)} |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \end{aligned} \quad (2.44)$$

In dieser Basis ist der Propagator diagonal und die Zeitentwicklung kann durch Projektion des Zustandsvektors in die Basis der Energieeigenfunktionen leicht durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) |\Psi, t_0\rangle &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)} |\psi_n\rangle \underbrace{\langle\psi_n|\Psi, t_0\rangle}_{c_n(t_0)} \\ &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)} c_n(t_0) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (2.45)$$

¹⁰Als Startbedingung lässt sich in den hier behandelten Fällen meist der Grundzustand annehmen. Die Grundzustandsberechnung erfolgt zum Beispiel mittels Imaginärer Zeitpropagation, siehe Abschnitt 3.2.2.

Damit ist die zeitabhängige Schrödingergleichung vollständig gelöst. Die Schwierigkeiten bestehen darin, dass im Allgemeinen die Eigenfunktionen zu \hat{H} nicht bekannt sind und die Integration für zeitabhängige Hamiltonoperatoren nicht trivial ist.

2.2.2 Propagatoren als allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

Ist der Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ explizit zeitabhängig, reicht es in Gleichung (2.42) nicht aus, im Propagator den Hamiltonoperator mit dem Zeitintervall $[t_0, t]$ zu multiplizieren[35]. Ein einfacher Ansatz, die Zeitabhängigkeit in diesem Intervall zu berücksichtigen, ist der folgende:

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'} \Psi(x, t_0) \quad (2.46)$$

Dass diese Lösung allerdings nicht ausreichend ist[36], zeigt eine Taylorentwicklung des Propagators:

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) = & \Psi(x, t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \Psi(x, t_0) \\ & - \frac{1}{2\hbar^2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \hat{H}(t') \hat{H}(t'') dt' dt'' \Psi(x, t_0) + \dots \end{aligned} \quad (2.47)$$

unabhängig von der zeitlichen Reihenfolge der durch $\hat{H}(t)$ beschriebenen Ereignisse wird in Gleichung (2.47) stets $\hat{H}(t'')$ vor $\hat{H}(t')$ angewandt. Auch für den Fall, dass $t' > t''$. In der zeitabhängigen Schrödingergleichung (2.1) hingegen wechselwirken die einzelnen Terme von $\hat{H}(t)$ in zeitlicher Reihenfolge. Formal lässt sich dem durch die Einführung eines *Zeitordnungsoperators* \hat{T} gerecht werden[35]:

$$\Psi(x, t) = \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'} \Psi(x, t_0) \quad (2.48)$$

Die Zeitordnung lässt sich auch auf einem anderen Weg wieder herstellen, der zur numerischen Auswertung der auftretenden Prozesse eher geeignet ist, wie im folgenden Abschnitt dargelegt wird. Dazu ist ein Übergang in das sogenannte Wechselwirkungsbild sinnvoll, in dem ein (exakter) Rekursionsausdruck hergeleitet wird, der auch im Rahmen der *Störungstheorie* interpretiert werden kann. Diese Interpretation wird in Abschnitt 3.2.4 wieder aufgegriffen, wenn es darum geht, den Wechselwirkungsprozess numerisch zu erfassen.

2.2.3 Das Wechselwirkungsbild

Das *Wechselwirkungsbild*, auch *Diracbild* genannt, basiert sowohl auf zeitabhängigen Wellenfunktionen als auch auf zeitabhängigen Operatoren. Damit kombiniert es das Schrödingerbild und das Heisenbergbild miteinander. Diese scheinbare Komplexität bringt, wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird, insbesondere bei der Wechselwirkung von elektrischen Feldern mit Materie einige Vorteile mit sich. Ausgangspunkt für die Betrachtung ist die zeitabhängige Schrödingergleichung (2.1) im Schrödingerbild, wobei sich der Systemhamiltonoperator $\hat{H}(t)$ in einen zeitunabhängigen Part \hat{H}_0 und einen zeitabhängigen Störterm $\hat{W}(t)$ zerlegen lässt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi, t\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{W}(t)) |\Psi, t\rangle \quad (2.49)$$

Mithilfe der Ableitung der Funktion $e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi, t\rangle$ wird der Übergang in das Wechselwirkungsbild – gekennzeichnet durch den Index I ¹¹ – vollzogen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi, t\rangle \right) = -\hat{H}_0 \left(e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi, t\rangle \right) + i\hbar e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} |\Psi, t\rangle}_{\text{TDSE}} \quad (2.50)$$

$$= -\hat{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi, t\rangle + e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} (\hat{H}_0 + \hat{W}(t)) |\Psi, t\rangle \quad (2.51)$$

Durch Einfügen der Einheitsmatrix erhalten wir:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\left(e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi, t\rangle \right)}_{|\Psi_I, t\rangle} = \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{W}(t)}_{\hat{W}_I(t)} \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}}_{\mathbb{1}} \underbrace{|\Psi, t\rangle}_{|\Psi_I, t\rangle} \quad (2.52)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_I, t\rangle = \hat{W}_I(t) |\Psi_I, t\rangle \quad (2.53)$$

Diese Bewegungsgleichung des Wechselwirkungsbilds kann durch Integration auf eine Rekursionsgleichung gebracht werden. Diese lässt sich iterativ lösen, indem im ersten Schritt die Wellenfunktion im Integral als die zum Zeitpunkt t_0 bekannte angenommen wird und der daraus resultierende Ausdruck wiederum im nächsten Schritt im Integral eingesetzt wird. Man erhält damit eine Reihe, deren Glieder sich in der Anzahl der Wechselwirkungsprozesse,

¹¹für engl. *Interaction picture*.

über die jeweils zeitlich zu integrieren ist, unterscheiden. Die Zeitordnung ergibt sich in diesem Fall aus den Grenzen der verschachtelten Integralausdrücke.

$$\int_{t_0}^t dt' \frac{\partial}{\partial t'} |\Psi_I, t'\rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') |\Psi_I, t'\rangle \quad (2.54)$$

$$|\Psi_I, t\rangle - |\Psi_I, t_0\rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') |\Psi_I, t'\rangle \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} |\Psi_I, t\rangle &= |\Psi_I, t_0\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') |\Psi_I, t_0\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{W}_I(t') \hat{W}_I(t'') |\Psi_I, t_0\rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.56)$$

Diese Gleichung stellt die Grundlage des numerischen Algorithmus dar, mit dem die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse simuliert worden sind. Der Algorithmus wird in Abschnitt 3.2.4 ausgehend von Gleichung (2.55) unter Verwendung der Obersummenapproximation zur Lösung des Integrals hergeleitet.

3 Numerische Grundlagen

3.1 Grid-Rechnungen

Viele Fragestellungen der zeitabhängigen Quantenmechanik sind auf analytischem Weg nicht oder nur unter großem Aufwand lösbar. Eine Alternative bieten numerische Verfahren. Dazu ist es im Rahmen dieser Arbeit nötig, den unendlich-dimensionalen Hilbertraum auf eine endliche, diskrete Basis, im Folgenden *Grid* genannt, abzubilden. Im Falle der Ortsdarstellung entspricht diese Reduktion dem Übergang vom kontinuierlichen Ortsraum in ein diskretisiertes Ortsgrid. Die Wellenfunktionen werden nicht analytisch berechnet, sondern nur auf den *Stützstellen* des entsprechenden Grids erfasst. Zur Simulation werden drei verschiedene Diskretisierungen, auch *Parkettierungen* genannt[37], eingeführt: das Ortsgrid, das Impulsgrid und das Zeitgrid. Zur besseren Übersicht werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels alle drei Grids in nur jeweils einer Dimension betrachtet. Die Überlegungen können ohne Weiteres auf höherdimensionale Räume verallgemeinert werden. Um die Berechnung von impulsabhängigen Größen zu vereinfachen, findet eine Transformation der Wellenfunktion in den Impulsraum statt (siehe Abschnitt 2.1.2). Der Übergang erfolgt mittels Fouriertransformation.

Die zeitliche Propagation der Wellenfunktion geschieht ebenfalls schrittweise. Dazu wird auf den Propagator aus Abschnitt 2.2 zurückgegriffen. Er lässt sich in Kurzzeitpropagatoren zerlegen, die die Zeitentwicklung auf ein diskretes Zeitgrid abbilden.

Die Wahl der Parameter des Ortsgrids determiniert auch die Eigenschaften des Impulsgrids, das die im System auftretenden kinetischen Energien korrekt darstellen muss. Die Gesamtenergie hingegen kann nur dann korrekt erfasst und in der Simulation der Dynamik berücksichtigt werden, wenn zudem das Zeitgrid entsprechend gewählt worden ist. Es ist daher wichtig, bei der Parameterwahl die Abhängigkeiten der Diskretisierungen untereinander zu berücksichtigen.

Ein sehr guter Übersichtsartikel, auf den sich die folgende Darstellung bezieht, findet sich bei Kosloff[38]. Weitere Grid-Methoden und ihre Anwendungen werden bei Light und Carrington Jr. diskutiert[39].

3.1.1 Das Ortsgrid

Die Berechnung der zeitabhängigen Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ geschieht über diskretisierte Räume. Der kontinuierliche Ortsraum wird zu diesem Zweck in einen diskreten Ortsraum überführt. Die Wellenfunktion hängt dann nur noch von einer Zahl endlicher Stützstellen im Ortsraum (und in der Zeit) ab:

$$\Psi(x, t) \rightarrow \Psi(x_n, t_m) \quad (3.1)$$

Für die Ortsbasis wird in dieser Arbeit ein Grid bestehend aus N_g Gitterpunkten verwendet. Mit den Randwerten x_{start} und x_{end} wird ein Inkrement bestimmt und damit äquidistante Gitterpunkte definiert:

$$dx = \frac{x_{\text{end}} - x_{\text{start}}}{N_g - 1} \quad (3.2)$$

$$x_n = x_{\text{start}} + (n - 1) dx \quad \text{mit} \quad n \in \{1, 2, \dots, N_g\} \quad (3.3)$$

Alle ortsabhängigen Größen, wie Potentialhyperflächen und Wellenfunktionen, werden in den verwendeten Algorithmen diskretisiert als Datenfelder, *Arrays*, gespeichert, deren n -ter Eintrag dem Funktionswert an der Stelle x_n entspricht.

Impulsabhängige Größen werden auf einem Grid derselben Größe gespeichert. Die Eigenschaften des Impulsgrids folgen dabei unmittelbar aus der Wahl der Ortsgridparameter dx und N_g . Ursache dafür ist der Darstellungswechsel von Wellenfunktionen vom Orts- in den Impulsraum.

3.1.2 Das Impulsgrid: Die diskrete Fouriertransformation

Die Fouriertransformation, \mathcal{FT} , bildet die ortsabhängige Wellenfunktion in den Raum ebener Wellen ab, die über den Impulsvektor \vec{k} , auch *Wellenvektor*, definiert werden. Die Richtung des Vektors beschreibt die Ausbreitungsrichtung der ebenen Welle, sein Betrag k ist ein Maß für die reziproke Wellenlänge. Wir beschränken uns hier auf den eindimensionalen Fall. Für eine in dieser Dimension unendlich ausgedehnte ebene Welle mit Wellenzahl k_0 gilt im Ortsraum

$$\psi_{k_0}(x) = e^{-i k_0 x} \quad (3.4)$$

Die k -abhängigen Wellenfunktionen im Impulsraum entsprechen gerade dem jeweiligen komplexwertigen Fourierkoeffizienten:

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle &= \sum_{n,m} |k_n\rangle \langle k_n | x_m \rangle \langle x_m | \psi \rangle \\
 &= \sum_{n,m} |k_n\rangle e^{-ik_n x_m} \psi(x_m) \\
 &= \sum_n \underbrace{\sum_m e^{-ik_n x_m} \psi(x_m)}_{\mathcal{FT}_n[\psi(x)] =: \tilde{\psi}(k_n)} |k_n\rangle \tag{3.5}
 \end{aligned}$$

$$= \sum_n \tilde{\psi}(k_n) |k_n\rangle \tag{3.6}$$

Für den Impulsoperator gilt in Orts- (Index x) und Impulsraum (k):

$$p_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \text{bzw.} \quad p_k = \hbar k \tag{3.7}$$

Die benötigte Diskrete Fouriertransformation wird in der Simulation über die Subroutinenbibliothek FFTW 3.2¹ von Frigo und Johnson eingebunden[40]. Diese Subroutine bildet die Einträge eines Grids der Größe N_g auf ein Grid der selben Größe ab.

Periodizität

Gemäß dem Shannon-Nyquist-Abtasttheorem ist eine Frequenzanalyse – und als solche kann die Darstellung im k -Raum verstanden werden – über einen festen Frequenzbereich erst dann *eindeutig*, wenn die Stützstellen entsprechend dicht genug im Raum liegen[41]. Dieser Zusammenhang wird durch folgende Überlegung offensichtlich:

Das Impulsgrid, auf dem k -abhängige Datenfelder wie Wellenfunktionen oder der Impulsoperator gespeichert werden, besitzt als ersten Eintrag den Fourierkoeffizienten, der $k_0 = 0$ zugeordnet ist, also der Projektion auf eine konstante Funktion. Aufgrund der begrenzten Zahl an Stützstellen unterscheidet sich der Wert an der Stelle k_0 nicht von dem bei $k_{\max} = \frac{2\pi}{dx}$, da eine solche Welle gerade an jedem Ortspunkt x_i eines äquidistanten Ortsgitters denselben Wert aufweist und somit nicht von einer konstanten Funktion zu unterscheiden ist (siehe Abbildung 3.1, oben). Für die Werte $k_0 + k'$ und $k_{\max} + k'$ gilt diese Argumentation analog (Abb. 3.1, Mitte). Ist der letzte Punkt des Gitters im Impulsraum dementsprechend durch den Wert $k_{\max} - dk$ gegeben, wobei dk den Abstand zweier

¹*Fastest Fourier Transform in the West.*

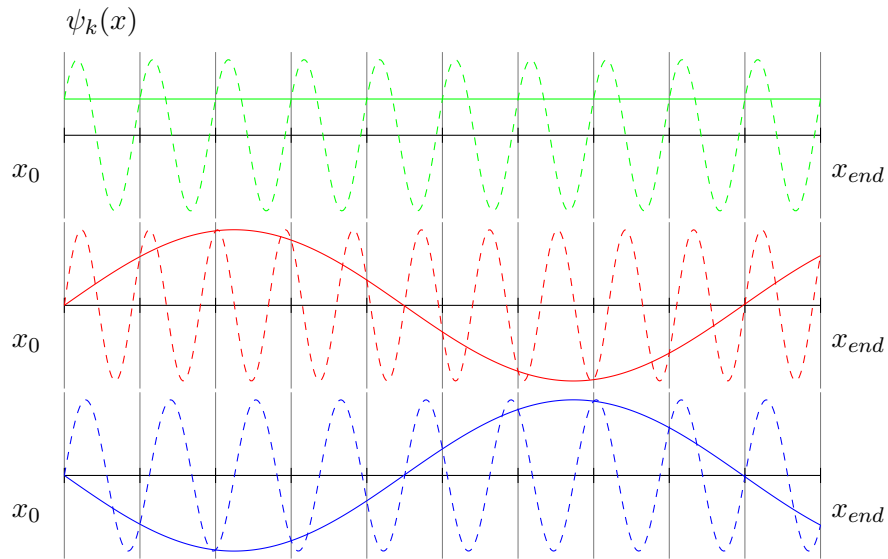


Abbildung 3.1: Periodizität des Impulsraums.

Auf dem diskretisierten Ortsgrid sind ebene Wellen (hier: $\psi_k(x_i) = \sin[k \cdot x_i]$) nicht eindeutig einem Impulsvektor zuzuordnen: Wird der Wellenvektor um ganzzahlige Vielfache von k_{\max} erhöht, ändert sich die diskrete Ortsraumwellenfunktion nicht,

OBEN: $k_1 = 0$ (durchgezogen) und $k_2 = k_{\max}$ (gestrichelt),

MITTE: $k_1 = k' > 0$ und $k_2 = k' + k_{\max}$.

UNTEN: Diese Periodizität gilt auch im negativen Bereich:

Sei $k' > 0$, $k_1 = -k'$ und $k_2 = k_{\max} - k' > 0$.

benachbarter Gitterpunkte voneinander bezeichnet, dann ist damit das Grid periodisch.

Es gilt:

$$\psi_{k_n}(x_i) \equiv \psi_{k_n + m \times k_{\max}}(x_i) \quad \text{mit } m \in \mathbb{Z}. \quad (3.8)$$

Um die Eindeutigkeit der Darstellung zu gewährleisten, stellen wir zunächst die Forderung für alle auftretenden Impulse k auf:

$$k < k_{\max} \quad (3.9)$$

Durch die Periodizität als Randbedingung kann das Grid nun definiert werden: Durch Umstellen und Einsetzen obiger Definitionen für Start- und Endwert wird nun das Inkrement dk bestimmt. Es hängt ausschließlich von der Länge des Ortsgrids $L = N_g dx$ ab.

$$\begin{aligned}
 dk &= \frac{k_{\max} - dk - k_0}{N_g - 1} \\
 N_g dk - dk &= k_{\max} - dk - k_0 \\
 dk &= \frac{k_{\max} - k_0}{N_g} \\
 dk &= \frac{2\pi}{N_g dx} \tag{3.10}
 \end{aligned}$$

Setzt man $k_{\text{end}} = k_{\max} - dk$, so ist Gleichung (3.10) analog zu Gleichung (3.3).

Damit haben wir ein vollständiges Grid mit einer Auflösung gegeben durch dk beginnend bei $k_0 = 0$ definiert. Durch diesen festen Anfangswert unterscheidet sich das Grid strukturell vom Ortsgrid, für das x_{start} beliebige Werte annehmen kann.

Die Konsequenz zeigt sich bei der Betrachtung negativer Impulswerte. Das Periodizitätskriterium nach Gleichung (3.8) gilt selbstverständlich auch für negative Werte von k . Damit wird eine in entgegengesetzte Richtung laufende Welle beschrieben, die diskretisiert eine positive Entsprechung für Impulse unterhalb von k_{\max} besitzt (Abbildung 3.1, unten). Konkreter bedeutet diese Entsprechung, dass für ebene Wellen mit beliebigem Impuls k gilt:

$$\psi_{k_0-k}(x_i) \equiv \psi_{k_{\max}-k}(x_i) \tag{3.11}$$

Das bedeutet, dass negative Impulswerte am rechten Rand des Impulsgrids erscheinen, was bei der Eindeutigkeit des Grids zu berücksichtigen ist. Wir müssen die Forderung aus Gleichung (3.9) erneut verschärfen: Es existiert im Sinne der Eindeutigkeit eine Obergrenze für den Betrag auftretender Impulse.

$$\begin{aligned}
 |k| &< \frac{k_{\max}}{2} \\
 |k| &< \frac{\pi}{dx} \tag{3.12}
 \end{aligned}$$

Ist die Ungleichung (3.12) für alle auftretenden, ebenen Wellen erfüllt, so überschneiden sich negative und positive Impulswerte nicht. Die Projektion der Wellenfunktion auf das Impulsgrid ist eindeutig definiert. Damit lässt sich der Impulsoperator (und damit das Grid, siehe Abbildung 3.2) im Impulsraum festlegen:

$$k_n = \begin{cases} (n-1) \frac{2\pi}{N_g dx} & \text{für } n = 1, \dots, N_g/2 + 1 \\ -(N_g + 1 - n) \frac{2\pi}{N_g dx} & \text{für } n = N_g/2 + 2, \dots, N_g \end{cases} \tag{3.13}$$

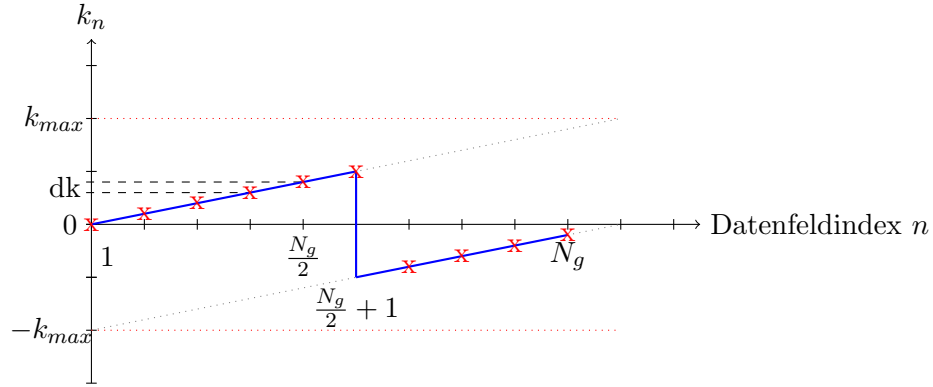


Abbildung 3.2: Die Diskretisierung des Impulsoperators legt das Grid im Impulsraum fest.

3.1.3 Das Zeitgrid: Näherung durch Kurzzeit-Propagatoren

Auch die Zeitabhängigkeit wird numerisch diskretisiert. Die entscheidende Größe für die Zerlegung stellt der Hamiltonoperator dar. Aus ihm ergibt sich die Zeitentwicklung des Systems nach Abschnitt 2.2.1 durch den Propagator. Ist der Hamiltonoperator in einem zeitlichen Abschnitt Δt nur schwach zeitabhängig, kann mit folgender Näherung ein Kurzzeitpropagator definiert werden:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t + \Delta t, t) &\approx e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \cdot (t + \Delta t - t)} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \Delta t} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Zur Berechnung der Propagation kann nun das endliche Zeitintervall $[t_0, t_N]$ in N Schritte der Breite Δt zerlegt werden. Die Wellenfunktion $\Psi(t_N)$ kann aus der Startwellenfunktion $\Psi(t_0)$ dann iterativ wie folgt bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \Psi(t_N) &= \hat{U}(t_N, t_0) \Psi(t_0) \\ &= \hat{U}(t_N, t_N - \Delta t) \hat{U}(t_N - \Delta t, t_N - 2\Delta t) \dots \hat{U}(t_0 + \Delta t, t_0) \Psi(t_0) \\ &= \prod_{i=1}^N \hat{U}(t_i, t_{i-1}) \Psi(t_0) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Ist der Hamiltonoperator \hat{H} explizit zeitunabhängig, so ist der Propagator \hat{U} nur von der Propagationsdauer, aber nicht länger vom Propagationszeitpunkt, abhängig:

$$\Psi(t_N) = \left(\hat{U}(\Delta t) \right)^N \Psi(t_0) \quad (3.16)$$

Die Zerlegung des Propagators in Kurzzeitpropagatoren führt zu einer Diskretisierung eines kontinuierlichen Zeitabschnitts. Durch diesen Vorgang wird das Zeitgrid induziert. In den Simulationen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, werden stets äquidistante Zeitgrids verwendet. Die Zeitschrittweite wurde dabei so gewählt, dass eine Oszillation mit der größten auftretenden Energie E_{\max} (in der Regel durch den höchsten Beitrag der potentiellen Energie gegeben) hinreichend aufgelöst werden kann. Dazu sind mindestens zwei Stützstellen pro Periode nötig. Es gilt:

$$\Delta t < \frac{\pi \hbar}{E_{\max}} \quad (3.17)$$

3.2 Numerische Methoden

In den folgenden Abschnitten werden kurz die wichtigsten numerischen Methoden behandelt, auf denen die verwendeten Algorithmen basieren. Dazu gehört zum einen das Propagationsschema, das die Anwendung des Kurzzeitpropagators für unterschiedliche Hamiltonoperatoren durchführt, die *Split-Operator-Methode*[42]. Für ungestörte Systeme bietet eine kleine Modifikation des Algorithmus eine effektive Methode, um die ortsabhängigen Energieeigenfunktionen eines Systems zu bestimmen. Dazu wird das Zeitinkrement als rein-imaginär definiert. Die Methode trägt daher den Namen *Imaginäre Zeitpropagation*[43]. Sie wird vornehmlich zur Berechnung von Grundzuständen und damit zur Generierung von Startwellenfunktionen herangezogen werden. Für Systeme, die einer zeitlichen Störung unterliegen, wurde durch den Übergang ins Wechselwirkungsbild in Abschnitt 2.2.3 bereits die Grundlage für den in Abschnitt 3.2.4 vorgestellten Algorithmus gelegt. Durch Berücksichtigung der Diskretisierung des Zeitgrids (Abschnitt 3.1.3) sowie der Split-Operator-Methode kann die Wechselwirkung eines Systems mit der Umgebung in beliebiger Ordnung numerisch bestimmt werden.

3.2.1 Split-Operator-Methode

Die numerische Anwendung des Kurzzeitpropagators (3.15) auf eine Wellenfunktion gestaltet sich als aufwendig, da die Berechnung der zweiten räumlichen Ableitungen zur Bestimmung der kinetischen Energie auf einem diskretisierten Grid sehr ungenau ist. Einen Ausweg bietet, wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert, die Abbildung der Ortsraumwellenfunktion in den Impulsraum durch die Fouriertransformation. Um diese anwenden zu können, ist es erforderlich, die Operatoren, die im Ortsraum diagonal sind, von denen zu trennen, die diagonal im Impulsraum sind. Betrachten wir zunächst ein eindimensionales System mit $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$. Eine einfache Aufspaltung zeigt Gleichung (3.19):

$$\Psi(t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t} \Psi(t) \quad (3.18)$$

$$\approx e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{T} \Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V} \Delta t} \Psi(t) \quad (3.19)$$

Die beiden Exponentialfunktionen lassen sich nacheinander in dem Raum anwenden, in dem sie diagonal sind. Die Exponentialfunktion einer Diagonalmatrix lässt sich einfach umformen, sodass numerisch nur einzelne Multiplikationen an den jeweiligen Gitterpunkten erforderlich sind. Es gilt:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V} \Delta t} |\Psi\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} |x_n\rangle \langle x_n| \hat{V} |x_m\rangle \langle x_m| \Delta t} |\Psi\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_n |x_n\rangle V(x_n) \langle x_n| \Delta t} |\Psi\rangle \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck kann mithilfe der Reihendarstellung der Exponentialfunktion wie in Gleichung (2.45) in folgenden Ausdruck überführt werden:

$$\begin{aligned}
 &= \sum_n |x_n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} V(x_n) \Delta t} \langle x_n | \Psi \rangle \\
 &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} V(x_n) \Delta t} \Psi(x_n) |x_n\rangle \\
 &= \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} V(x_1) \Delta t} \cdot \Psi(x_1) \\ e^{-\frac{i}{\hbar} V(x_2) \Delta t} \cdot \Psi(x_2) \\ \vdots \\ e^{-\frac{i}{\hbar} V(x_{N_g}) \Delta t} \cdot \Psi(x_{N_g}) \end{pmatrix} \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

und analog:

$$\begin{aligned}
 &e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_i |k_i\rangle \hat{T}(k_i) \langle k_i | \Delta t} | \Psi \rangle \\
 &= \begin{pmatrix} e^{-\frac{i\hbar}{2m} k_0^2 \Delta t} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i\hbar}{2m} k_1^2 \Delta t} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & e^{-\frac{i\hbar}{2m} k_{N_g-1}^2 \Delta t} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\Psi}(k_0) \\ \tilde{\Psi}(k_1) \\ \vdots \\ \tilde{\Psi}(k_{N_g-1}) \end{pmatrix} \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

Numerisch werden die folgenden Schritte durchgeführt:

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \mathcal{F}\mathcal{T}^{-1} \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{T}(k) \Delta t} \mathcal{F}\mathcal{T} \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}(x) \Delta t} \Psi(x, t) \right\} \right\} \quad (3.22)$$

Dieser Ansatz stellt allerdings nur eine grobe Näherung dar, wie ein Vergleich der Reihenentwicklungen dieses Ansatzes mit der des exakten Ausdrucks vor Augen führt. Wir entwickeln bis zur zweiten Ordnung in Δt :

$$\begin{aligned}
 e^{-\frac{i}{\hbar} (\hat{T} + \hat{V}) \Delta t} &= 1 - \frac{i}{\hbar} (\hat{T} + \hat{V}) \Delta t \\
 &\quad - \frac{1}{2\hbar^2} (\hat{T}^2 + \hat{T}\hat{V} + \hat{V}\hat{T} + \hat{V}^2) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

Für den Ansatz aus Gleichung (3.19) gilt hingegen:

$$\begin{aligned}
 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{T} \Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V} \Delta t} &= 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{T} \Delta t - \frac{i}{\hbar} \hat{V} \Delta t \\
 &\quad - \frac{1}{2\hbar^2} (\hat{T}^2 + \hat{V}^2 + 2\hat{T}\hat{V}) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.24)
 \end{aligned}$$

Man sieht, dass die Ausdrücke 3.23 und 3.24 sich bereits in zweiter Ordnung von Δt unterscheiden, da im Allgemeinen \hat{V} und \hat{T} nicht in der selben Basis diagonal darstellbar sind und entsprechend nicht miteinander kommutieren.

Abhilfe schafft hier eine symmetrische Aufspaltung nach Feit, Fleck und Steiger, die *Split-Operator-Methode*[42]. Wird der Propagator wie folgt aufgespalten, ergibt sich ein Fehler² erst in dritter Ordnung von Δt , wie sich leicht durch Ausmultiplizieren weiterer Reihenglieder zeigen lässt. In zweiter Ordnung ist diese Methode exakt.

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\frac{\Delta t}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\frac{\Delta t}{2}} = 1 - i\hat{V}\frac{\Delta t}{2\hbar} - i\hat{T}\frac{\Delta t}{\hbar} - i\hat{V}\frac{\Delta t}{2\hbar} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} & - \hat{T}^2\frac{\Delta t^2}{2\hbar^2} - \hat{V}^2\frac{\Delta t^2}{8\hbar^2} - \hat{V}^2\frac{\Delta t^2}{4\hbar^2} - \hat{V}^2\frac{\Delta t^2}{8\hbar^2} \\ & - \hat{V}\hat{T}\frac{\Delta t^2}{2\hbar^2} - \hat{T}\hat{V}\frac{\Delta t^2}{2\hbar^2} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ & = 1 - i\hat{V}\frac{\Delta t}{\hbar} - i\hat{T}\frac{\Delta t}{\hbar} \quad (3.26) \\ & - \frac{1}{2\hbar^2}(\hat{T}^2 + \hat{T}\hat{V} + \hat{V}\hat{T} + \hat{V}^2)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \end{aligned}$$

Die Präzision hängt von der Schrittweite des Kurzzeitpropagators Δt und vom Kommutator der beteiligten Operatoren ab und kann bei Bedarf durch weitere symmetrische Aufspaltungen um beliebig viele Ordnungen zu Lasten der Rechenzeit erhöht werden[45]. Diese wird vorwiegend durch die Fouriertransformationen bedingt. Begrenzt wird die Anwendbarkeit der Split-Operator-Methode allerdings durch die Tatsache, dass sie nur für solche Systeme verwendet werden kann, in denen keine Mischterme, also Funktionen von Orts- und Impulsoperatoren, auftreten³. Die Split-Operator-Methode eignet sich durch einen kleinen Kunstgriff zudem zur numerischen Berechnung von Energieeigenzuständen und den zugehörigen Eigenwerten.

3.2.2 Imaginäre Zeitpropagation

Wird ein konservatives System mit einem zeitunabhängigem Hamiltonoperator betrachtet, lässt sich die Systemwellenfunktion in die zeitunabhängige Basis der Energieeigenfunktionen

²Gemeint ist der lokale Diskretisierungsfehler des *Einschrittverfahrens*, der im Allgemeinen zum Vergleich verschiedener Propagationsmethoden herangezogen wird. Der *globale Diskretisierungsfehler*, der am Ende einer Zeitentwicklung nach mehrfacher Anwendung des Propagators vorliegt, kann in der Ordnung von Δt vom lokalen Fehler abweichen. Für eine ausführliche Diskussion siehe Stoer und Bulirsch[44], Kapitel 7.

³In solchen Fällen sind alternative Propagationsmethoden vorzuziehen. Zu den gebräuchlichsten zählen Verfahren, die den Propagator in Form von Polynomen des Hamiltonoperators ausdrücken. Dazu gehören u. a. die *Chebyshev-Methode*[46] sowie das *Lanczos-Verfahren*[47, 48]. Für einen Methodenvergleich siehe Leforestier *et al.* [49] sowie Kosloff[50].

abbilden. Für eine Eigenfunktion erhält man durch Separation, wie in Abschnitt 2.1.1 bereits beschrieben, einerseits die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (3.27)$$

sowie andererseits die zeitabhängige Schrödingergleichung für den zeitabhängigen Anteil der Wellenfunktion, die durch den Propagator $\hat{U}(t)$ gelöst werden kann – vorausgesetzt die Lösung zu einem Zeitpunkt $t = 0$ ist bekannt. Damit folgt für die Gesamtwellenfunktion in Spektraldarstellung:

$$\Psi(x, t) = \hat{U}(t) \Psi(x, 0) \quad (3.28)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \Psi(x, 0) \quad (3.29)$$

$$= \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x) \quad (3.30)$$

$$\text{mit } c_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) \Psi(x, 0)$$

Werden für t rein-imaginäre Zeiten eingesetzt, formal also die Substitution $t = -i\tau$ mit $\tau \in \mathbb{R}$ durchgeführt⁴, transformiert die unitäre Zeitentwicklung zu einer rein-reellen, normverletzenden Dämpfung. Dabei werden die Anteile jener Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ stärker gedämpft, die eine höhere Eigenenergie E_n aufweisen als andere:

$$\bar{\Psi}(x, \Delta\tau) = \hat{U}(\Delta\tau) \Psi(x, 0) \quad (3.31)$$

$$= \sum_n c_n e^{-E_n \Delta\tau/\hbar} \psi_n(x) \quad (3.32)$$

Der Oberstrich deutet an, dass diese Wellenfunktion nach dem Zeitschritt $\Delta\tau$ nicht mehr normiert ist:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\bar{\Psi}(x, \Delta\tau)|^2 dx \neq 1 \quad (3.33)$$

⁴Da eine Multiplikation mit i in der komplexen Ebene einer Drehung um 90° entspricht, trägt diese Substitution auch den Namen *Wick-Rotation*. Sie gewinnt in der relativistischen Quantenfeldtheorie große Bedeutung, da für rein-imaginäre Zeiten die Metrik des Minkowski-Raums euklidisch wird[51]. Zum Begriff der Metrik siehe Abschnitt 4.1.2. Durch die Assoziation des rein imaginären Zeitausdrucks it/\hbar mit dem reellen Ausdruck $1/k_B T$ lässt sich mit Hilfe der *Feynmanschen Pfadintegralmethode* zudem eine Brücke von den quantenmechanischen Propagatoren zu den Zustandssummen der statistischen Mechanik schlagen, siehe Feynman und Hibbs[23], Kapitel 10.

Der reelle Propagator lässt sich analog zum Kurzzeitpropagator mit der Split-Operator-Methode wiederholt in numerisch beliebiger Genauigkeit anwenden. Wird nun nach jedem Propagationsschritt $\Delta\tau$ die Norm wieder hergestellt

$$\Psi(x, \tau + \Delta\tau) = \bar{\Psi}(x, \tau + \Delta\tau) \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} |\bar{\Psi}(x, \tau + \Delta\tau)|^2 dx \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.34)$$

so verschwinden nach und nach alle Beiträge, die einen höheren Energieeigenwert aufweisen als der niedrigste Zustand. Dieses Verfahren wird daher auch als *Relaxationsmethode* bezeichnet[43]. Wird dieses Prozedere hinreichend häufig wiederholt, bleibt nur der Grundzustand übrig:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \bar{\Psi}(x, \tau + \Delta\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \hat{U}(\Delta\tau) \Psi(x, \tau) \quad (3.35)$$

$$= e^{-E_0 \Delta\tau / \hbar} \psi_0(x) \quad (3.36)$$

Besitzt die Wellenfunktion $\Psi(x, \tau)$ nur noch Anteile des Grundzustands, findet die Propagation, beziehungsweise Dämpfung, bei jedem folgenden Zeitschritt mit derselben Energie statt. Aus der Umkehrung dieser Formulierung lässt sich ein mögliches Abbruchkriterium gewinnen: Unterschreitet die Änderung des Energieerwartungswerts nach zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten die gewählte Genauigkeitsgrenze, ist der Grundzustand im Rahmen dieser Genauigkeit bestimmt. Die Energie lässt sich dabei näherungsweise für große Zeiten aus der Normänderung gewinnen:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \bar{\Psi}(x, \tau + \Delta\tau) | \bar{\Psi}(x, \tau + \Delta\tau) \rangle = \underbrace{\langle \psi_0(x) | \psi_0(x) \rangle}_{=1} e^{-2 E_0 \Delta\tau} \quad (3.37)$$

$$\Rightarrow E_0 = \frac{-1}{2 \Delta\tau} \ln \langle \bar{\Psi}(x, \tau + \Delta\tau) | \bar{\Psi}(x, \tau + \Delta\tau) \rangle \quad (3.38)$$

Der Algorithmus kann anschließend wiederholt angewandt werden, um höhere Zustände zu berechnen. Zu diesem Zweck wird die Grundzustandswellenfunktion aus der Startwellenfunktion herausprojiziert:

$$\Psi'(x, 0) = \Psi(x, 0) - \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_0^*(x') \Psi(x', 0) \psi_0(x) \quad (3.39)$$

Dann wird durch erneute Anwendung der Methode der nun energetisch niedrigste Zustand, also $\psi_1(x)$, berechnet. In einem weiteren Durchlauf lässt sich die Startwellenfunktion wieder von $\psi_0(x)$ und $\psi_1(x)$ bereinigen, um den nächsthöheren Zustand zu bestimmen. Dieses Verfahren lässt sich beliebig häufig wiederholen, die Präzision sinkt allerdings mit zunehmender Zahl an berechneten Zuständen, da sich die numerischen Fehler aller

vorherigen Durchläufe auf den aktuell berechneten Zustand auswirken. Es ist dabei stets zu berücksichtigen, dass die zu berechnenden Eigenfunktionen $\psi_i(x)$ auch in der gewählten Startwellenfunktion enthalten sind. Es gilt als Bedingung: $|c_i|^2 > 0$. Außerdem ist zu beachten, dass im Falle energetischer Entartung Linearkombinationen der Eigenfunktionen erhalten werden können. Das Verfahren kann analog auch in höheren Dimensionen verwendet werden.

3.2.3 Propagation in gekoppelten Zuständen

In den bisherigen Methoden wurde nur jeweils ein Zustand betrachtet. Lässt sich das System in mehrere Eigenzustände zum Hamiltonoperator des Systems entwickeln, wird jeder Zustand für sich genommen mit dem zugehörigen Hamiltonoperator propagiert. Es kann jedoch zu Kopplungen zwischen den Zuständen kommen. In dieser Arbeit wird es sich um separate Kernwellenfunktionen in elektronischen Zuständen handeln, die durch adiabatische oder diabatische elektronische Potentialhyperflächen⁵ beschrieben werden, die entweder durch nicht-adiabatische beziehungsweise diabatische Kopplungselemente miteinander wechselwirken oder durch die äußere Störung eines elektrischen Feldes miteinander gekoppelt werden.

In Matrixschreibweise lässt sich für ein gekoppeltes Zweizustandssystem folgender, allgemeiner Hamiltonoperator aufstellen:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{T} + \hat{V}_1 & \hat{W}_{12} \\ \hat{W}_{21} & \hat{T} + \hat{V}_2 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

mit der Kopplung beziehungsweise Störung \hat{W} . Für die hier betrachteten Kopplungen gilt stets $\hat{W}_{12} = \hat{W}_{21}$. Eine eventuelle Zeitabhängigkeit hat auf die folgenden Schritte keine Auswirkung und wird daher weggelassen. Damit ergibt sich der vollständige Kurzzeitpropagator des Systems zu:

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[\begin{pmatrix} \hat{T} & 0 \\ 0 & \hat{T} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{V}_1 & 0 \\ 0 & \hat{V}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \hat{W}_{12} \\ \hat{W}_{21} & 0 \end{pmatrix} \right] \Delta t \right\} \quad (3.41)$$

Die Split-Operator-Technik ermöglicht die Zerlegung der Exponentialmatrix in die drei Terme von \hat{H} . Während die zu \hat{T} und \hat{V} gehörigen Exponentialmatrizen diagonal sind und damit als Matrix aus Exponentialfunktionen dargestellt werden können (vergleiche Gleichung (3.20)), ist die Berechnung des Propagators $\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \hat{W} \Delta t \right\}$ komplizierter.

⁵Der Begriff der Potentialhyperfläche wird in Abschnitt 4.2.1 eingeführt. Zur adiabatischen und diabatischen Repräsentation siehe Abschnitt 4.2.2.

Durch eine Reihenzerlegung lässt sich aber auch diese Exponentialmatrix auf Matrixform bringen. Dazu werden die Terme der Reihendarstellung der Exponentialfunktion nach geraden und ungeraden Potenzen getrennt und können so als trigonometrische Funktionen identifiziert werden.

$$\begin{aligned}
 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{W}\Delta t} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i \Delta t/\hbar)^n}{n!} \hat{W}^n \\
 &= \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\Delta t/\hbar)^{2n}}{(2n)!} \hat{W}_{12}^{2n}}_{\cos(\hat{W}_{12} \Delta t/\hbar)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &\quad - i \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\Delta t/\hbar)^{2n+1}}{(2n+1)!} \hat{W}_{12}^{2n+1}}_{\sin(\hat{W}_{12} \Delta t/\hbar)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \cos(\hat{W}_{12} \Delta t/\hbar) & -i \sin(\hat{W}_{12} \Delta t/\hbar) \\ -i \sin(\hat{W}_{12} \Delta t/\hbar) & \cos(\hat{W}_{12} \Delta t/\hbar) \end{pmatrix} \quad (3.42)
 \end{aligned}$$

Diese Matrix kann direkt auf den Zustandsvektor angewandt und der Beitrag zur Dynamik berechnet werden. In manchen Fällen ist es jedoch vorteilhaft, die Wechselwirkung nicht vollständig zu implementieren, sondern nach Ordnungen einer Störung (*Zahl der Wechselwirkungsprozesse*) zu entwickeln. In diesem Fall muss auf ein anderes Propagationsschema zurückgegriffen werden, das im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

3.2.4 Störungstheorie im numerischen Algorithmus

In Abschnitt 2.2.3 wurde aus der ins Wechselwirkungsbild transformierten Schrödingergleichung eine Rekursionsformel hergeleitet, Gleichung (2.55). Wird nun ins Schrödingerbild, in dem die Propagation beschrieben wird, hier durch Index S gekennzeichnet, resubstituiert, erhält man eine Rekursionsgleichung für die zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi_S(t)$, die durch Multiplikation mit $\exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 \cdot (t - t_0))$ auf folgende Form gebracht werden kann:

$$\Psi_S(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 \cdot (t-t_0)} \Psi_S(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 \cdot (t-t')} \hat{W}(t') \Psi_S(t') \quad (3.43)$$

Zur Realisierung dieser Beschreibung auf dem Zeitgrid wird das Integrationsintervall dem Zeitinkrement des Kurzzeitpropagators Δt angepasst. Im Folgenden sei $t_0 \rightarrow t$, $t \rightarrow t + \Delta t$. Damit lässt sich Gleichung (3.43) umschreiben zu:

$$\Psi_S(t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 \Delta t} \Psi_S(t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} dt' e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 \cdot (t+\Delta t-t')} \hat{W}(t') \Psi_S(t') \quad (3.44)$$

Der Integralausdruck lässt sich für kleine Schrittweiten Δt durch die Obersumme approximieren, wenn sich $\hat{W}(t)$ in diesem Zeitraum nicht stark ändert. Damit vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\Psi_S(t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\Delta t}\Psi_S(t) - \frac{i\Delta t}{\hbar}\hat{W}(t + \Delta t)\Psi_S(t + \Delta t) \quad (3.45)$$

Diese rekursive Gleichung kann iterativ gelöst werden. Die Terme unterschiedlicher Ordnung $\Psi_S^{(n)}(t)$ entsprechen dabei der störungstheoretischen Anzahl n von berücksichtigten Wechselwirkungsprozessen mit der Störung $\hat{W}(t)$. Mit der Nebenbedingung, dass zu Beginn der Propagation t_0 noch keine Störung vorlag ($\Psi^{(n)}(t_0) = \Psi(t_0)$ für alle n) und der Zeitentwicklung *nullter* Ordnung, $\Psi_S^{(0)}(t + \Delta t) = \exp -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\Delta t\Psi(t)$, können wir sowohl höhere Ordnungen als auch die Zeitentwicklung sukzessive berechnen:

$$\Psi_S^{(n)}(t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\Delta t}\Psi_S^{(n)}(t) - \frac{i\Delta t}{\hbar}\hat{W}(t + \Delta t)\Psi_S^{(n-1)}(t + \Delta t) \quad (3.46)$$

Die Gleichung (3.46) bedeutet anschaulich, dass eine Wellenfunktion, die n Wechselwirkungsprozesse berücksichtigt, sich aus zwei Teilen zusammensetzt: Der erste Term umfasst alle Anteile, in denen es zu zurückliegenden Zeitpunkten zu n Wechselwirkungen gekommen ist und die in diesem Zeitschritt mit dem ungestörten Hamiltonoperator propagieren, und der zweite Teil, der das Auftreten einer n -ten Wechselwirkung im aktuellen Zeitschritt impliziert.

Gilt es, unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse zu berücksichtigen, muss zunächst eine Zeitordnung der Wechselwirkungen definiert werden. Anschließend werden die Wechselwirkungen ihrer Reihenfolge entsprechend als Störung in Gleichung (3.46) in die jeweilige Ordnung eingesetzt. Lässt sich keine Zeitordnung definieren, da die Wechselwirkungen gleichzeitig auftreten können (wie zum Beispiel beim Pulsüberlapp zweier Laserfelder, die als Störung auf ein molekulares System wirken), muss $\Psi^{(n)}(t)$ für jede Konstellation separat berechnet werden.

Es ist noch wichtig anzumerken, dass dieser störungstheoretische Ansatz nicht normerhaltend ist. Die Norm der Wellenfunktion skaliert hier mit der Stärke der Wechselwirkung.

4 Dynamik molekularer Systeme

Nachdem die quantenmechanischen Grundlagen und die zugehörigen numerischen Methoden vorgestellt worden sind, sollen in diesem Kapitel die Grundlagen zur Moleküldynamik gelegt werden, auf welche die Fragestellungen folgender Kapitel aufbauen.

In Mehrteilchensystemen tritt eine Vielzahl von Freiheitsgraden auf, die für das Zeitverhalten des Systems von unterschiedlicher Bedeutung sind. In Abschnitt 4.1 wird daher vorgestellt, wie für eine gezielt ausgewählte Kollektivbewegung die Koordinaten beteiligter Atome auf eine oder mehrere effektive Koordinaten reduziert werden können und der zugehörige Hamiltonoperator aufgestellt werden kann.

In Abschnitt 4.2.1 wird gezeigt, dass sich aus der zeitunabhängigen Gesamtschrödingergleichung ein elektronischer Anteil separieren lässt, dessen Lösungen – die *adiabatischen* elektronischen Zustände – eine Basis für das System aufspannen. Wird die Gesamtschrödingergleichung in diese Basis projiziert, verbleibt eine Bestimmungsgleichung für die Kerndynamik des Systems, die sogenannte *Kernschrödingergleichung*. Bei der Lösung dieser Gleichung wird innerhalb der adiabatischen Betrachtung häufig die *Born-Oppenheimer-Näherung* verwendet, die Übergänge zwischen den Zuständen unterdrückt. Ihre Gültigkeit ist jedoch beschränkt: versagt die Näherung bei bestimmten Molekülgeometrien, kommt es zu Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen. Zur Beschreibung dieser Kopplungen erweist sich der Wechsel von der adiabatischen Beschreibung in eine *diabatische* Repräsentation (Abschnitt 4.2.2) numerisch als vorteilhaft.

Abschnitt 4.3 schließlich stellt *Wellenpakete* als Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung molekularer Systeme vor. Das zeitliche Verhalten dieser Wellenpakete sowie die Konsequenzen für quantenmechanische Erwartungswerte werden für harmonische sowie anharmonische Potentiale beleuchtet. In anharmonischen Potentialen kommt es zum Auftreten von sogenannten *Revivaleffekten*, deren Signatur in 2D-Spektren einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt (vgl. Abschnitt 5.4).

4.1 Koordinatentransformation

Der Systemhamiltonoperator der Kernschrodingergleichung¹ setzt sich aus den Operatoren der kinetischen und der potentiellen Energie zusammen. Die Dimension der Wellenfunktion wird dabei durch die Anzahl der Kerne N , und ihre jeweiligen Freiheitsgrade bestimmt. Im dreidimensionalen, euklidischen Raum sind das im Allgemeinen $3N$ Dimensionen. Eine analytische Lösung der Kernschrodingergleichung kann für hohe Dimensionen nicht mehr formuliert werden und der numerische Aufwand zur Lösung wächst mit steigender Dimensionalität rapide. Eine Koordinatentransformation in systemoptimierte Koordinaten beziehungsweise eine Koordinatenreduktion kann hier Abhilfe schaffen.

Die erste Reduktion der Systemgröße erfolgt in der Regel durch die Transformation von absoluten Koordinaten in Schwerpunkts- und interne Koordinaten. In der neuen Repräsentation kann die Schwerpunktsbewegung nun absepariert und damit die Dimensionalität um drei reduziert werden, wie sich am Beispiel des Wasserstoffatoms leicht zeigen lässt. Kerngrößen sind durch den Index p und Elektronengrößen durch e gekennzeichnet.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\vec{R}_p}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{R}_p|} \right) \Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_p) = E \Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_p) \quad (4.1)$$

mit $\mu = (m_e^{-1} + m_p^{-1})^{-1}$, $M = m_e + m_p$ und $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{R}_p$, $\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{R}_p}{M}$ folgt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|} \right) \Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_p) = E \Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_p) \quad (4.2)$$

Da der erste Term in Gleichung (4.2) nicht von den Koordinaten der übrigen Terme abhängt und umgekehrt, kann die Gleichung in zwei separate Gleichungen zerlegt werden[28]. Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann als Produkt zweier Teilwellenfunktionen: $\Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_p) = \psi_{\text{SP}}(\vec{R}(\vec{r}_e, \vec{R}_p)) \cdot \psi_{\text{int}}(\vec{r}(\vec{r}_e, \vec{R}_p))$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \psi_{\text{SP}}(\vec{R}) = E_{\text{SP}} \psi_{\text{SP}}(\vec{R}) \quad (4.3)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|} \right) \psi_{\text{int}}(\vec{r}) = E_{\text{int}} \psi_{\text{int}}(\vec{r}) \quad (4.4)$$

Diese Separation ist natürlich auch in größeren Systemen mit mehreren Kernen analog möglich. Hier kann im Grenzfall kleiner Drehimpulse zudem die Rotation des Gesamtsystems absepariert werden, um somit erneut bis zu drei Freiheitsgrade zu eliminieren. Zu diesem Zweck werden Eulerwinkel eingeführt, die das System um drei Achsen drehen, die sich im Massenschwerpunkt schneiden. Dass diese Separation für hohe Rotationszustände nicht

¹siehe Abschnitt 4.2.1.

haltbar ist, veranschaulicht beispielsweise das klassische Bild der Zentrifugaldehnung, die sich auf die internen Vibrationen auswirkt. Werden beide Separationen berücksichtigt, verbleiben $3N - 6$ (beziehungsweise $3N - 5$ bei linearen Molekülen) Freiheitsgrade f_{int} für interne Molekülkoordinaten. Auch für diese internen Koordinaten bieten sich in der Regel weitere Transformationen an. Die analytische Lösung der Schrödingergleichung kann durch systemoptimierte Koordinaten deutlich vereinfacht werden. Im zentralsymmetrischen System des Wasserstoffatoms führen zum Beispiel Kugelkoordinaten auf einen lösbaren Ansatz[27].

Eine weitere Methode zur Vereinfachung stellt die Reduktion auf effektive Koordinaten dar. Dies kann durch das Einfrieren einzelner Freiheitsgrade, wie Bindungslängen, oder durch die Separation in aktive und inaktive Koordinaten geschehen. Theoretische Modellrechnungen zum dynamischen Verhalten π -konjugierter Aggregate führten bereits bei Berücksichtigung einer einzelnen effektiven Vibrationsmode pro Monomereinheit[52] zu einer sehr guten Übereinstimmung mit experimentell gewonnenen Spektren: Seibt *et al.* konnten für Perylenbisimid-Aggregate unterschiedlicher Größe Absorptionsspektren[53] sowie CD-Spektren²[54] reproduzieren, ebenso wie für Merocyanin-Monomere und -Dimere[55].

Eine ausführliche Darstellung einer numerischen Methode zur exakten Transformation des Hamiltonoperators in kurvenlineare Koordinaten findet sich bei Lauvergnat und Nauts[56]. Auf diese Arbeit aufbauend wurde kürzlich von Ndong *et al.* ein Algorithmus präsentiert, der den Operator der kinetischen Energie analytisch auf Basis polysphärischer Koordinaten ableitet[57].

Ein konsistentes atomistisches Modell weniger relevanter Freiheitsgrade aufzustellen, das im Einklang mit den spektroskopischen Ergebnissen steht, ist einer der Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit. Die Modelle werden im Kapitel 6 ausführlicher vorgestellt. In den folgenden Abschnitten steht der Formalismus zur Koordinatentransformation im Vordergrund.

Da Orts- und Impulsoperatoren im Allgemeinen nicht miteinander kommutieren, sind Transformationsabbildungen nicht ohne Weiteres von klassischen Konzepten zu übernehmen. Dies erschwert insbesondere die Formulierung eines allgemeinen Operators der kinetischen Energie. Die Koordinateninformationen, auf denen diese Arbeit basiert, liegen in Form von dreidimensionalen, kartesischen Koordinaten jedes Atomkerns des jeweiligen Systems vor. Diese Geometrien werden in niedrigdimensionale kurvenlineare Koordinaten für die betrachteten Bewegungen abgebildet. Die Berechnung des Operators der kinetischen Energie wird sich auf die 1928 von Boris Podolski vorgestellte Methode beschränken,

²für engl. *Circular Dichroism*.

die die Invarianz des Erwartungswertes der kinetischen Energie unter der Koordinatentransformation ausnutzt[58]. Alternative Methoden und eine mathematische Kritik an Podolskis Formalismus finden sich bei Schaad und Hu[59]. Zuvor werden die benötigten mathematischen Grundbegriffe kurz erläutert.

4.1.1 Transformation von Volumenelementen

Die Norm der Wellenfunktion, ebenso wie Erwartungswerte im quantenmechanischen Formalismus, entsprechen Gebietsintegralen entlang derjenigen Koordinatenlinien, über welche die Wellenfunktion beschrieben wird. Es lässt sich zeigen, dass diese Integrale von der Wahl der Basis – also den gewählten Koordinaten – unabhängig sind. Eine einfache Ersetzungsvorschrift zwischen zwei Koordinatensystemen genügt diesem Sachverhalt jedoch nicht. Es gilt zu berücksichtigen, dass das Differential, das infinitesimale Volumeninkrement des Raumes dV , ebenfalls der Transformation unterliegt. Für eine Abbildung von einer Basis $\{x_i\}$ zu einer Basis $\{q_i\}$ gilt der *Transformationssatz*³:

$$\int f(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = \int f(x_1(q_1, \dots, q_n), \dots) dx_1 \dots dx_n \quad (4.5)$$

$$= \int \tilde{f}(q_1, \dots, q_n) \left| \det \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(q_1, \dots, q_n)} \right| dq_1 \dots dq_n, \quad (4.6)$$

wobei $\frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(q_1, \dots, q_n)} =: J$ die *Jacobi-Matrix* ist. Die Elemente der Matrix werden durch die partiellen Ableitungen der Koordinaten bestimmt:

$$J_{mk} = \frac{\partial x_m}{\partial q_k} \quad (4.7)$$

Daraus lässt sich für die Transformation des Volumeninkrements dV ableiten:

$$dV = |\det J| d\tilde{V} \quad (4.8)$$

Die Determinante der Jacobi-Matrix ist damit die *Funktionaldeterminante* zur Transformation von Volumenelementen. Da das Vorzeichen der Determinante von der beliebigen Reihenfolge der Koordinaten abhängt, muss hier der Betrag verwendet werden. Volumenelemente sind stets positiv definiert.

Können aufgrund von Zwangsbedingungen Freiheitsgrade durch eine Transformation eliminiert werden, bedeutet dies eine Abbildung der Basis in einen Raum niedrigerer Dimensionalität ($\{q_1, \dots, q_l\}$, mit $l < n$, *Submersion*[60]). In diesem, allgemeineren, Fall

³siehe Forster[13], §14.

ist die Jacobi-Matrix nicht mehr quadratisch und folglich die Determinante undefiniert. Abhilfe schafft hier die Multiplikation mit der transponierten Matrix:

$$|\det J| \rightarrow \sqrt{|\det J^T J|} \quad (4.9)$$

Das Produkt einer $(l \times n)$ -Matrix mit einer $(n \times l)$ -Matrix weist die Dimension $(l \times l)$ auf. Damit ist die Matrix $J^T J$ quadratisch mit den Elementen:

$$g_{jk} := \sum_{m=1}^n \frac{\partial x_m}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial x_m}{\partial q_k}. \quad (4.10)$$

Dann ist die Determinante, in diesem Fall *Gramsche Determinante* genannt, $g := \det(g_{ij})$ wie üblich definiert. Der allgemeine Transformationssatz[13, 60] für eine Abbildung von \mathbb{R}^n zu \mathbb{R}^l lautet damit:

$$\int f(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = \int \tilde{f}(q_1, \dots, q_l) \sqrt{|\det J^T J|} dq_1 \dots dq_l \quad (4.11)$$

4.1.2 Transformation von Linienelementen

Die Transformation von Volumenelementen ist auf das Transformationsverhalten von Linienelementen zurückzuführen. An dieser Stelle soll nur auf die Definitionen der im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Größen eingegangen und die algebraischen und topologischen Eigenschaften der hier behandelten Räume nicht weiter beleuchtet werden⁴. Im dreidimensionalen euklidischen Raum kann die Länge einer Kurve durch ihre streckenweise Zerlegung und Projektion auf die drei Raumrichtungen mit einfacher Schulmathematik nach dem Satz des Pythagoras bestimmt werden. Dies entspricht der Längendefinition eines Vektors als die Wurzel aus dem Skalarprodukt des Vektors mit sich selbst. Für ein einzelnes Linienelement ds gilt daher:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 \quad (4.12)$$

oder allgemeiner in höherdimensionalen, euklidischen Räumen:

$$ds^2 = \sum_i dx_i dx_i \quad (4.13)$$

Die Form dieses Skalarprodukts ist auf die *Metrik* des euklidischen Raumes mit kartesischen Koordinaten zurückzuführen. Anschaulich kann man sagen, die Metrik definiert

⁴Eine Zusammenfassung der wichtigsten Sätze und Eigenschaften zu diesem Thema findet sich in den Mathematik-Lehrbüchern [61] und [62]. Für eine ausführliche Auseinandersetzung sei auf die Lehrbücher Forster, *Analysis 3*[13] und Kühnel, *Differentialgeometrie*[60] verwiesen.

die Rechenvorschrift zur Bestimmung von Längen in einem Raum. Sie wird formuliert durch den *metrischen Tensor* g , auch *Maßtensor* oder *Riemann-Metrik*⁵, der den Satz des Pythagoras in folgender Form verallgemeinert:

$$ds^2 = g_{11} dx_1^2 + g_{12} dx_1 dx_2 + g_{22} dx_2^2 + \dots \quad (4.14)$$

Im euklidischen Raum ist der metrische Tensor daher gerade die Einheitsmatrix, $g_{ij} = \delta_{ij}$, wobei δ_{ij} das Kronecker-Delta meint. Die Transformation aus dem euklidischen Raum in eine andere Basis lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$ds^2 = \sum_i dx_i dx_i = \sum_{i,j,k} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} dq_j dq_k \quad (4.15)$$

aus der Analogie zu Gleichung (4.14) lassen sich die Komponenten des metrischen Tensors bestimmen:

$$g_{jk} = \sum_i \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \quad (4.16)$$

Das entspricht gerade der Definition der Gramschen Matrix in Gleichung (4.11) mit den Elementen

$$g_{jk} = \left[J^T J \right]_{jk} . \quad (4.17)$$

Die kontravariante Form g^{jk} zur Rücktransformation sei bestimmt durch

$$\sum_{j,k} g_{jk} g^{jk} = \mathbb{1} \quad \Rightarrow \quad g^{jk} = \sum_i \frac{\partial q_j}{\partial x_i} \frac{\partial q_k}{\partial x_i} \quad (4.18)$$

Bei der Berechnung partieller Ableitungen ist von entscheidender Bedeutung, welche Variablen bei der Differentiation konstant zu halten sind. In den hier genannten Fällen sind das stets all jene Koordinaten, mit denen die Variable, nach der abgeleitet wird, eine Basis aufspannt. Somit gilt:

$$\frac{\partial q_j}{\partial x_i} \equiv \frac{\partial q_j}{\partial x_i} \Big|_{x_{k \neq i} = \text{const.}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \equiv \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \Big|_{q_{k \neq j} = \text{const.}} \quad (4.19)$$

⁵für Bedingungen und Eigenschaften, siehe Kühnel[60], Kapitel 5.

4.1.3 Operator der kinetischen Energie in beliebigen Koordinaten

Ein allgemeiner Hamiltonoperator für ein N Teilchensystem im dreidimensionalen euklidischen Raum lässt sich wie folgt darstellen. Seine Dimension beträgt dabei $n = 3N$.

$$H = \sum_{k=1}^N \hat{T}_k(\vec{\xi}_k, \vec{p}_k) + \hat{V}(\underbrace{x_1, x_2, x_3}_{\vec{\xi}_1}, \underbrace{x_4, x_5, x_6}_{\vec{\xi}_2}, \dots, \underbrace{x_{n-2}, x_{n-1}, x_n}_{\vec{\xi}_N}) \quad (4.20)$$

Der Potentialterm hängt nur von Ortskoordinaten ab und kann daher nach klassischen Ersetzungsvorschriften transformiert werden. Die Transformation des kinetischen Energieoperators gestaltet sich hier schwieriger. Ausgangspunkt für die Herleitung der korrekten Transformation ist der Erwartungswert der kinetischen Energie, der unter einem Basiswechsel invariant bleibt[58]. Zur besseren Übersicht werden zur Bestimmung des Erwartungswertes und der Norm zwei unterschiedliche Vektoren, $\langle \Psi |$ und $|\Phi \rangle$, verwendet, sowie ihre Projektion Ψ_x und Φ_x in den bekannten, durch die Teilchenkoordinaten $\vec{\xi}_k$ aufgespannten Ortsraum. Sie sind definiert durch die Schrödingergleichung im Ortsraum sowie durch die Normierungsbedingung:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_x^* \Psi_x dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (4.21)$$

Da die beteiligten Teilchen auch unterschiedliche Massen besitzen können, werden massenskalierte Koordinaten verwendet.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{p} \hat{p} | \Phi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \hat{p} \Psi | \hat{p} \Phi \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \int \frac{\partial \Psi_x^*}{\partial x_i} \frac{\partial \Phi_x}{\partial x_i} dx_1 \dots dx_n \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j,k=1}^n \int \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial \Psi_x^*}{\partial q_k} \right) \left(\frac{\partial q_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial \Phi_x}{\partial q_j} \right) g^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n \end{aligned} \quad (4.22)$$

Die Ableitungsoperatoren wirken nur innerhalb der Klammern, in der sie auftauchen. Die einzelnen Ableitungsterme kommutieren demnach an dieser Stelle und lassen sich zum metrischen Tensor zusammenfassen.

$$= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j,k=1}^n \int \frac{\partial \Psi_x^*}{\partial q_k} \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial q_j}{\partial x_i} \right) \right) g^{\frac{1}{2}} \frac{\partial \Phi_x}{\partial q_j} dq_1 \dots dq_n \quad (4.23)$$

Da nur die mittleren Koordinatenableitungen vom Index i abhängen, lässt sich die zugehörige Summe in den Ausdruck ziehen. In den folgenden Umformungen ist zu berücksichtigen, dass die Impulsoperatoren nur auf die Wellenfunktionen angewandt werden. Der metrische Tensor kann daher vor den Impulsoperator gezogen werden. Des Weiteren wird der erste Schritt nun wieder rückgängig gemacht und der Impulsoperator des Bra-Vektors (Ableitung nach q_k) unter Ausnutzen der Hermitezität auf den (gesamten) Ket-Zustand angewandt. Anschließend wird die Form wieder auf den Ausgangsausdruck gebracht.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{T} | \Phi \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j,k=1}^n \int \Psi_x^* \frac{\partial}{\partial q_k} \left[g^{jk} g^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_j} \right] \Phi_x dq_1 \dots dq_n \\ &= \int \Psi_x^* \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j,k=1}^n \frac{\partial}{\partial q_k} \left[g^{jk} g^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_j} \right] \frac{1}{g^{\frac{1}{2}}} \right\} \Phi_x dx_1 \dots dx_n \end{aligned} \quad (4.24)$$

Dieser Ausdruck kann nun mit dem Erwartungswert der kinetischen Energie im Ortsraum identifiziert werden

$$= \int \Psi_x^* \hat{T} \Phi_x dx_1 \dots dx_n \quad (4.25)$$

und wir erhalten eine Transformationsvorschrift für einen allgemeinen Operator der kinetischen Energie:

$$\hat{T} \equiv - \sum_{j,k} \frac{\hbar^2}{2} g^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_k} \left[g^{jk} g^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_j} \right] \quad (4.26)$$

Nun haben wir zwar einen Transformationsausdruck für den Operator der kinetischen Energie erhalten, allerdings dessen Anwendung bislang nur auf die normierten Lösungen der Schrödingergleichung im Ortsraum, Ψ_x , gesehen. Um auch die Lösung der Schrödingergleichung im Raum der Zielkoordinaten angeben zu können, muss deren veränderte Normierung noch berücksichtigt werden (vgl. Gleichungen (4.8) und (4.18)):

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \int \Psi_x^* \Phi_x dx_1 \dots dx_n \quad (4.27)$$

$$= \int \Psi_x^* \Phi_x g^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n \quad (4.28)$$

$$\equiv \int \Psi_q^* \Phi_q dq_1 \dots dq_n \quad (4.29)$$

$$\implies \Psi_x = g^{-\frac{1}{4}} \Psi_q \quad (4.30)$$

Damit lässt sich für die kinetische Energie schreiben:

$$\langle \Psi | \hat{T} | \Phi \rangle = \int \Psi_x^* \hat{T} \Phi_x dx_1 \dots dx_n \quad (4.31)$$

$$= \int \Psi_q^* g^{-\frac{1}{4}} \hat{T} g^{-\frac{1}{4}} \Phi_q g^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n \quad (4.32)$$

$$= \int \Psi_q^* g^{\frac{1}{4}} \hat{T} g^{-\frac{1}{4}} \Phi_q dq_1 \dots dq_n \quad (4.33)$$

$$= \int \Psi_q^* \hat{T}_q \Phi_q dq_1 \dots dq_n \quad (4.34)$$

Ist der Hamiltonoperator als Ausdruck der Koordinaten q gegeben, so können die Wellenfunktionen Ψ_q direkt – zum Beispiel mittels Imaginärer Zeitpropagation (siehe Abschnitt 3.2.2) – berechnet werden. Eine vorige Berechnung der Lösungen im Ortsraum ist nicht erforderlich. Der Operator der kinetischen Energie nimmt dann folgende Gestalt an[58]:

$$\begin{aligned} T_q &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j,k} g^{-\frac{1}{4}} \frac{\partial}{\partial q_j} \left[g^{\frac{1}{2}} g^{jk} \frac{\partial}{\partial q_k} g^{-\frac{1}{4}} \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j,k} g^{-\frac{1}{4}} \hat{p}_{q_j} \left[g^{\frac{1}{2}} g^{jk} \hat{p}_{q_k} g^{-\frac{1}{4}} \right] \end{aligned} \quad (4.35)$$

Auf diese Weise lassen sich die gebräuchlichen Impulsdefinitionen $\hat{p}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ wieder zur Berechnung der kinetischen Energie verwenden.

Falls der metrische Tensor g sowie die entsprechenden Komponenten der Gramschen Matrix g^{jk} explizit von den Koordinaten q_j beziehungsweise q_k unabhängig sind, so kommutieren alle auftretenden Größen miteinander und wir erhalten den klassischen Grenzfall:

$$T_{\text{klassisch}} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} g^{jk} p_j p_k \quad (4.36)$$

Das ist insbesondere dann der Fall, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen den Koordinaten x_i und q_j beziehungsweise q_k besteht. Ist g^{jk} konstant, legt das die Identifikation mit einer effektiven Masse des Systems für eine Bewegung in die jeweiligen Richtungen q_j und q_k nahe. Ist diese Trägheit in alle Raumrichtungen gleich, vereinfacht sich der Ausdruck erneut:

$$m_{\text{eff}}^{-1} \equiv g^{jk} \quad (4.37)$$

$$\hat{T}_q = \frac{1}{2 m_{\text{eff}}} \sum_{j,k} \hat{p}_j \hat{p}_k \quad (4.38)$$

Unter diesen Umständen, ist es möglich den Operator der kinetischen Energie auf die übliche Form zu bringen und den gewöhnlichen Sprachgebrauch einer sich bewegenden Masse aufrecht zu erhalten.

4.2 Die zeitunabhängige Kernschrödingergleichung

4.2.1 Die adiabatische Repräsentation und die Born-Oppenheimer-Näherung

Ausgangspunkt unserer Betrachtung ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung für Moleküle. Dabei werden die Positionen der Elektronen durch die Ortsvektoren $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}\}$ und die der Kerne mit Kernladungszahl Z_i durch $\vec{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{n_N}\}$ angegeben. Der Hamiltonoperator lässt sich in fünf Terme zusammenfassen: die kinetischen Energien der Elektronen und der Kerne, die Coulombwechselwirkungen der Elektronen bzw. der Kerne untereinander und ein Kopplungsterm, der die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Kernen berücksichtigt. Damit erhalten wir für die Gesamtschrödingergleichung des Systems:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) &= E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \\ \text{mit } \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) &= \underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R,i}^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_{N,N}} \\ &+ \underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r,i}^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{e,e}} - \underbrace{\sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_{e,N}} \end{aligned} \quad (4.39)$$

Der Kopplungsterm $\hat{V}_{e,N}$ unterbindet eine vollständige Separation von $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ in eine reine Elektronenwellenfunktion und eine reine Kernwellenfunktion. Dennoch empfiehlt sich eine Zerlegung in einen Produktansatz aus einer Kernwellenfunktion, die von elektronischen Koordinaten unabhängig ist, und eine elektronische Wellenfunktion. Um Letztere zu gewinnen bestimmen wir die Lösungen $\phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ der Eigenwertgleichung zum elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_{el} . Der Index n gibt dann denjenigen elektronischen Zustand an, der zur Eigenenergie $\tilde{E}_n(\vec{R})$ gehört:

$$\underbrace{(\hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{N,N})}_{\hat{H}_{\text{el}}} \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = \tilde{E}_n(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.40)$$

Hier hängt $\phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ nur durch die Beiträge $\hat{V}_{e,N}$ und $\hat{V}_{N,N}$ von den Kernkoordinaten, nicht aber von dessen Ableitungen, ab. Diese Eigenwertgleichung kann folglich für festgehaltene Kerngeometrie, also jedes \vec{R} , separat gelöst werden, wodurch der zugehörige Energieeigenwert $\tilde{E}_n(\vec{R})$ entsprechend variiert. In diesem Sinne wird $\phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ als *parametrisch von \vec{R} abhängig* bezeichnet. Wird nun in der Gesamtschrödingergleichung (4.39) die

Wellenfunktion in diese Basis, die sogenannte *adiabatische* Basis, entwickelt, ergeben sich kernkoordinatenabhängige Entwicklungskoeffizienten $\chi_n(\vec{R})$, die *Kernwellenfunktionen*. Es gilt

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.41)$$

Wird dieser Ausdruck in die Gesamtschrödingergleichung eingesetzt und die gesamte Gleichung auf den festen elektronischen Zustand $|\phi_m\rangle$ projiziert, lässt sich die Kernschrödingergleichung in der Basis der elektronischen Zustände herleiten. Zur besseren Übersicht wechseln wir für die Integration über die elektronischen Koordinaten \vec{r} zur Diracschreibweise und bestimmen zunächst die rechte Seite von Gleichung (4.39):

$$\left\langle \phi_m \left| E \sum_n \chi_n(\vec{R}) \right| \phi_n \right\rangle_r = E \sum_n \chi_n(\vec{R}) \underbrace{\langle \phi_m | \phi_n \rangle_r}_{\delta_{nm}} \quad (4.42)$$

$$= E \chi_m(\vec{R}) \quad (4.43)$$

Für die linke Seite ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \left\langle \phi_m \left| \left(\hat{H}_{\text{el}} + \hat{T}_N \right) \sum_n \chi_n(\vec{R}) \right| \phi_n \right\rangle_r \\ &= \sum_n \underbrace{\langle \phi_m | \hat{H}_{\text{el}} | \phi_n \rangle_r}_{\tilde{E}_n(\vec{R}) \delta_{mn}} \chi_n(\vec{R}) + \sum_n \langle \phi_m | \hat{T}_N | \phi_n \rangle_r \chi_n(\vec{R}) \\ &= \sum_n \tilde{E}_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{R}) \delta_{mn} + \sum_{n,i} \frac{-\hbar^2}{2 M_i} \left(\langle \phi_m | \nabla_{R,i}^2 \chi_n(\vec{R}) | \phi_n \rangle_r \right) \end{aligned}$$

nach doppelter Anwendung der Produktregel folgt daraus:

$$\begin{aligned} &= \sum_n \tilde{E}_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{R}) \delta_{mn} + \sum_{n,i} \left[\frac{-\hbar^2}{2 M_i} \nabla_{R,i}^2 \chi_n(\vec{R}) \delta_{mn} \right. \\ & \quad \left. + 2 \underbrace{\left(\langle \phi_m | \nabla_{R,i} | \phi_n \rangle_r \right) \nabla_{R,i} \chi_n(\vec{R})}_{T_{mn}^{(1)}} + \underbrace{\left(\langle \phi_m | \nabla_{R,i}^2 | \phi_n \rangle_r \right) \chi_n(\vec{R})}_{T_{mn}^{(2)}} \right] \quad (4.44) \end{aligned}$$

$$= \sum_n \left(\tilde{E}_n(\vec{R}) \delta_{mn} + \hat{T}_N \delta_{mn} + T_{mn}^{(1)} + T_{mn}^{(2)} \right) \chi_n(\vec{R}) \quad (4.45)$$

Damit ergibt sich die zeitunabhängige *Kernschrödingergleichung* zu:

$$\sum_n \left(\tilde{E}_n(\vec{R}) \delta_{mn} + \hat{T}_N \delta_{mn} + T_{mn}^{(1)} + T_{mn}^{(2)} \right) \chi_n(\vec{R}) = E \chi_m(\vec{R}) \quad (4.46)$$

oder in Matrixschreibweise:

$$\left(\underline{\underline{V}}^{\text{ad}} + \underline{\underline{T}}^{\text{ad}}\right) \underline{\underline{\chi}}^{\text{ad}} = E \underline{\underline{\chi}}^{\text{ad}}, \quad (4.47)$$

Die Energieeigenwerte $\tilde{E}_n(\vec{R})$ der elektronischen Schrödingergleichung übernehmen in dieser Formulierung die Rolle des Operators der potentiellen Energie. Sie werden daher auch als *adiabatische Potential(hyper-)flächen* oder kurz *PES*⁶ bezeichnet. In dieser Repräsentation ist demnach die Potentialmatrix $\underline{\underline{V}}^{\text{ad}}$ diagonal. Neben der kinetischen Energie der reinen Kernwellenfunktion $\chi_n(\vec{R})$ liefert hier der Operator der kinetischen Energie \hat{T}_N auch Beiträge von den elektronischen Wellenfunktionen $\phi_n(\vec{r}, \vec{R})$, sogenannte *nicht-adiabatische* oder *kinetische* Kopplungen, die in $\underline{\underline{T}}^{\text{ad}}$ auch Nebendiagonalelemente besetzen. Die nicht-lokalen, ersten und zweiten Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten sind allerdings typischerweise mehrere Größenordnungen kleiner als die übrigen Beiträge zur Gesamtenergie.

Im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung* werden beide Kopplungsterme $T_{mn}^{(1)}$ und $T_{mn}^{(2)}$ daher vernachlässigt[63]. Anschaulich bedeutet dies, dass der elektronische Zustand eines Systems von einer Änderung der Kerngeometrie unbeeinflusst bleibt. Diese Annahme ist aber insbesondere in der Nähe vermiedener Kreuzungen nicht haltbar (siehe Abschnitt 4.2.3).

Unter Vernachlässigung der beiden Kopplungsterme ist der Hamiltonoperator in Matrixschreibweise diagonal⁷. Damit vereinfacht sich Gleichung (4.46) und lässt sich für jeden elektronischen Zustand separat auswerten:

$$\left(\tilde{E}_n(\vec{R}) + \hat{T}_N\right) \chi_n(\vec{R}) = E \chi_n(\vec{R}), \quad (4.48)$$

wobei E die Gesamtenergie einer Wellenfunktion beschreibt. Diese Darstellung hat jedoch insbesondere zur Folge, dass ohne äußere Störung ein elektronischer Übergang innerhalb des Systems – z. B. nach einer Photoanregung – unterbunden wird.

4.2.2 Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung: Die diabatische Repräsentation

Im letzten Abschnitt wurde die Born-Oppenheimer-Näherung vorgestellt, in der eine adiabatische Basis elektronischer Zustände angenommen wird, deren Energieeigenwerte zu kontinuierlichen Potentialhyperflächen führen, auf denen die Kerndynamik stattfindet.

⁶für engl. *Potential Energy Surface*.

⁷Dazu ist es streng genommen nicht nötig, die Hauptdiagonalbeiträge $T_{nn}^{(1)}$ und $T_{nn}^{(2)}$ ebenfalls zu vernachlässigen. Werden sie weiterhin berücksichtigt, spricht man von der *Born-Huang-Näherung*[64].

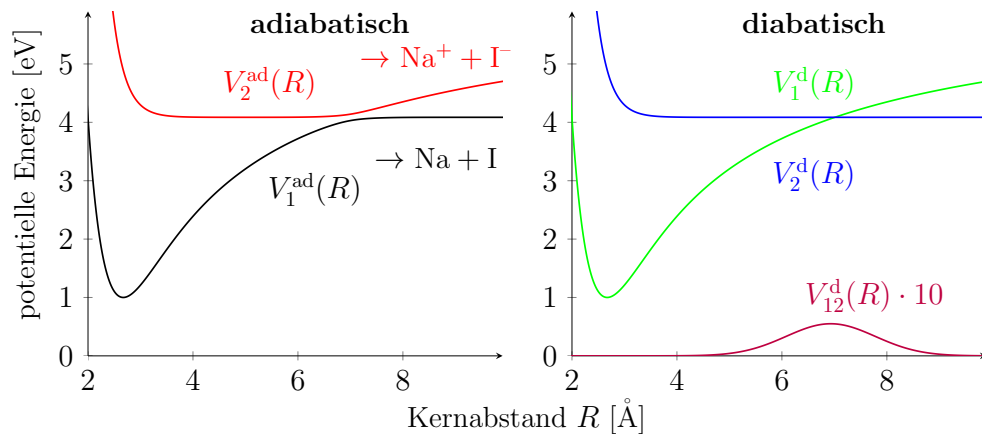


Abbildung 4.1: LINKS: Adiabatische Potentialflächen des Natriumiodids in Abhängigkeit des Kernabstands R . Während der elektronische Grundzustand im gebundenen Bereich überwiegend ionisch ist, dissoziiert derselbe adiabatische Zustand in neutrale Zerfallsprodukte. Im ersten elektronisch angeregten Zustand verhält es sich umgekehrt. Im Bereich der vermiedenen Kreuzung wechselt somit der elektronische Charakter der Zustände.

RECHTS: Diabatische Potentialflächen[65, 66]: Die Potentialflächen sind im Schnittpunkt entartet, die Potentialmatrix weist jedoch in dieser Region ortsabhängige Kopplungen (hier zehnfach verstärkt dargestellt) auf. Der elektronische Charakter bleibt entlang der gesamten Kurve erhalten.

Die kinetischen Kopplungen der elektronischen Zustände untereinander wurden dabei vernachlässigt. Diese Näherungen versagen aber gerade in der Nähe von *vermiedenen Kreuzungen*. An diesen Stellen kann sich der elektronische Charakter eines Zustandes schlagartig ändern, wie Abbildung 4.1 exemplarisch für eine ionische beziehungsweise kovalente Elektronenkonfiguration illustriert. In der Nähe der Kreuzung ist die elektronische Wellenfunktion stark von der Kerngeometrie abhängig und die Terme $T_{mn}^{(1)}$ und $T_{mn}^{(2)}$ aus Gleichung (4.46) gewinnen an Bedeutung. Erreichen Sie die Größenordnung der Differenz benachbarter Potentialflächen, kann ein elektronischer Übergang herbeigeführt werden.

Die Berechnung der kinetischen Kopplungselemente erweist sich jedoch häufig als schwierig. Einen Ausweg bietet eine unitäre Transformation, die durch Minimierung von $T_{mn}^{(1)}$ und $T_{mn}^{(2)}$ den Operator der kinetischen Energie der Kerne diagonalisiert. Der Operator der potentiellen Energie erhält hingegen unter derselben Transformation nun kernkoordinatenabhängige Kopplungselemente. Im Verlauf der Potentialflächen bleibt nun der elektronische Charakter eines Zustands weitgehend erhalten. Die resultierenden Potentialflächen kreuzen sich nun, man spricht von *diabatischen Potentialen*[67, 68].

Formal kann die Bestimmung der diabatischen Zustände u. a. wie folgt durchgeführt werden: Der elektronische Anteil der Gesamtwellenfunktion (siehe Gleichung (4.41)) wird für eine feste Kerngeometrie \vec{R}_0 (in den Potentialtermen durch den hochgestellten Index 0 referenziert) bestimmt und im Folgenden als kernkoordinatenunabhängig⁸ angenommen. Sie lässt sich schreiben als:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \phi_n(\vec{r}, \vec{R}_0) \chi_n^{(0)}(\vec{R}), \quad (4.49)$$

wobei $\phi_n(\vec{r}, \vec{R}_0)$ die elektronische Schrödingergleichung analog zu Gleichung (4.40) löst:

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N}^0 + \hat{V}_{N,N}^0 \right] \phi_n(\vec{r}, \vec{R}_0) = \tilde{E}_n(\vec{R}_0) \phi_n(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (4.50)$$

Mit diesem Ansatz für die Gesamtwellenfunktion kann erneut die zeitunabhängige Schrödingergleichung formuliert und auf den Zustand $\phi_m(\vec{r}, \vec{R}_0)$ projiziert werden, um die Matrixform zu erhalten.

$$\begin{aligned} \sum_n H_{mn} \chi_n^{(0)}(\vec{R}) &= \sum_n \left[\left(\hat{T}_N + \tilde{E}_n(\vec{R}_0) \right) \delta_{mn} + U_{mn}(\vec{R}) \right] \chi_n^{(0)}(\vec{R}) \\ &= E \chi_m^{(0)}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$\text{mit } U_{mn}(\vec{R}) = \left\langle \phi_m \left| \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{N,N} - \hat{V}_{e,N}^0 - \hat{V}_{N,N}^0 \right| \phi_n \right\rangle_r$$

Durch diese Abbildung wurden die kinetischen Kopplungselemente durch die rein kernkoordinatenabhängigen Potentialkopplungselemente $U_{mn}(\vec{R})$ ersetzt. Man erhält die diabatische Potentialmatrix:

$$V_{mn}^d(\vec{R}) = \tilde{E}_n(\vec{R}_0) \delta_{mn} + U_{mn}(\vec{R}) \quad (4.52)$$

Die miteinander koppelnden diabatischen Potentialflächen gleich bleibenden elektronischen Charakters können sich an der Stelle der vermiedenen Kreuzung nun tatsächlich kreuzen. Man erhält die diabatischen Potentialflächen als die Diagonalelemente der Potentialmatrix:

$$V_{nn}^d(\vec{R}) = \tilde{E}_n(\vec{R}_0) + U_{nn}(\vec{R}) \quad (4.53)$$

Es ist noch wichtig anzumerken, dass die vorgestellte Diabatisierung nicht eindeutig ist. Die Form der diabatischen Potentialflächen hängt empfindlich von der freien Wahl der Referenzgeometrie \vec{R}_0 ab, wodurch die entsprechenden Kopplungselemente determiniert werden. In jeder diabatischen Basis gilt jedoch, dass die Eigenwerte der diabatischen Potentialmatrix gerade die adiabatischen Potentialhyperflächen reproduzieren. Eine unitäre

⁸Aufgrund der Verwendung einer adiabatischen Ausgangsbasis spricht man bei dieser Art Diabatisierung auch von einer *groben adiabatischen Basis*, engl. *crude adiabatic basis*[69].

Transformation, die die diabatische Potentialmatrix diagonalisiert, transformiert demnach die Wellenfunktion in das adiabatische Bild. Sind diabatische und adiabatische Basis vollständig, gilt

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \phi_n^d(\vec{r}, \vec{R}_0) \chi_n^{(0)}(\vec{R}) \quad (4.54)$$

$$= \sum_n \phi_n^{\text{ad}}(\vec{r}, \vec{R}) \chi_n(\vec{R}) \quad (4.55)$$

Mit der Transformationsmatrix A_{mn} kann der Übergang zwischen den Bildern durchgeführt werden:

$$A_{mn, \vec{R}_0}(\vec{R}) = \int \left(\phi_m^{\text{ad}}(\vec{r}, \vec{R}) \right)^* \phi_n^d(\vec{r}, \vec{R}_0) d^3r \quad (4.56)$$

Diese Matrix bildet die diabatische Wellenfunktion bei fester Kerngeometrie \vec{R}_0 in die adiabatische Basis ab. Ihre Elemente sind aufwendig zu bestimmen, da sie die Berechnung der elektronischen Eigenfunktionen in beiden Basen voraussetzt. Eine komfortable Alternative eröffnet sich, wenn man die Transformation der Potentialmatrizen betrachtet:

$$A_{\vec{R}_0}(\vec{R}) V_{\vec{R}_0}^d(\vec{R}) A_{\vec{R}_0}^{-1}(\vec{R}) = V^{\text{ad}}(\vec{R}) \quad (4.57)$$

Da $V^{\text{ad}}(\vec{R})$ *per definitionem* eine Diagonalmatrix ist, entspricht die Ähnlichkeitstransformation durch $A_{\vec{R}_0}(\vec{R})$ gerade der Diagonalisierung der Matrix $V_{\vec{R}_0}^d(\vec{R})$. Ihre Eigenwerte sind die Elemente von $V^{\text{ad}}(\vec{R})$. Damit lässt sich aus Gleichung (4.57) die Transformationsmatrix $A_{\vec{R}_0}(\vec{R})$ und ihre Adjungierte $A_{\vec{R}_0}^{-1}(\vec{R})$ eindeutig bestimmen, solange alle Elemente der diabatischen Potentialmatrix bekannt sind. Umgekehrt ist diese Transformation jedoch nicht eindeutig: Die Bestimmung der diabatischen Potentialflächen aus der adiabatischen Potentialmatrix hängt von der freien Wahl von \vec{R}_0 ab. Darüber hinaus ist es gegebenenfalls auch möglich, eine vollständige, diabatische elektronische Basis zu definieren, ohne auf die Ergebnisse adiabatischer Entwicklungen bei fester Geometrie zurückzugreifen[70]. Es muss allerdings noch darauf hingewiesen werden, dass derartige strikte diabatische Basen im Allgemeinen nur in eindimensionalen Systemen existieren. In höherdimensionalen ist es häufig nicht möglich, die nicht-adiabatischen Kopplungselemente für alle Geometrien \vec{R} zu eliminieren[69–71]. In diesen Fällen wird die Minimierung der Kopplungsterme angestrebt⁹.

⁹Weitere Informationen sowie verschiedene Methoden zur Diabatisierung finden sich bei Domcke, Yarkony, Köppel[70], Kapitel 4.

4.2.3 Kreuzungspunkte der Potentialflächen: Conical Intersections

Wie bereits diskutiert, erhält man die adiabatischen Potentialflächen durch schrittweises Lösen der elektronischen Schrödingergleichung und kontinuierliches Verbinden der erhaltenen Energieeigenwerte. Dies geschieht für verschiedene Symmetrien der elektronischen Wellenfunktionen unabhängig voneinander. Die folgende Darstellung bezieht sich daher nur auf Flächen gleicher Symmetrie[72].

An Punkten, an denen sich die Potentialflächen nahe kommen, kann sich der elektronische Charakter der Kurven stark ändern (siehe Abbildung 4.1), sodass nicht-adiabatische Kopplungen zwischen den Potentialen groß werden. In einem Zweizustandssystem führen wachsende Kopplungen dazu, dass sich die adiabatischen Kurven aus dem Weg gehen. Man spricht hier von *vermiedenen Kreuzungen*¹⁰. Dies wird verdeutlicht, wenn wir, wie im vorigen Abschnitt dargestellt, von der diabatischen Beschreibung ausgehen und die Potentialmatrix punktweise diagonalisieren:

$$\underline{V}^d = \begin{pmatrix} V_1^d & V_{12}^d \\ V_{21}^d & V_2^d \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad V_{12}^d = V_{21}^d \quad (4.58)$$

Die Eigenwerte dieser Matrix bilden die adiabatischen Potentialflächen:

$$V_1^{\text{ad}} = V_+ = \frac{V_1^d + V_2^d}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(V_1^d - V_2^d)^2 + 4|V_{12}^d|^2} \quad (4.59)$$

$$V_2^{\text{ad}} = V_- = \frac{V_1^d + V_2^d}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(V_1^d - V_2^d)^2 + 4|V_{12}^d|^2} \quad (4.60)$$

Der Abstand der Potentialflächen ergibt sich folglich zu:

$$\Delta V_{\pm} = |V_+ - V_-| = \sqrt{(V_1^d - V_2^d)^2 + 4|V_{12}^d|^2} \quad (4.61)$$

Dies bedeutet, dass das Kopplungselement V_{12}^d , welches den teilweise erfolgenden Übergang zwischen den Potentialflächen bestimmt, auch die Aufspaltung der adiabatischen Potentiale bewirkt¹¹.

Wigner und von Neumann[72] zeigten bereits 1929, dass somit eine Kurvenkreuzung – also eine *Entartung* der Potentialflächen – nur dann auftreten kann, wenn folgende unabhängige Bedingungen erfüllt sind:

$$V_1^d = V_2^d \quad \text{und} \quad |V_{12}^d| = 0 \quad (4.62)$$

¹⁰engl: *avoided crossings*.

¹¹Eine allgemeinere Betrachtung des energetischen Verhaltens in der Nähe von Entartungspunkten unter Verwendung der Störungstheorie findet sich bei Landau und Lifschitz[73], Kapitel XI, §79.

Weist ein System also N innere Freiheitsgrade auf, kann es durch diese Einschränkungen in maximal $N - 2$ Dimensionen zu einer Kreuzung der Zustände kommen. Das hat insbesondere zur Folge, dass in eindimensionalen Systemen (wie zweiatomige Moleküle) im Allgemeinen keine Kreuzungen existieren¹². Für ein System mit nur zwei Freiheitsgraden beschränkt sich die Kreuzungsregion damit auf einen Punkt. Da die beiden sich treffenden Potentialflächen sich lokal in der Umgebung des Kreuzungspunktes voneinander entfernen, beschreiben sie damit gerade zwei mit der Spitze aufeinander stehende Konen. Man spricht in diesem Fall auch von einer *konischen Durchschneidung* (CI¹³). Dieser Begriff wird analog für höherdimensionale Systeme (polyatomare Moleküle) verwendet, auch wenn hier dank steigender Zahl variierbarer Parameter die Durchschneidung eine $(N - 2)$ -dimensionale Mannigfaltigkeit darstellen kann – einen sogenannten *seam of conical intersections*¹⁴.

Die Bedeutung konischer Durchschneidungen für nicht-radiative Übergänge zwischen adiabatischen Potentialflächen wurde 1937 von Teller hervorgehoben[74]: Das Erreichen der Umgebung einer konischen Durchschneidung ermöglicht den kohärenten Übergang zwischen elektronischen Zuständen ohne äußere Störung. Dadurch kann - je nach Stärke der Kopplungselemente - ein sehr schneller Zustandswechsel realisiert werden. Inzwischen sind zahlreiche Systeme bekannt, in denen konische Durchschneidungen das molekulare Verhalten nach Photoanregung wesentlich bestimmen[75]. So konnte beispielsweise die hohe Photostabilität von Nucleobasen, den DNS-Bausteinen, gegenüber UV-Strahlung durch den schnellen Übergang erklärt werden[76]. In dieser Eigenschaft werden konische Durchschneidungen für die im Abschnitt 6.2 beschriebenen Dynamiken zur nicht-strahlenden Desaktivierung organischer Halbleiter eine wesentliche Rolle spielen.

Darüber hinausgehende Phänomene, wie beispielsweise auftretende Phasenwechsel (*Berry-Phase*[77]), werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Eine umfassende Darstellung der Eigenschaften und dynamischen Phänomene an konischen Durchschneidungen findet sich in der Monographie von Domcke, Yarkony und Köppel[70] sowie in den Übersichtsartikeln zur theoretischen Behandlung der Dynamik an CIs[69], zu ihrer Bedeutung für die Desaktivierung von Photoanregungen[71] und allgemeiner zu ihrer Rolle in Molekülspektroskopie und -dynamik[78].

¹²Dies ist die zentrale Aussage der *non-crossing rule*[72].

¹³für engl. *Conical Intersection*.

¹⁴dt. *Naht konischer Durchschneidungen*. Eine deutsche Bezeichnung ist jedoch in der Literatur nicht geläufig.

4.3 Wellenpaketdynamik auf Potentialflächen

Im vorigen Abschnitt wurde die zeitunabhängige Kernschrödingergleichung (4.46) für einen festen elektronischen Zustand definiert. Für einen gebundenen Zustand in einer Dimension erhält man als Lösung diskrete Kernwellenfunktionen $\chi_n(R)$ mit der Quantenzahl n und den Energieeigenwerten E_n . Der hier auftretende, zeitunabhängige Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ determiniert das zeitliche Verhalten der Kernwellenfunktionen durch die *zeitabhängige Schrödingergleichung*:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R, t) = \hat{H}(R) \Psi(R, t) \quad (4.63)$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung erhält man als Summe aller stationären Lösungen mit ihrer jeweiligen Zeitentwicklung (vergleiche Abschnitt 2.1.2)

$$\Psi(R, t) = \sum_n c_n \chi_n(R) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (4.64)$$

Wird ein molekulares System elektronisch angeregt, so werden bei hinreichend großer spektraler Breite des anregenden Feldes mehrere stationäre Zustände der Kernwellenfunktion simultan, und damit *kohärent*, angeregt¹⁵. Durch die Überlagerung dieser Zustände wird dabei ein lokalisiertes *Wellenpaket* erzeugt.

Ohne eine äußere Störung bleibt die Kohärenz erhalten und das Wellenpaket propagiert, wobei es im Allgemeinen zu Dispersion und Interferenzeffekten kommt¹⁶. Die Dynamik des Wellenpakets wird dabei nach Gleichung (4.64) vollständig durch die Energieeigenwerte der besetzten stationären Zustände bestimmt. Präziser formuliert sind nicht die absoluten Energien der Zustände entscheidend für die Dynamik, sondern die *Energiedifferenzen* zwischen den besetzten Zuständen. Dies lässt sich am Beispiel eines Zweizustandssystems leicht zeigen: Das Wellenpaket werde beschrieben durch

$$\Psi(R, t) = c_1 \chi_1(R) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} + c_2 \chi_2(R) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t}. \quad (4.65)$$

Dann gilt für die zeitabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit:

$$\begin{aligned} |\Psi(R, t)|^2 &= |c_1|^2 |\chi_1(R)|^2 + |c_2|^2 |\chi_2(R)|^2 \\ &\quad + 2 \operatorname{Re} \left\{ c_1^* c_2 \chi_1^*(R) \chi_2(R) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t} \right\} \end{aligned} \quad (4.66)$$

¹⁵Durch eine Fouriertransformation kann die spektrale Breite eines zeitlich begrenzten Pulses abgeschätzt werden durch $\Delta E \geq 2\pi \hbar / \Delta t$. Zur kohärenten Anregung mehrerer Schwingungsniveaus einer Molekylvibration sind typischerweise Pulsdauern im Femtosekundenbereich nötig[79].

¹⁶Bei spektroskopischen Experimenten in der Gasphase kann man näherungsweise von störungsfreien Systemen ausgehen. Zur Berechnung von Pump-Probe-Signalen in der Gasphase anhand von Wellenpaketdynamik auf Potentialflächen siehe zum Beispiel Stock und Domcke[80].

Dabei bleibt die Zeitabhängigkeit ausschließlich im Argument der Exponentialfunktion erhalten, in die des Weiteren nur die Energiedifferenz $E_2 - E_1$ eingeht.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass diese Dynamik in harmonischen Potentialen zu einem klassischen zeitlichen Verhalten von Erwartungswerten führt. Dies ist die zentrale Aussage des *Ehrenfesttheorems* (Abschnitt 4.3.1).

Im anharmonischen Fall hingegen versagt die klassische Beschreibung für quantenmechanische Systeme, da das Wellenpaket asymmetrisch verbreitert wird und seine Form verliert. Entwickelt sich das System jedoch in gebundenen Zuständen über hinreichend lange Zeiten ungestört, so bildet sich periodisch wiederkehrend erneut die Form des ursprünglichen Wellenpakets aus. Diese Zeitpunkte werden als *revivals*¹⁷ bezeichnet. In diesem Fall stellt die klassische Beschreibung für kleine Zeiträume üblicherweise wieder eine adäquate Näherung dar (Abschnitt 4.3.2). Dieser Revivaleffekt wurde in Form der Auslöschung und anschließender Regeneration von Oszillationen in der Zeitkorrelationsfunktion erstmals 1980 von Eberly, Narozhny und Sanchez-Mondragon am Jaynes-Cummings-Modell¹⁸ analytisch erklärt[82].

Zwischen dem Verlust und dem Wiederaufleben der ursprünglichen Form des Wellenpakets kommt es zu Zeitpunkten der sogenannten *fractional revivals* zur Ausbildung wellenpaketähnlicher Strukturen (Abschnitt 4.3.3). Dabei bilden sich zwei oder mehr lokalisierte Wellenpakete aus, deren jeweilige Dynamik gut in der harmonischen Näherung beschreibbar ist. Der Erwartungswert des Gesamtsystems genügt jedoch keinem klassischen Verhalten. Eine theoretische Beschreibung der *fractional revivals* wurde 1989 von Averbukh und Perelman geliefert[83]. Experimentelle Bestätigungen dieses Effekts finden sich für Rydbergatome bei Yeazell und Stroud[84] und für das Natrium-Dimer bei Baumert *et al.*[85]. Ein ausführlicher Übersichtsartikel über *revivals* und *fractional revivals* ist bei Robinett[86] zu finden.

4.3.1 Das Ehrenfesttheorem

Das *Ehrenfesttheorem*[87] (Gleichung (4.67)) beschreibt die zeitliche Änderung von Erwartungswerten und erlaubt unter bestimmten Bedingungen das Verhalten quantenmechanischer Systeme durch klassische Betrachtungen zu beschreiben¹⁹. Es lässt sich aus

¹⁷engl. für *Wiederaufleben*. Eine deutsche Bezeichnung ist in der Literatur nicht geläufig.

¹⁸Ein Zweizustandsmodell eines Atoms im resonanten Laserfeld, das ebenfalls quantisiert beschrieben wird, siehe [81].

¹⁹Details sowie weiterführende Betrachtungen zum Ehrenfesttheorem finden sich in den Lehrbüchern zur Quantenmechanik, z. B. Sakurai[26], Kapitel 2.

der zeitlichen Änderung des Impulserwartungswerts durch Einsetzen der zeitabhängigen Schrödingergleichung gewinnen:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle &= -i\hbar \int d^3x \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{x}) \right) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}) + \psi^*(\vec{x}) \vec{\nabla} \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}) \right) \right] \\
 &= -i\hbar \int d^3x \left[-\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^*(\vec{x}) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}) + \frac{1}{i\hbar} \psi^*(\vec{x}) \vec{\nabla} \left(\hat{H} \psi(\vec{x}) \right) \right] \\
 &= - \int d^3x \psi^*(\vec{x}) \left(\vec{\nabla} \hat{H} \right) \psi(\vec{x}) \\
 &= - \left\langle \left(\vec{\nabla} \hat{H} \right) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{4.67}$$

Analog kann für den Ortserwartungswert gezeigt werden:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{x}\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \hat{H} \right\rangle \quad \text{mit} \quad \frac{\partial}{\partial \vec{p}} = \left(\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right)^\top \tag{4.68}$$

Für ein Teilchen in einem Potential $\hat{V}(\vec{x})$ gilt damit:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = - \left\langle \vec{\nabla} \hat{V}(\vec{x}) \right\rangle \quad \text{und} \quad \frac{d}{dt}\langle\vec{x}\rangle = \frac{\langle\vec{p}\rangle}{m} \tag{4.69}$$

$$\Rightarrow m \frac{d^2}{dt^2}\langle\vec{x}\rangle = - \left\langle \vec{\nabla} \hat{V}(\vec{x}) \right\rangle \tag{4.70}$$

Diese Formulierung weist eine starke Ähnlichkeit zur Newtonschen Bewegungsgleichung auf. Hier tritt genau dann eine zeitliche Änderung des klassischen Impulses \vec{p}_{cl} eines Teilchens ein, wenn eine resultierende Kraft wirkt, wobei eine Kraft als lokaler Gradient eines skalaren Potentialfeldes $V_{\text{cl}}(\vec{x}_{\text{cl}})$ verstanden werden kann. Der Impuls determiniert wiederum die zeitliche Änderung der Position des Teilchens \vec{x}_{cl} . Im klassischen Bild gilt daher:

$$\frac{d}{dt}\vec{p}_{\text{cl}} = -\vec{\nabla} V_{\text{cl}}(\vec{x}_{\text{cl}}) \quad \Rightarrow \quad m \frac{d^2}{dt^2}\vec{x}_{\text{cl}} = -\vec{\nabla} V_{\text{cl}}(\vec{x}_{\text{cl}}) \tag{4.71}$$

Der Unterschied zwischen quantenmechanischem und klassischem Formalismus besteht hier darin, dass es sich in der Newtonschen Gleichung um ein Punktteilchen mit festem Ort x_{cl} handelt, während die Wellenfunktion in Gleichung (4.67) über eine endliche Breite verfügt und nur der Erwartungswert des Aufenthalts diskret ist. Die Äquivalenz zwischen klassischer und quantenmechanischer Beschreibung der Dynamik liegt dann vor, wenn in Gleichung (4.71) eine Ersetzung $\vec{x}_{\text{cl}} \rightarrow \langle\vec{x}\rangle$ oben gezeigte quantenmechanische Relation (4.70) liefert. Dies ist genau dann der Fall, wenn $\langle\vec{\nabla}_{\vec{x}} \hat{V}(\vec{x})\rangle = \vec{\nabla}_{\langle\vec{x}\rangle} \hat{V}(\langle\vec{x}\rangle)$ gilt. Erfüllt das Potential \hat{V} diese Bedingung, verhalten sich die Erwartungswerte des quantenmechanischen Systems in der Zeit gerade wie klassische Teilchen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

Für die zeitliche Änderung des Impulsvektors ist dies nur dann der Fall, wenn das Potential $\hat{V}(\vec{x})$ quadratisch von \vec{x} abhängt. Für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator gilt beispielsweise:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2\hat{x}^2 & (4.72) \\ \Rightarrow \frac{d}{dt}\langle p \rangle &= -\left\langle \frac{d}{dx}\hat{V}(x) \right\rangle \\ &= -\langle m\omega^2 x \rangle = -m\omega^2\langle x \rangle \\ &= -\frac{d}{d\langle x \rangle}\hat{V}(\langle x \rangle) & (4.73) \end{aligned}$$

Weist der Impulserwartungswert $\langle p \rangle$ klassisches Verhalten auf, dann nach Gleichung (4.69) auch der Ortserwartungswert $\langle x \rangle$. Im Potential des harmonischen Oszillators genügen beide damit klassischen Verläufen. Tritt jedoch eine Anharmonizität im Potentialverlauf auf, treten nicht-klassischer Effekte auf.

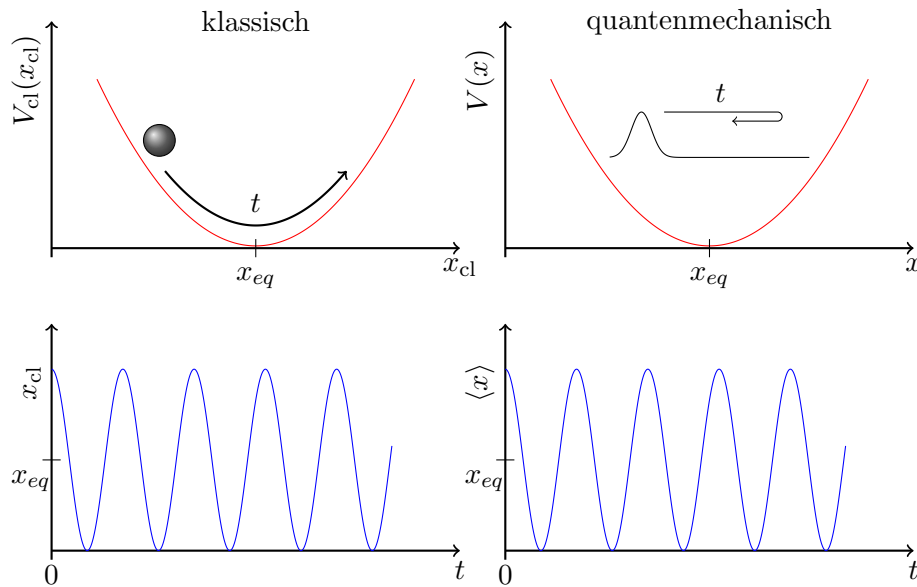


Abbildung 4.2: Ein quantenmechanisches Wellenpaket (**rechts**, oben) verfügt während der zeitlichen Propagation in einem harmonischen Potential $V(x)$ bezüglich seines Ortserwartungswertes $\langle x \rangle$ (unten) über denselben zeitlichen Verlauf wie der Aufenthaltsort x_{cl} eines klassischen Objekts (**links**) im korrespondierenden klassischen, harmonischen Potential $V_{cl}(x_{cl})$.

4.3.2 Anharmonische Dynamik

Befindet sich ein Wellenpaket in einem anharmonischen Potential, spiegelt das Ehrenfesttheorem kein klassisches Verhalten wider, die Erwartungswerte von Ort und Impuls verhalten sich nicht länger wie in klassischen Systemen. Für das Wellenpaket bedeutet das, dass sich, im Zuge der Dispersion durch Anteile unterschiedlicher kinetischer Energie, die Form des Wellenpakets unsymmetrisch ändert.

Für kurze Zeiten gehorcht das Wellenpaket anfangs annähernd der harmonischen Dynamik. Im weiteren Verlauf delokalisiert es zunächst, bevor sich anschließend wieder paketartige Strukturen ausbilden. Dieses Verhalten wird erklärbar, wenn wir die Energie des Wellenpakets entwickeln und die dadurch induzierten Zeitskalen miteinander vergleichen[86].

Die energetischen Zustände sind zwar diskret, aber für die folgende Betrachtung verwenden wir die über n kontinuierlich fortgesetzte Funktion $E(n)$, die für $n \in \mathbb{N}$ gerade die n -te Eigenenergie E_n liefert. Die Funktion lässt sich an einer Stelle \tilde{n} entwickeln:

$$E(n) = E(\tilde{n}) + \left. \frac{dE(n)}{dn} \right|_{n=\tilde{n}} (n - \tilde{n}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E(n)}{dn^2} \right|_{n=\tilde{n}} (n - \tilde{n})^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{d^3 E(n)}{dn^3} \right|_{n=\tilde{n}} (n - \tilde{n})^3 + \dots \quad (4.74)$$

Mit der abkürzenden Schreibweise $E^{(m)}(\tilde{n}) = \left. \frac{d^m E(n)}{dn^m} \right|_{n=\tilde{n}}$ ergibt sich damit für die Zeitentwicklung im n -ten Zustand:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} E(n)t} = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[E(\tilde{n})t + E^{(1)}(\tilde{n}) (n - \tilde{n})t + \frac{1}{2} E^{(2)}(\tilde{n}) (n - \tilde{n})^2 t + \frac{1}{6} E^{(3)}(\tilde{n}) (n - \tilde{n})^3 t + \dots \right] \right\} \quad (4.75)$$

In den hier behandelten Potentialen weichen die unterschiedlichen Ordnungen der Ableitungen der Energie in der Regel um Größenordnungen voneinander ab. Dadurch tragen sie zur Zeitentwicklung auf unterschiedlichen, für sie charakteristischen, Zeitskalen bei. Wir definieren die *klassische Umlaufzeit* T_{cl} , die *Revivalzeit* T_{rev} und die *Superrevivalzeit* T_{sup} wie folgt:

$$T_{\text{cl}} = \frac{2\pi\hbar}{E^{(1)}(\tilde{n})} \quad (4.76)$$

$$T_{\text{rev}} = \frac{4\pi\hbar}{E^{(2)}(\tilde{n})} \quad (4.77)$$

$$T_{\text{sup}} = \frac{12\pi\hbar}{E^{(3)}(\tilde{n})} \quad (4.78)$$

Diese Zeiten unterscheiden sich in der Ordnung m der Ableitung der Energie, $E^{(m)}(\tilde{n})$, und variieren im Allgemeinen für verschiedene Werte von \tilde{n} . Gemäß dieser Definition können die charakteristischen Zeiten formal auch negative Werte annehmen. Mit der Eigenfrequenz des \tilde{n} -ten Zustands $\omega_{\tilde{n}} = E(\tilde{n})/\hbar$ erhält man die Zeitentwicklung:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}E(n)t} = \exp\left(-i\omega_{\tilde{n}}t - \frac{2\pi i(n - \tilde{n})t}{T_{\text{cl}}} - \frac{2\pi i(n - \tilde{n})^2t}{T_{\text{rev}}} - \frac{2\pi i(n - \tilde{n})^3t}{T_{\text{sup}}} + \dots\right) \quad (4.79)$$

Der erste Term kann in dieser Formulierung als globale Phase aufgefasst werden, die jeden Vibrationszustand gleichermaßen betrifft. Die Bewegung des Wellenpakets (gemeint ist damit das zeitliche Verhalten des reellen Betragsquadrates der komplexwertigen Wellenfunktion) wird erst durch die *unterschiedliche* Phasenentwicklung der einzelnen Zustände realisiert. Auf die Dynamik hat dieser Term damit keinen Einfluss.

Der zweite Term legt die Zeitskala der Oszillationsperiode des Wellenpakets in der klassischen Näherung fest. In einem harmonischen Oszillator liegen die Energieniveaus äquidistant mit dem Abstand ω zueinander vor. Alle höheren Ableitungen als die erste Ordnung in Gleichung (4.74) verschwinden somit und $T_{\text{cl}} = 2\pi/\omega$ entspricht gerade der klassischen Umlaufzeit eines Objekts im harmonischen Potential. Nach Ablauf der Zeit T_{cl} ist in harmonischen Systemen damit der Anfangszustand wieder vollständig hergestellt. Für diese Komponente der Gesamtwellenfunktion schreiben wir:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{cl}}(R, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n \chi_n(R) e^{-2\pi i(n-\tilde{n})t/T_{\text{cl}}} \\ &= \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi ikt/T_{\text{cl}}}, \end{aligned} \quad (4.80)$$

wobei $k = n - \tilde{n}$ gesetzt wurde. Da in der Regel $T_{\text{cl}} \ll |T_{\text{rev}}|$ kann die Dynamik für kleine Zeiträume $t - t_0 \ll |T_{\text{rev}}|$, in denen gilt $\exp\{-2\pi ik^2t/T_{\text{rev}}\} \approx \text{const.}$, durch die klassische Komponente genähert werden. Der Beitrag durch die globale Phase wird hier zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.

Liegt eine Anharmonizität vor, die durch Hinzunahme des dritten Terms in Gleichung (4.74) erfasst wird, so tritt eine Wiederherstellung des Startwellenpakets erst in der Nähe der Revivalzeit $|T_{\text{rev}}|$ auf, wie sich leicht für Zeiten $t = T_{\text{rev}} + t'$ mit $t' \ll |T_{\text{rev}}|$ zeigen lässt:

$$\begin{aligned} \psi(R, t = |T_{\text{rev}}| + t') &= \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k (|T_{\text{rev}}|+t')/T_{\text{cl}}} e^{-2\pi i k^2 (|T_{\text{rev}}|+t')/T_{\text{rev}}} \\ &= \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k t'/T_{\text{cl}}} \times \\ &\quad \underbrace{e^{-2\pi i k |T_{\text{rev}}|/T_{\text{cl}}}}_{\text{Phasenverschiebung}} \underbrace{e^{-2\pi i k^2}}_{=1} \underbrace{e^{-2\pi i k^2 t'/T_{\text{rev}}}}_{\approx 1} \end{aligned} \quad (4.81)$$

Bis auf eine Phasenverschiebung, die linear von k abhängt, entspricht dies der Dynamik im klassischen Grenzfall. Eine vollständige Regeneration des ursprünglichen Wellenpakets inklusive der absoluten Phasen tritt demnach nur dann auf, wenn das Verhältnis $|T_{\text{rev}}|/T_{\text{cl}}$ ganzzahlig ist. Der Terminus *revival* zum Zeitpunkt $|T_{\text{rev}}|$, der *Quantenrevivalzeit*, meint daher eine Wiederherstellung des dynamischen Verhaltens auf kurzen Zeitskalen sowie der groben Form des Wellenpakets. Da diese Form jedoch wie oben beschrieben für kleine Zeiten $t' \ll |T_{\text{rev}}|$ stabil bleibt, kann die klassische Dynamik diesen Phasenshift ausgleichen. Das Wellenpaket erreicht die Ausgangsposition in sehr guter Näherung zu Zeitpunkten $|T_{\text{rev}}| + t' = j T_{\text{cl}}$, $j \in \mathbb{Z}$. Damit gilt für das Wellenpaket auf kurzen Zeitskalen in der Nähe der Revivalzeit:

$$\begin{aligned} \psi(R, t \approx |T_{\text{rev}}|) &= \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k t/T_{\text{cl}}} \\ &= \psi_{\text{cl}}(R, t) \end{aligned} \quad (4.82)$$

und somit die Wiederherstellung klassischen Verhaltens.

Spielt auf sehr großen Zeitskalen auch der letzte Term der Entwicklung in Gleichung (4.74) eine wichtige Rolle, spricht man von *superrevivals*. Sie sind im Rahmen dieser Arbeit nicht von Bedeutung und werden im Folgenden vernachlässigt.

4.3.3 Fractional Revivals

Auch innerhalb der Zeitspanne $t \in [0, T_{\text{rev}}]$ kommt es zu bestimmten Zeitpunkten zur Ausbildung von paketähnlichen Strukturen, die durch die klassische Komponente ψ_{cl} gut beschreibbar sind [83, 86], wie in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Diese Zeitpunkte werden als *fractional revivals* bezeichnet.

So gilt etwa bei der Hälfte der Revivalzeit $|T_{\text{rev}}|/2$ mit denselben Näherungen wie im vorigen Abschnitt für die Wellenfunktion:

$$\psi(R, t \approx |T_{\text{rev}}|/2) = \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k t/T_{\text{cl}}} e^{-\pi i k^2}$$

da k ganzzahlig ist, gibt der letzte Faktor gerade

$$e^{-\pi i k^2} = \begin{cases} +1 & \text{für } k \text{ gerade} \\ -1 & \text{für } k \text{ ungerade} \end{cases} \quad (4.83)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der klassischen Komponente, finden wir einen analogen Ausdruck bei Zeiten $T_{\text{cl}}/2$:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{cl}}(R, t + T_{\text{cl}}/2) &= \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k (t+T_{\text{cl}}/2)/T_{\text{cl}}} \\ &= \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k t/T_{\text{cl}}} e^{-\pi i k} \end{aligned} \quad (4.84)$$

da $\exp\{-\pi i k^2\} = \exp\{-\pi i k\} = (-1)^k$, gilt für die Gesamtwellenfunktion:

$$\psi(R, t \approx |T_{\text{rev}}|/2) = \psi_{\text{cl}}(R, t + T_{\text{cl}}/2) \quad (4.85)$$

Damit wäre gezeigt, dass die Wellenfunktion bereits zur halben Revivalzeit sehr gut durch den harmonischen Fall genähert werden kann. Diese Form der Wiederherstellung des Wellenpakets wird als *half revival effect* bezeichnet.

Die Anwendbarkeit der harmonischen Beschreibung lässt sich auch für weitere Zeitpunkte zeigen: Betrachten wir den Fall bei $t \approx |T_{\text{rev}}|/4$. Dann gilt für die Gesamtwellenfunktion:

$$\psi(R, t \approx |T_{\text{rev}}|/4) = \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k t/T_{\text{cl}}} e^{-\pi i k^2/2} \quad (4.86)$$

Die Auswirkung des letzten Terms, des *Phasenfaktors*, kann erneut durch eine Fallunterscheidung ausgewertet werden:

$$\begin{aligned} e^{-i\pi (2l)^2/2} &= e^{-2\pi i} = +1 \text{ für } k = 2l \text{ gerade} \\ e^{-i\pi (2l+1)^2/2} &= e^{-2\pi i l^2} e^{-2\pi i l} e^{-i\pi/2} = -i \text{ für } k = 2l + 1 \text{ ungerade} \end{aligned} \quad (4.87)$$

Damit lässt sich die Funktion umschreiben zu:

$$\begin{aligned} e^{-i\pi k^2/2} &= \frac{1-i}{2} + \frac{1+i}{2}(-1)^k \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-i\pi/4} + e^{+i\pi/4} e^{-i\pi k} \right) \end{aligned} \quad (4.88)$$

Durch Ausnutzen der Identität (4.85), die wir bereits beim *half revival* hergeleitet haben, kann nun auch in diesem Fall die Gesamtwellenfunktion aus klassischen Anteil erzeugt werden:

$$\begin{aligned}
 \psi(R, t \approx |T_{\text{rev}}|/4) &= \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k t/T_{\text{cl}}} e^{-\pi i k^2/2} \\
 &= \sum_k c_{k+\tilde{n}} \chi_{k+\tilde{n}}(R) e^{-2\pi i k t/T_{\text{cl}}} \\
 &\quad \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-i\pi/4} + e^{+i\pi/4} e^{-i\pi k} \right) \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e^{-i\pi/4} \psi_{\text{cl}}(R, t) + e^{+i\pi/4} \psi_{\text{cl}}(R, t + T_{\text{cl}}/2) \right] \quad (4.89)
 \end{aligned}$$

Daraus wird ersichtlich, dass sich die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $T_{\text{rev}}/4$ aus zwei Anteilen zusammensetzt, die sich (für kleine Zeiträume) jeweils wie das harmonische Wellenpaket verhalten. Bis auf die konstante Phase sind die beiden Wellenpakete dabei gerade um die Hälfte ihrer klassischen Periodendauer gegeneinander verschoben, bewegen sich also im Potential gerade gegenläufig zueinander. Abbildung 4.3 illustriert diesen Sachverhalt schematisch und zeigt die Auswirkung der gegenläufigen Bewegung auf den Ortserwartungswert.

In linearen Absorptionsspektren ist diese Aufspaltung des Wellenpakets nicht sichtbar, da sie auf die Autokorrelationsfunktion keinen Einfluss hat. Der Revivaleffekt zeigt aber in anharmonischen Potentialen eindeutige Signaturen im vibrationsaufgelösten 2D-Spektrum, wie am Beispiel des Na_2 -Moleküls in Abschnitt 5.4.1 gezeigt wird. In diesem Abschnitt finden sich auch die Simulationsergebnisse zur anharmonischen Dynamik.

Der Nachweis des Revivaleffekts beim Natrium-Dimer wurde bereits durch Pump-Probe Molekularstrahl-Experimente von Baumert *et al.*[85] erbracht und seine Bedeutung für photoelektrische Spektroskopie unter anderem durch Meier *et al.*[88] theoretisch untersucht.

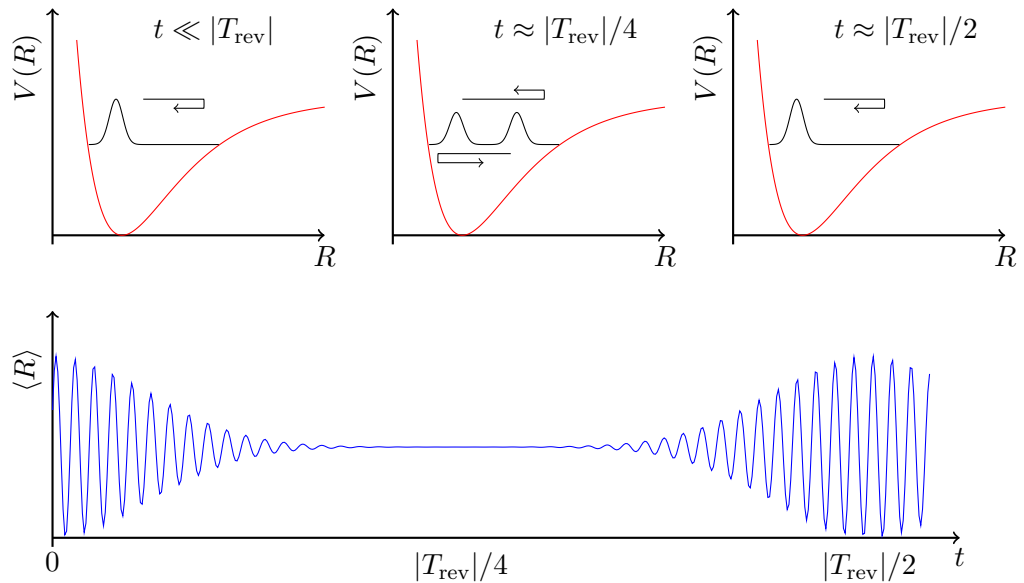


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Revivaleffekts.

LINKS: Für kleine Zeiten t oszilliert das Wellenpaket annähernd klassisch im Potential $V(R)$.

MITTE: Zu Zeiten der *fractional revivals* kommt es zur gleichzeitigen Ausbildung mehrerer Wellenpakete, die für sich genommen klassisches Verhalten aufweisen. Dies gilt jedoch nicht mehr für den Ortserwartungswert.

RECHTS: Zum Zeitpunkt der halben Revivalzeit formiert sich (bis auf einen Phasenunterschied) wieder das ursprüngliche Wellenpaket, bevor es erneut zu einer Aufspaltung kommt.

UNTEN: Zu Beginn und zur halben Revivalzeit, $|T_{\text{rev}}|/2$, genügt der Ortserwartungswert $\langle R \rangle$ dem klassischen Verlauf. Zwischen diesen Zeitpunkten verursacht die Anharmonizität den Zusammenbruch dieser Beschreibung.

4.3.4 Quantum Beats

In der Einleitung zum Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, dass die simultane Anregung zweier Energieniveaus zu Oszillationen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit führt (Gleichung (4.66)). Zerfällt eine solche kohärente Anregung zweier Niveaus durch Fluoreszenz, kann gezeigt werden, dass die Intensität $I_{\text{fl}}(t)$ eines solchen Signals ebenfalls zeitlich periodisches Verhalten aufweist[89]. Im einfachsten Fall, nämlich wenn die beiden angeregten Zustände gleich populiert sind, dieselbe Lebensdauer aufweisen und ihre Übergangsdipolmomente für den Fluoreszenzübergang gleich sind, gilt:

$$I_{\text{fl}}(t) \propto [1 + \cos(\omega_{ab} t + \theta)] e^{-\gamma t}, \quad (4.90)$$

wobei $\hbar\omega_{ab}$ der Differenz der Zustandsenergien entspricht, γ die phänomenologische Zerfallsrate der Anregung beschreibt und der Winkel θ die Phase des Signals angibt. Diese Phase hängt in erster Linie von den Polarisierungen der ein- und austretenden Strahlung ab. Ist die Energiedifferenz klein, so wird das Fluoreszenzsignal entsprechend langsam moduliert. Dieser Effekt entspricht der klassischen Schwebung, wie sie zum Beispiel aus der Akustik geläufig ist. Er trägt daher auch den Namen Quantenschwebung; üblicher, auch in der deutschen Literatur, ist jedoch der Begriff *Quantum Beats*. Dieser Intensitätsverlauf lässt sich mittels Fouriertransformation auswerten und eröffnet damit eine Methode hochauflösender Spektroskopie, der sogenannten *Quantenbeat-Spektroskopie*. Sie wird zum Beispiel zur Auflösung von Rotationsenergien in Molekülen[90] sowie zur Zeeman- und Stark-Aufspaltung in schwachen Feldern und zur Bestimmung der Hyperfeinstruktur von Atomen eingesetzt[91, 92]. Übersichtsartikel finden sich bei Bitto und Huber[93] sowie bei Carter und Huber[89]. Letztere betonen die enge Verwandtschaft von Quantenbeats zum *freien Induktionszerfall* (*FID*²⁰) in der Puls-Fourier-Transform-Kernspinresonanzspektroskopie (PFT-NMR²¹). Hier werden bei Systemen im Magnetfeld durch einen Radiofrequenzpuls Spinzustände von mehreren Wasserstoffatomen angeregt, die aufgrund unterschiedlicher chemischer Umgebungen energetisch aufspalten, und so zu einem modulierten zeitlichen Verhalten in der Magnetisierung – ähnlich dem der oben erwähnten Fluoreszenz – führen[94]. Leichtle *et al.* stellen im Rahmen einer theoretischen Analyse transientser Spektroskopie eine Verbindung zwischen der Modulation optischer Signale und den *revivals* und *fractional revivals* her[95]. Ihr Wellenfunktionsansatz basiert auf einer Linearkombination der besetzten Zustände. Wir wollen im Folgenden einen alternativen Ansatz verfolgen, der auf

²⁰für engl. *Free Induction Decay*.

²¹für engl. *Pulsed Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance*.

der Zerlegung des Hamiltonoperators in (mindestens) zwei Normalmoden ϵ_n^a und ϵ_m^b mit den Quantenzahlen n und m beruht. Es gelte:

$$\hat{H} = \hat{H}^a + \hat{H}^b, \quad (4.91)$$

wobei die Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung gegeben sei als

$$|\Psi, t\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |\phi_n^a \cdot \phi_m^b\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{nm} t} \quad \text{mit} \quad E_{nm} = \epsilon_n^a + \epsilon_m^b \quad (4.92)$$

$$= \sum_{n,m} c_{nm} |\Psi_{nm}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{nm} t} \quad (4.93)$$

Wenn wir zunächst nur eine Anregung pro Mode zulassen, ergeben sich damit vier Energiezustände

$$E_{00} = \epsilon_0^a + \epsilon_0^b, \quad E_{10} = \epsilon_1^a + \epsilon_0^b, \quad E_{01} = \epsilon_0^a + \epsilon_1^b, \quad E_{11} = \epsilon_1^a + \epsilon_1^b \quad (4.94)$$

und die Gesamtwellenfunktion:

$$\begin{aligned} |\Psi, t\rangle &= c_{00} |\Psi_{00}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{00} t} + c_{10} |\Psi_{10}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{10} t} \\ &\quad + c_{01} |\Psi_{01}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{01} t} + c_{11} |\Psi_{11}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{11} t} \end{aligned} \quad (4.95)$$

Unter der Annahme, dass alle Zustände durch die Anregung zu gleichen Anteilen populierte werden (im Folgenden wird der Koeffizient weggelassen), lässt sich der Erwartungswert

eines Operators \hat{A} , der die Population abfragt²², aus 16 Termen zusammensetzen und auf vier Terme mit expliziter Zeitabhängigkeit reduzieren:

$$\langle \Psi, t | \hat{A} | \Psi, t \rangle = \sum_{n,m} \sum_{n',m'} \langle \Psi_{nm} | \hat{A} | \Psi_{n',m'} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{nm} - E_{n'm'})t} \quad (4.96)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{00} \rangle + \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{01} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{00} - E_{01})t} \\ &+ \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{00} - E_{10})t} + \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{00} - E_{11})t} \\ &+ \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{00} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{01} - E_{00})t} + \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{01} \rangle \\ &+ \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{01} - E_{10})t} + \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{01} - E_{11})t} \\ &+ \langle \Psi_{10} | \hat{A} | \Psi_{00} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{10} - E_{00})t} + \langle \Psi_{10} | \hat{A} | \Psi_{01} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{10} - E_{01})t} \\ &+ \langle \Psi_{10} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle + \langle \Psi_{10} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{10} - E_{11})t} \\ &+ \langle \Psi_{11} | \hat{A} | \Psi_{00} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{11} - E_{00})t} + \langle \Psi_{11} | \hat{A} | \Psi_{01} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{11} - E_{01})t} \\ &+ \langle \Psi_{11} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{11} - E_{10})t} + \langle \Psi_{11} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \end{aligned} \quad (4.97)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{00} \rangle + \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{01} \rangle \\ &+ \langle \Psi_{10} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle + \langle \Psi_{11} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \\ &+ \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{01} \rangle \right\} \cdot 2 \cos [(E_{00} - E_{01})t] \\ &+ \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle \right\} \cdot 2 \cos [(E_{00} - E_{10})t] \\ &+ \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \right\} \cdot 2 \cos [(E_{00} - E_{11})t] \\ &+ \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle \right\} \cdot 2 \cos [(E_{01} - E_{10})t] \\ &+ \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \right\} \cdot 2 \cos [(E_{01} - E_{11})t] \\ &+ \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{10} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \right\} \cdot 2 \cos [(E_{10} - E_{11})t] \end{aligned} \quad (4.98)$$

²²Wie zum Beispiel in einem Pump-Probe-Experiment realisiert. Siehe Lee in [96], Appendix 7B.

Mit folgenden Definitionen lässt sich das Ergebnis weiter zusammenfassen:

$$\epsilon_0^a + \epsilon_0^b - \epsilon_0^a - \epsilon_1^b = \epsilon_0^b - \epsilon_1^b := \Delta_b \quad (4.99)$$

$$\epsilon_0^a + \epsilon_0^b - \epsilon_1^a - \epsilon_0^b = \epsilon_0^a - \epsilon_1^a := \Delta_a \quad (4.100)$$

$$\begin{aligned} \implies \langle \Psi, t | \hat{A} | \Psi, t \rangle = & \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{00} \rangle + \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{01} \rangle \\ & + \langle \Psi_{10} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle + \langle \Psi_{11} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \\ & + 2 \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle + \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \right\} \cdot \cos [\Delta_a t] \\ & + 2 \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{01} \rangle + \langle \Psi_{10} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \right\} \cdot \cos [\Delta_b t] \\ & + 2 \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{00} | \hat{A} | \Psi_{11} \rangle \right\} \cdot \cos [(\Delta_a + \Delta_b) t] \\ & + 2 \operatorname{Re} \left\{ \langle \Psi_{01} | \hat{A} | \Psi_{10} \rangle \right\} \cdot \cos [(\Delta_a - \Delta_b) t] \end{aligned} \quad (4.101)$$

Der Erwartungswert weist damit neben den Oszillationen der einzelnen Moden einen schnell oszillierenden Term sowie eine zusätzliche Schwebung auf, deren Frequenz der Differenz der beiden Eigenmoden entspricht. Diese Schwebung hat auf geeignete Messgrößen (zum Beispiel Pump-Probe-Signale) daher ähnliche Auswirkungen wie der Revivaleffekt. Während *revivals* aber bereits durch die Besetzung mehrerer Vibrationszustände einer einzigen Vibrationsmode auftreten, meint *Quantum Beating* im Sprachgebrauch dieser Arbeit die Besetzung mindestens zweier Vibrationsmoden.

4.4 Wechselwirkung elektromagnetischer Felder mit Materie

Grundlage spektroskopischer Experimente ist die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. In den in dieser Arbeit behandelten Prozessen spielen ausschließlich resonante Wechselwirkungen eine Rolle, sodass entweder Energie aus dem Strahlungsfeld von der Probe absorbiert wird oder umgekehrt die Probe spontan oder stimuliert elektromagnetische Strahlung emittiert. In diesem Rahmen wird die Strahlung durch ein klassisches elektrisches Feld²³ $\vec{E}(\vec{x}, t)$ beschrieben, dessen Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$ senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Feldes steht. Damit genügt das Feld als sogenannte *Transversalwelle* den *Maxwell-Gleichungen*[97]²⁴. Eine ebene Welle mit dem Wellenvektor \vec{k} , der die Ausbreitungsrichtung angibt, und der zugehörigen Frequenz ω_k lässt sich dann schreiben als:

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{x}, t) &= \vec{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_k t) \\ &= \frac{\vec{\epsilon}}{2} \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x} + i\omega_k t} + e^{+i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega_k t} \right),\end{aligned}\quad (4.102)$$

wobei der Betrag des Polarisationsvektors ein Maß für die Intensität des Pulses ist. Formal ist diese *monochromatische* Welle unendlich ausgedehnt, erst die kohärente Überlagerung mehrerer kontinuierlicher Wellen unterschiedlicher Frequenzen erzeugen einen *Puls* endlicher Dauer. In den computergestützten Simulationen dieser Arbeit werden ausschließlich gaußförmige Pulse verwendet, deren spektrale Breite damit – bestimmbar durch Fouriertransformation – ebenfalls gaußförmig ausfällt. Die spektrale Breite verhält sich dabei reziprok zur Pulsbreite. Die folgende Darstellung stützt sich zur Übersichtlichkeit dennoch auf monochromatische Wellen – die Theorie kann aber ohne Weiteres auf endliche Pulsbreiten erweitert werden.

Die Auswirkung eines schwachen elektromagnetischen Feldes auf ein System lässt sich im Rahmen der Störungstheorie²⁵ behandeln.

Ist die Ausdehnung des betrachteten Systems deutlich kleiner als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$, können die Exponentialfunktionen in Gleichung (4.102) in einer Reihenentwicklung durch den jeweils ersten Term genähert werden:

$$e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{x}} = 1 \pm i\vec{k} \cdot \vec{x} + \dots \approx 1 \quad (4.103)$$

²³Der magnetische Anteil wird aufgrund der deutlich schwächeren Ankopplung an das System vernachlässigt.

²⁴Kürzlich gelang Courvoisier *et al.* die Erzeugung von transversal beschleunigten Laserpulsen mit nicht geradliniger Ausbreitung[98]. Auch diese exotischen Pulse stellen nach Kammerer *et al.* stabile Lösungen der Maxwell-Gleichungen dar[99].

²⁵Siehe Abschnitt 2.2.3.

Damit unterdrücken wir die Ortsabhängigkeit des elektromagnetischen Feldes. Diese Näherung ist als sogenannte *Dipolnäherung*²⁶ bekannt. Es ergibt sich ein resultierender Störoperator[26, 100] auf ein Teilchen der Ladung e und Masse m von:

$$\hat{W}(t) = -\frac{e}{2mc}\vec{\epsilon}_0 \cdot \hat{\vec{p}} (e^{+i\omega_k t} + e^{-i\omega_k t}) \quad (4.104)$$

Diese impulsbasierte Darstellung kann mithilfe der semi-klassischen Formulierung des Impulses in eine ortsabhängige Darstellung überführt werden[100], die bezüglich des Populationsaustauschs zweier Zustände zur impulsbasierten äquivalent ist:

$$\hat{W}(t) = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E} \quad \text{mit} \quad \hat{\vec{\mu}} = e\hat{\vec{x}} \quad (4.105)$$

Der Operator $\hat{\vec{\mu}}$ steht hier für den vektoriellen Dipoloperator. Der Störoperator stellt die Grundlage für die in dieser Arbeit behandelten Wechselwirkungen zwischen elektrischem Feld und Materie dar. Er ist gemäß dem Korrespondenzprinzip konsistent zur klassischen Elektrodynamik, in der für die potentielle Energie V_{cl} einer freien Ladung e im Potential des elektrischen Feldes gilt:

$$V_{\text{cl}} = e\vec{E} \cdot \vec{x}_{\text{cl}} \quad \rightarrow \quad \hat{W} = e\vec{E} \cdot \hat{\vec{x}}, \quad (4.106)$$

wobei \vec{x}_{cl} den klassischen Aufenthaltsort des Teilchens meint. Dieser Ansatz, die äußere Störung eines quantenmechanischen Systems durch klassische Felder zu beschreiben, wird als *semi-klassisch* bezeichnet.

Zur Vollständigkeit sei noch die resultierende Übergangsrate erster Ordnung für einen Übergang aus dem Zustand n in die Zustände n' genannt:

$$P_{\{n'\} \leftarrow n} \propto \left| \langle n' | \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\epsilon}_0 | n \rangle \right|^2 \delta(E_{n'} - E_n \pm \hbar\omega_k) \quad (4.107)$$

Dieser Ausdruck lässt sich nur sinnvoll interpretieren als Integrand einer Integration über alle Zustandsenergien $E_{n'}$ durch $\int dE_{n'} \rho(E_{n'})$, wobei $\rho(E_{n'})$ die Zustandsdichte meint. Dieser Ausdruck führt auf *Fermis goldener Regel*²⁷ für unendlich ausgedehnte, schwache elektrische Felder. Die Deltafunktion gewährleistet demnach bei Absorptions- und Emissionsprozessen, dass nur resonante Übergänge stattfinden können. Für endliche Pulsbreiten der elektrischen Felder werden die Peaks der Deltafunktion ebenfalls verbreitert²⁸.

²⁶Siehe z. B. Ehlötzky[100], A.6.3.

²⁷Fermi führte in seinem Lehrbuch *Nuclear Physics*[101] den Namen *Golden Rule No 2* ein. Die Ableitung dieser Gleichung geht auf Dirac[102] und Wentzel[103] zurück.

²⁸Siehe Sakurai[26], Kapitel 5.

Der Dipoloperator im Vorfaktor kann in der Basis der Energieeigenfunktionen des ungestörten Systems ausgedrückt werden. Die einzelnen Einträge der sich ergebenden Matrix werden als *Übergangsdipolmomente* bezeichnet. Das Skalarprodukt stellt dann eine Projektion des elektrischen Feldes auf das jeweilige Übergangsdipolmoment zweier Zustände dar. Für molekulare Systeme mit den Elektronenkoordinaten \vec{r} und den Kernkoordinaten \vec{R} kann der Dipoloperator in Elektronen- und Kernanteil zerlegt werden:

$$\hat{\vec{\mu}}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{\vec{\mu}}_e(\vec{r}) + \hat{\vec{\mu}}_K(\vec{R}) \quad (4.108)$$

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für einen Übergang aus einem Vibrationszustand eines festen elektronischen Zustands $\chi_{n,\nu}(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R})$, charakterisiert durch die elektronische Quantenzahl n und die Vibrationsquantenzahl ν , in einen Zielzustand (n', ν') kann dann geschrieben werden als:

$$\begin{aligned} & \langle \chi_{n',\nu'} \phi_{n'} | \hat{\vec{\mu}} | \chi_{n,\nu} \phi_n \rangle_{r,R} \\ &= \langle \chi_{n',\nu'} | \underbrace{\langle \phi_{n'} | \hat{\vec{\mu}}_e | \phi_n \rangle_r}_{\vec{\mu}_{n',n}(\vec{R})} | \chi_{n,\nu} \rangle_R + \langle \chi_{n',\nu'} | \underbrace{\langle \phi_{n'} | \phi_n \rangle_r}_{\delta_{n'n}} \hat{\vec{\mu}}_K | \chi_{n,\nu} \rangle_R \end{aligned} \quad (4.109)$$

Im Rahmen der sogenannten *Condon-Näherung* wird das *elektronische Übergangsdipolmoment* $\vec{\mu}_{n',n}(\vec{R})$ als von den Kernkoordinaten unabhängig angesehen und durch die Gleichgewichtsgeometrie \vec{R}_0 genähert. Damit kann $\vec{\mu}_{n',n} \equiv \vec{\mu}_{n',n}(\vec{R}_0)$ aus dem Integralausdruck gezogen werden.

$$\langle \chi_{n',\nu'} \phi_{n'} | \hat{\vec{\mu}} | \chi_{n,\nu} \phi_n \rangle_{r,R} = \vec{\mu}_{n',n} \langle \chi_{n',\nu'} | \chi_{n,\nu} \rangle_R \quad (4.110)$$

Das Betragsquadrat des elektronischen Übergangsdipolmoments ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmter Übergang unter Einwirkung der äußeren Störung auftritt, und damit ein Maß für die Intensität einer zugehörigen Spektrallinie. Gleiches gilt für den zweiten Term, dessen Betragsquadrat als *Franck-Condon-Faktor*²⁹ bezeichnet wird[26, 100]. Er setzt sich aus dem direkten Überlappungsintegral der Vibrationseigenzustände unterschiedlicher elektronischer Zustände zusammen.

²⁹Ein historischer Abriss über die einzelnen Schritte, die zur quantenmechanischen Formulierung des Franck-Condon-Prinzips führten, und eine umfassende Kritik an populären Fehlinterpretationen der Aussagen des Prinzips findet sich bei Mustroph und Ernst[104].

5 2D-Spektroskopie

Im Gegensatz zu *linearen* optischen Spektren wie Absorptions- und Emissionsspektren, die in der Regel nur Aufschluss über stationäre Energieniveaus der absorbierenden oder emittierenden Zustände eines Systems geben, gewähren Spektren aus *nicht-linearen* Wechselwirkungen Einblicke in die Zeitentwicklung eines Systems nach optischer Anregung. In sogenannten Anrege-Abfrage-Experimenten¹ beispielsweise wird das System zunächst mit einem *pump*-Puls angeregt und anschließend mit einem zeitverzögerten weiteren Puls, dem *probe*-Puls, zur Wechselwirkung gebracht. Durch Variation der Verzögerungszeit zwischen den beiden Pulsen lässt sich die Änderung im zweiten Wechselwirkungsprozess verfolgen, um daraus Rückschlüsse auf die zugrunde liegende Dynamik in den elektronischen Zuständen nach der ersten Anregung ableiten zu können. Durch die Verwendung *ultrakurzer* Pulse gelingt es mit dieser Technik mitunter die Wellenpaketdynamik in Molekülschwingungen sowie Dissoziationsprozessen auf der Femtosekunden-Zeitskala experimentell aufzulösen, wodurch das Gebiet der *Femtosekundenchemie* begründet wurde[79].

Über die Kopplungen beteiligter elektronischer Zustände lassen sich mit dieser Methode jedoch nur indirekt Aussagen treffen. Hier liegen die Vorzüge der zweidimensionalen optischen Spektroskopie (2D-Spektroskopie), die auf Verfahren der zweidimensionalen Kernspinresonanzspektroskopie zurückgeht[94]: unter Zuhilfenahme eines weiteren, dritten einfallenden Pulses² lässt sich ähnlich der Situation einer *Vier-Wellen-Mischung*[107] in einer Probe ein Emissionssignal erzeugen, das die für elektronische Übergänge verantwortlichen Kopplungen im Spektrum als sogenannte *Crosspeaks* nicht nur unmittelbar sichtbar, sondern auch quantitativ messbar macht[108].

Damit erwies sich die Technik der 2D-Spektroskopie unter anderem als geeignete Methode zur Aufklärung der komplexen Vorgänge, die in natürlichen Lichtsammelkomplexen zum effektiven Transport der Anregungsenergie beitragen[6–8]. Übersichtsartikel zur theore-

¹Auch im deutschen Sprachraum wird für diese Technik üblicherweise der engl. Ausdruck *pump-probe*-Spektroskopie gebraucht.

²Experimentell wird in der *heterodynen Detektion* zusätzlich auf einen vierten Puls, den sogenannten *Lokalen Oszillator*, zurückgegriffen, der über spektrale Interferometrie die Bestimmung von Real- und Imaginärteil des komplexwertigen Signals erlaubt[105, 106], wohingegen in *homodyner Detektion* lediglich das Betragsquadrat des emittierten Feldes ermittelt wird[80].

tischen Behandlung der Spektren sowie weiteren Anwendungsbereichen finden sich bei Mukamel[109], Jonas[110] und Cho[108].

Das Hauptanwendungsgebiet der 2D-Spektroskopie liegt sicher im Nachweis elektronischer Kopplungen; die Spektren unterliegen jedoch auch dem Einfluss der Molekülgeometrien und können die Kernbewegungen in den jeweiligen elektronischen Zuständen widerspiegeln[8, 111, 112]. Damit gewähren sie bereits grobe Einblicke in die stattfindende Moleküldynamik. Die in dieser Arbeit durchgeführten fundamentalen Analysen der 2D-Spektroskopie konzentrieren sich auf die generellen Einflüsse von Kernfreiheitsgraden auf vibrationsaufgelöste zweidimensionale Spektren und gehen der Frage nach, welche Informationen im Umkehrschluss aus dem 2D-Spektrum über die kohärente Kernwellenpaketdynamik gewonnen werden können.

Dabei wird zunächst für eine bestimmte Pulsfolge, die mit einem Zweizustandssystem in Wechselwirkung tritt, ein analytischer Ausdruck der zeitabhängigen nicht-linearen Polarisationsfunktion hergeleitet (Abschnitt 5.1.1), der auf eine komplexwertige Spektralfunktion führt, anhand derer sich die Spektren interpretieren lassen[111]. Die Ausarbeitung dieses analytischen Ausdrucks geschah in Kooperation mit K. Renziehausen und V. Engel. Anschließend wird dieser Ansatz auf weitere Konfigurationen erweitert (Abschnitt 5.1.2). Die computergestützten Simulationen werden in einem wellenfunktionsbasierten Bild unter Verwendung störungstheoretischer Ansätze am numerischen Beispiel des Natriumdimers durchgeführt (Abschnitt 5.2). Die Ergebnisse zur Dynamik des Zweiniveausystems werden in den Abschnitten 5.3 und 5.4 vorgestellt. Dabei zeigt sich, dass unter gewissen Umständen bereits der Betrag der Spektren Rückschlüsse über die Wellenpaketdynamik erlaubt, der Real- und der Imaginärteil der Spektren allerdings ein sehr detailliertes Bild der harmonischen und anharmonischen Kernbewegungen liefert, wie sich an den eindeutigen spektralen Signaturen von Revivaleffekten zeigen lässt. Teile der hier präsentierten Ergebnisse sind in den Referenzen [113] und [114] veröffentlicht.

Im Abschnitt 5.5 wird auf Grundlage eines zweiatomigen Modellsystems, das an Interhalogenverbindungen angelehnt ist, der Einfluss eines weiteren elektronisch angeregten Zustands innerhalb der spektralen Breite der Pulse beleuchtet und die in diesem System auftretenden Interferenzterme diskutiert. Die Publikation der hier erzielten Ergebnisse findet sich in Referenz [115].

5.1 Induzierte Polarisation und Spektralfunktion

Ein zweidimensionales Spektrum wird aus der nicht-linearen Wechselwirkung der elektrischen Felder dreier Laserpulse mit einer Probe erhalten. Dabei wird im Material eine Polarisation erzeugt, die zur Emission von Signalen in unterschiedliche Richtungen führt. Zur Untersuchung der Probe wird eines dieser Signale detektiert. Damit entspricht der Aufbau formal dem einer *Vier-Wellen-Mischung*. Das emittierte Signal hängt maßgeblich von der zeitlichen Ordnung der drei einfallenden Pulse ab.

5.1.1 α -Konfiguration der Pulse

Zur theoretischen Beschreibung wird im folgenden Abschnitt zunächst eine Pulsreihenfolge verwendet, wie in Abbildung 5.1 dargestellt: Mit dem Einlauf des ersten Pulses wird der Startzeitpunkt $t = 0$ festgelegt. Ein zweiter sowie ein zu diesem identischer, dritter Puls sind zeitlich um den festen Parameter T_{23} gegen den ersten Puls verschoben. Die Zeitspanne nach Eintreffen des letzten Pulses, die Akquisitionszeit t' , schließlich beschreibt die Entwicklungszeit des Systems, während der die Aufzeichnung des Signals stattfindet. Die Verzögerungszeit $T_{23} \equiv T_2 = T_3$ (s. u.) wird nun in weiteren Durchläufen sukzessive um $\tau \in [0, \tau_{\max}]$ erhöht. Aus der im Material induzierten Polarisation lässt sich anhand der Akquisitionszeit t' und der Verzögerungszeit τ eine komplexwertige Spektralfunktion bestimmen. Die beschriebene Pulsreihenfolge wird hier als α -Konfiguration bezeichnet.

Unter bestimmten Fragestellungen ist die Verwendung anderer Pulsgeometrien sinnvoll, was in Abschnitt 5.1.2 diskutiert wird. Die Herleitung der zugehörigen induzierten Polarisation und Spektralfunktion geschieht jedoch analog zur α -Konfiguration, weshalb wir uns in der folgenden Darstellung auf diesen Fall beschränken werden.

Das klassische, elektrische Feld der drei einlaufenden Pulse lässt sich am Ort \vec{x} zur Zeit t folgendermaßen beschreiben:

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{x}, t) &= \sum_{n=1}^3 \vec{E}_n(\vec{x}, t) \\ &= \sum_{n=1}^3 \vec{\epsilon}_n g_n(t - T_n) \cos\left(\omega_n(t - T_n) - \vec{k}_n \cdot \vec{x}\right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Dabei ist $\vec{\epsilon}_n$ der Polarisationsvektor und ω_n die jeweilige Zentralfrequenz. Die Ausbreitungsrichtung wird durch den Wellenvektor \vec{k}_n bestimmt. Die Funktion $g_n(t - T_n)$ ist die einhüllende Funktion, zentriert um den Zeitpunkt T_n .

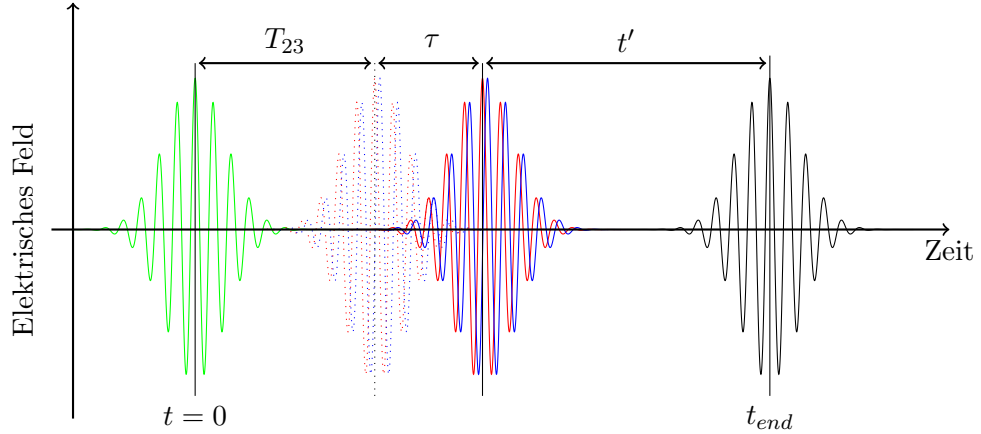


Abbildung 5.1: α -Konfiguration der Pulsfolge: Der zweite (rot) und der dritte Puls (blau) sind gegenüber dem ersten (grün) zeitverzögert. Zusätzlich zur festen Zeit T_{23} wird die Verzögerungszeit $\tau \in [0, \tau_{\max}]$ schrittweise erhöht (die Konfiguration bei $\tau = 0$ ist hier gepunktet angedeutet). Die Akquisitionszeit t' beginnt mit Einlauf des dritten Pulses. In dieser Zeit kommt es zur Emission des Signals (schwarz).

Die reelle Kosinusfunktion kann durch zwei komplexwertige Exponentialfunktionen ausgedrückt werden, die zwei gegenläufige ebene Wellen beschreiben. Das elektrische Feld jedes Pulses lässt sich dann in die beiden Anteile \vec{E}^+ und \vec{E}^- zerlegen:

$$\vec{E}_n(\vec{x}, t) = \vec{E}_n^+(\vec{x}, t) + \vec{E}_n^-(\vec{x}, t) \quad (5.2)$$

mit $\vec{E}_n^+(\vec{x}, t) = \frac{\vec{\epsilon}_n}{2} g_n(t - T_n) e^{-i\omega_n(t - T_n) + i\vec{k}_n \cdot \vec{x}}$

und $\vec{E}_n^-(\vec{x}, t) = \frac{\vec{\epsilon}_n}{2} g_n(t - T_n) e^{+i\omega_n(t - T_n) - i\vec{k}_n \cdot \vec{x}}$

Tritt ein klassisches elektrisches Feld, das *äußere Feld* $\vec{E}_{\text{in}}(\vec{x}, t)$, mit einem molekularen System in Wechselwirkung, kommt es zum energetischen Austausch zwischen Feld und Probe. Dabei wird im System im Rahmen der Dipolnäherung die elektrische Polarisation $\vec{P}(\vec{x}, t)$ induziert[116]. Bestimmt man für diesen Prozess die zeitliche Änderung der Energie des quantenmechanischen Systems, beschrieben durch den Gesamthamiltonoperator \hat{H}_{total} , nach

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \hat{H}_{\text{total}} \rangle \quad (5.3)$$

und vergleicht diese Rate mit der Energiedissipation des klassischen elektrischen Feldes beim Durchgang durch ein optisch dünnes Medium, bestimmbar mithilfe der Maxwell'schen Gleichungen[97], zeigt sich der unmittelbare Zusammenhang zwischen dem detektierbaren,

klassischen Feld – dem Absorptions- oder Emissionssignal – und der induzierten quantenmechanischen Polarisation[117]. Diese Polarisation kann dabei über den quantenmechanischen Erwartungswert des Dipoloperators bestimmt werden. Damit gewährt sie durch Messung makroskopischer Variablen Zugang zur mikroskopischen Quantendynamik des betrachteten Systems.

Für optisch dünne Proben kann angenommen werden, dass sich das einfallende äußere elektrische Feld durch die Wechselwirkung nicht signifikant ändert[116]. Unter dieser Annahme setzt sich das vollständige aus der Probe auslaufende Signal $\vec{E}_{\text{out}}(\vec{x}, t)$ aus dem einlaufenden Feld und der im Material induzierten Polarisation $\vec{P}(\vec{x}, t)$ zusammen:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{out}}(\vec{x}, t) &= \vec{E}_{\text{in}}(\vec{x}, t) + \vec{P}(\vec{x}, t) \\ \text{mit } \vec{P}(\vec{x}, t) &= \langle \Psi(\vec{x}, t) | \vec{\mu} | \Psi(\vec{x}, t) \rangle \end{aligned} \quad (5.4)$$

Der zusätzliche Anteil des auslaufenden Feldes entspricht einer Emission der Probe in Richtung des Polarisationsvektors[116, 117]. Dieser kann störungstheoretisch in Anteile zerlegt werden, deren Ordnung j der Anzahl der berücksichtigten Wechselwirkungsprozesse entspricht³:

$$\vec{P}(\vec{x}, t) = \sum_j \vec{P}^{(j)}(\vec{x}, t) \quad (5.5)$$

Die Emissionsrichtungen einzelner Teilbeiträge zur Gesamtpolarisation werden durch Wechselwirkungsprozesse mit den einlaufenden Feldern unter Berücksichtigung der Impulserhaltung bestimmt. Abbildung 5.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Da jeder der einfallenden Pulse (ganzzahlig) mehrfach mit der Probe wechselwirken kann, gilt für die Richtungen der emittierten Felder:

$$\vec{k}_S = l \vec{k}_1 + m \vec{k}_2 + n \vec{k}_3, \quad \text{mit } l, m, n \in \mathbb{Z} \quad (5.6)$$

Da im weiteren Verlauf die Emissionsrichtungen durch die jeweiligen Koeffizienten l, m und n der Wellenvektoren berücksichtigt werden, können wir im Folgenden die Vektorschreibweise aufgeben und verzichten des Weiteren auf die Ortsabhängigkeit der Felder. Im Rahmen der Dipolnäherung⁴ hat die Vernachlässigung der Ortsabhängigkeit keine Auswirkungen auf die Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld und Probe.

Die hohe Zahl an verschiedenen Emissionsrichtungen, die sich aus Gleichung (5.6) ergibt, kann effektiv reduziert werden, indem erstens aus Gründen der Symmetrie einige Richtungen

³Vergleiche Abschnitt 2.2.3.

⁴Siehe Abschnitt 4.4.

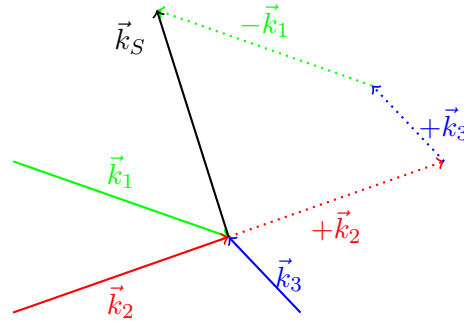


Abbildung 5.2: Die Wellenvektoren der drei einfallenden Pulse bestimmen die Emissionsrichtungen der Signale. Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung ist die Emissionsrichtung von der Anzahl und der Art der jeweils induzierten Wechselwirkungen abhängig.

Das hier gewählte Farbschema zur Kennzeichnung der Pulse (vgl. Abbildung 5.1) wird in den Abbildungen zur Pulsanordnung (5.5) sowie in den Anregungsschemata (5.4 und 5.6) beibehalten.

ausgeschlossen werden können und zweitens das Auftreten einiger Emissionen aufgrund zu schwacher Intensitäten vernachlässigbar ist [118]. Zu diesem Zweck werden folgende Annahmen eingeführt:

Das zu untersuchende System sei durch zwei elektronische Zustände, den Grundzustand $|g\rangle$ und den angeregten Zustand $|e\rangle$, beschrieben. Die Projektion des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}_{eg}$ (des Dipoloperators in der Basis elektronischer Zustände), auf den Polarisationsvektor der einfallenden Pulse $\vec{\epsilon}_0$ kann dann geschrieben werden als:

$$\mu = |e\rangle\mu_{eg}\langle g| + |g\rangle\mu_{ge}\langle e| \tag{5.7}$$

Befindet sich das System anfänglich vollständig im Grundzustand, kann die Polarisation nur dann eine Emission evozieren, wenn die Summe aller Wechselwirkungen, also die Ordnung des entsprechenden Polarisationsterms, ungerade ist. Es gilt:

$$(l + m + n) \in \{\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots\} \tag{5.8}$$

Außerdem stellen wir als Forderung, dass nur resonante Übergänge eine Rolle spielen und virtuelle Zustände auch für kurze Zeiten nicht besetzt werden⁵, wie Abbildung 5.3 illustriert. Damit kann obige Bedingung deutlich verschärft werden:

$$l + m + n = +1 \tag{5.9}$$

⁵Diese Näherung hat zur Folge, dass nur einer der beiden Terme aus Gleichung (5.2) bei einer linearen Wechselwirkung zu berücksichtigen ist. Dieser Fall ist auch unter der Bezeichnung *Rotating Wave Approximation* geläufig.

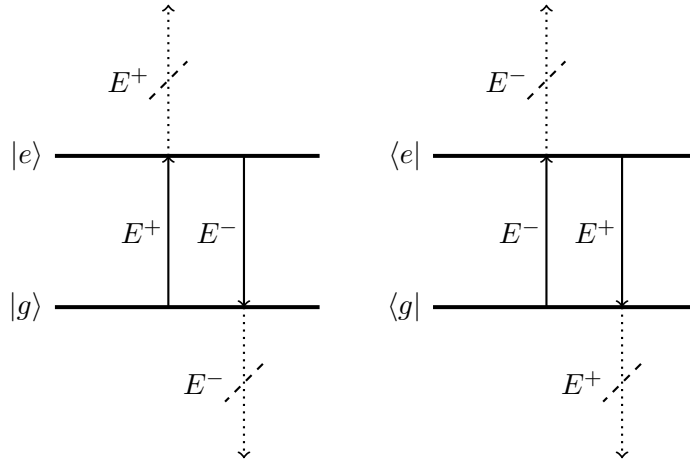


Abbildung 5.3: In einem Zweizustandssystem, in dem nur resonante Übergänge berücksichtigt werden, findet bei einem 1-Photon-Prozess im Ket-Zustand entweder eine Absorption (+) oder eine Emission (–) statt. Tritt dieselbe Wechselwirkung im Bra-Zustand auf, wird der jeweils entgegengesetzte Prozess evoziert.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Signals sinkt gemäß der Störungstheorie mit der Ordnung des zugehörigen Anteils zur Gesamtpolarisation. Im Falle *schwacher* elektromagnetischer Felder werden daher Ordnungen, die die dritte übersteigen, ausgeschlossen.

Die induzierte Gesamtpolarisation kann nun beschrieben werden durch:

$$P(t) = P^{(1)}(t) + P^{(3)}(t) \tag{5.10}$$

mit $P^{(1)}(t) = \langle \Psi^{(0)}(t) | \mu | \Psi^{(1)}(t) \rangle + \text{c. c.}$
 und $P^{(3)}(t) = \langle \Psi^{(0)}(t) | \mu | \Psi^{(3)}(t) \rangle + \langle \Psi^{(2)}(t) | \mu | \Psi^{(1)}(t) \rangle + \text{c. c.},$

wobei die Ordnung der Wellenfunktionen analog zu Gleichung (3.46) als Zahl der berücksichtigten Wechselwirkungsprozesse definiert ist. Die konjugiert komplexen Ausdrücke (c. c.) der ausgeschriebenen Terme beschreiben für ein System, das anfänglich im Grundzustand vorliegt, einen Absorptionsprozess anstelle einer Emission und tragen somit nicht zum emittierten Signal bei.

Wie schon in Abschnitt 3.2.4 diskutiert, ist wichtig festzuhalten, dass jeder Ordnungsterm mehrere Realisierungen einschließt. So zählen zu $P^{(1)}$ beispielsweise drei Terme, von denen jeweils einer die Wechselwirkung mit dem ersten, dem zweiten beziehungsweise dem dritten

Tabelle 5.1: Unter Berücksichtigung von Symmetrieüberlegungen und aus Intensitätsgründen verbleiben zwölf mögliche Emissionsrichtungen \vec{k}_S .

1. Ordnung	3. Ordnung		
\vec{k}_1	$+2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$	$2\vec{k}_1 - \vec{k}_3$	$+\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3$
\vec{k}_2	$-\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2$	$2\vec{k}_2 - \vec{k}_3$	$+\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$
\vec{k}_3	$-\vec{k}_1 + 2\vec{k}_3$	$-\vec{k}_2 + 2\vec{k}_3$	$-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$

Puls beschreibt. In der dritten Ordnung sind im Allgemeinen zahlreiche Prozesse zu berücksichtigen. Dabei gelte folgende Notation:

$$|\Psi(k_n, t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{U}_e(t-t') [E_n(t') \mu_{eg}] \hat{U}_g(t'+\infty) |\Psi_{i,\infty}\rangle \quad (5.11)$$

wobei \hat{U} die Propagatoren in den jeweiligen elektronischen Zuständen sind und k_n hier und im Folgenden stellvertretend für die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld E_n des n -ten Pulses steht. $\Psi_{i,\infty}$ beschreibt die Anfangswellenfunktion zu Beginn der Zeitentwicklung. Dieser Zeitpunkt liegt formal bei unendlicher, negativer Zeit. Wir werden später auf diese Anfangsbedingung zurückkommen. Für Terme der zweiten Ordnung gilt entsprechend:

$$|\Psi(k_n k_m, t)\rangle = \frac{i^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt' \hat{U}_g(t-t'') [E_n(t'') \mu_{ge}] \times \hat{U}_e(t''-t') [E_m(t') \mu_{eg}] \hat{U}_g(t'+\infty) |\Psi_{i,\infty}\rangle \quad (5.12)$$

Hier macht sich die starre Zeitordnung der Störungstheorie bemerkbar. Puls k_m wirkt in diesem Term stets vor Puls k_n . Der umgekehrte Fall wird demnach durch den Term $|\Psi(k_m k_n, t)\rangle$ erfasst. Die Kennzeichnung höherer Ordnungen erfolgt analog.

Weisen die Pulse unterschiedliche Einfallrichtungen auf, dann lassen sich diese Terme jedoch je nach Detektionsrichtung einzeln aufschlüsseln. Es verbleiben zwölf mögliche Emissionsrichtungen, wie in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Wir wählen als Detektionsrichtung den letzten Eintrag

$$k_S = -k_1 + k_2 + k_3 \quad (5.13)$$

und können dadurch die Zahl der verbleibenden Terme dritter Ordnung durch folgende Überlegungen drastisch reduzieren (siehe Tabelle 5.2): Das Vorzeichen der Wellenzahl des jeweiligen Pulses bestimmt, ob es sich bei der induzierten Wechselwirkung mit dem Ket-Zustand um eine Absorption (+) oder eine Emission (-) handelt. Im Bra-Zustand bewirkt dasselbe Vorzeichen hingegen den jeweils entgegengesetzten Prozess.

Tabelle 5.2: Bei genau einem Wechselwirkungsprozess pro Puls verbleiben noch 12 Terme der Polarisation dritter Ordnung, die zur Emission der Probe beitragen. Durch die Wahl der Emissionsrichtung $k_S = -k_1 + k_2 + k_3$ können für Zweiniveausysteme jene Terme ausgeschlossen werden, in denen k_2 und k_3 unmittelbar aufeinander folgen. Sind die Pulse k_2 und k_3 zudem zeitlich klar von k_1 getrennt, kann die Zahl der effektiven Terme auf zwei reduziert werden (blau hervorgehoben).

$\langle \Psi^{(0)}(t) \mu_{ge} \Psi(k_1 k_2 k_3, t) \rangle$	$\langle \Psi^{(0)}(t) \mu_{ge} \Psi(k_3 k_1 k_2, t) \rangle$	$\langle \Psi^{(0)}(t) \mu_{ge} \Psi(k_2 k_3 k_1, t) \rangle$
$\langle \Psi^{(0)}(t) \mu_{ge} \Psi(k_3 k_2 k_1, t) \rangle$	$\langle \Psi^{(0)}(t) \mu_{ge} \Psi(k_1 k_3 k_2, t) \rangle$	$\langle \Psi^{(0)}(t) \mu_{ge} \Psi(k_2 k_1 k_3, t) \rangle$
$\langle \Psi(k_1 k_2, t) \mu_{ge} \Psi(k_3, t) \rangle$	$\langle \Psi(k_1 k_3, t) \mu_{ge} \Psi(k_2, t) \rangle$	$\langle \Psi(k_2 k_3, t) \mu_{ge} \Psi(k_1, t) \rangle$
$\langle \Psi(k_2 k_1, t) \mu_{ge} \Psi(k_3, t) \rangle$	$\langle \Psi(k_3 k_1, t) \mu_{ge} \Psi(k_2, t) \rangle$	$\langle \Psi(k_3 k_2, t) \mu_{ge} \Psi(k_1, t) \rangle$

Da sich das System anfangs im vibronischen Grundzustand $|\Psi_{i,\infty}\rangle$ befindet, muss die jeweils erste Wechselwirkung einen Absorptionsprozess induzieren. Wird zudem sichergestellt, dass der Puls k_1 zeitlich klar getrennt vor k_2 und k_3 einläuft, reduziert sich die Zahl auftretender Terme erneut. Da k_2 und k_3 dasselbe Vorzeichen haben, können sie in einem Zweizustandssystem nicht unmittelbar hintereinander auf denselben Zustandsvektor einwirken (vgl. Abbildung 5.3). Damit verbleiben nur zwei Terme, die zur Polarisation beitragen⁶:

$$\begin{aligned}
 P_{-k_1, +k_2, +k_3}^{(3)}(t) = & \langle \Psi(k_2 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_3, t) \rangle \\
 & + \langle \Psi(k_3 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_2, t) \rangle
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

Im Falle der α -Konfiguration sind die Pulse k_2 und k_3 identisch. Es gilt: $\epsilon_2 = \epsilon_3 \equiv \epsilon_{23}$, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$, $T_1 = 0$, $T_2 = T_3 \equiv T_{23}$. Der Ausdruck vereinfacht sich erneut zu:

$$P_{\alpha}^{(3)}(t) = 2 \cdot \langle \Psi(k_2 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_3, t) \rangle \tag{5.15}$$

Das zugehörige Anregungsschema ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

⁶In der Simulation werden endliche Pulsbreiten verwendet, sodass es für niedrige Verzögerungszeiten zu einem Pulsüberlapp kommt und damit die aus Zeitordnungsgründen vernachlässigten Terme in Tabelle 5.2 zu berücksichtigen sind. Aufgrund ihrer geringen *Lebensdauer* bezüglich τ tragen sie jedoch nur schwach zur Spektralfunktion bei und werden vernachlässigt.

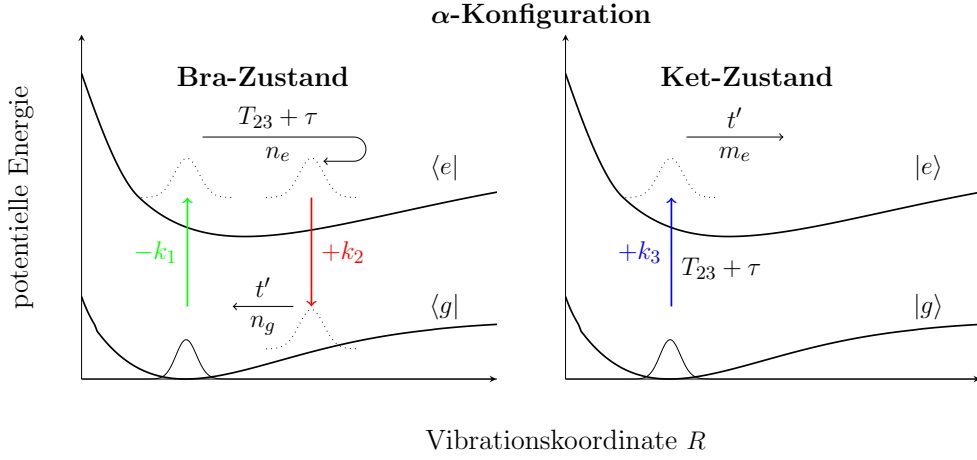


Abbildung 5.4: In der α -Konfiguration wird das emittierte Signal durch den Polarisationsterm $\langle \Psi(k_2 k_1, t) | \mu | \Psi(k_3, t) \rangle$ bestimmt. Das Anregungsschema zeigt die hier in Bra- und Ket-Zustand auftretenden Prozesse. Dargestellt sind die Potentialflächen des Grundzustandes $|g\rangle$ und des ersten angeregten Zustands $|e\rangle$ (eine Beschreibung des Systems folgt in Abschnitt 5.2) sowie das Betragsquadrat der vibronischen Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_i(R)|^2$ mit $i = 0$. Unter den Zeitentwicklungspfeilen (schwarz) findet sich jeweils der Laufindex der Vibrationsquantenzahlen der in diesem Teilprozess besetzten Zustände.

Dieser Term lässt sich nun mit Hilfe der störungstheoretischen Definitionen (5.11 und 5.12) bestimmen:

$$P_\alpha^{(3)}(t) = 2 \langle \Psi(k_2 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_3, t) \rangle \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2 (-1)^3}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \langle \Psi_{i,\infty} | \hat{U}_g^*(t_0 + \infty) \hat{U}_g^*(t_1 - t_0) \times \\ &\quad \mu_{eg}^* E_1^{+*}(t_1) \hat{U}_e^*(t_2 - t_1) \mu_{ge}^* E_2^{-*}(t_2) \hat{U}_g^*(t - t_2) \times \\ &\quad \mu_{ge} \int_{-\infty}^t dt_3 \hat{U}_e(t - t_3) \mu_{eg} E_3^+(t_3) \hat{U}_g(t_3 - t_0) \hat{U}_g(t_0 + \infty) | \Psi_{i,\infty} \rangle. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Vor Einlauf des ersten Pulses tritt die unitäre Zeitentwicklung $\hat{U}_g(t_0 + \infty)$ im Bra- und Ket-Vektor gleichermaßen auf und hat daher keinen Einfluss auf die betrachtete Polarisationsfunktion. Die Phase, die sich $|\Psi_{i,\infty}\rangle$ im Zuge der Zeitentwicklung aneignet, hebt sich mit ihrem Pendant im Bra-Vektor gerade weg. Damit kann der Startzeitpunkt t_0 für eine Anfangswellenfunktion $|\Psi_i\rangle$ im selben Vibrationszustand wie $|\Psi_{i,\infty}\rangle$ vor Wechsel-

wirkung mit dem ersten Puls willkürlich gewählt werden⁷. Beschränken wir uns in der folgenden Argumentation zunächst auf deltaförmige Pulse, im sogenannten *impulsiven Grenzfall*[80], dann können wir $t_0 = 0$ wählen. Außerdem werden die Propagatoren in die Basis der Vibrationseigenfunktionen des elektronischen Grundzustands $\{\psi_{n_g}\}$ und des ersten angeregten Zustands $\{\psi_{n_e}\}$ entwickelt. Der Laufindex n_g beziehungsweise n_e steht dabei für die Vibrationsquantenzahl des jeweiligen elektronischen Zustands

$$\hat{U}_g(t) = \sum_{n_g} |\psi_{n_g}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n_g} t} \langle \psi_{n_g}| \quad (5.18)$$

$$\hat{U}_e(t) = \sum_{n_e} |\psi_{n_e}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n_e} t} \langle \psi_{n_e}|. \quad (5.19)$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} P_\alpha^{(3)}(t) &= \frac{i\epsilon_1\epsilon_{23}^2}{4\hbar^3} \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \times \\ &\quad \langle \Psi_i | e^{\frac{i}{\hbar} E_i t_1} \mu_{ge} g_1(t_1) e^{i\omega_1 t_1} g_2(t_2 - T_{23} - \tau) e^{-i\omega_2(t_2 - T_{23} - \tau)} \times \\ &\quad \sum_{n_e} |\psi_{n_e}\rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_{n_e}(t_2 - t_1)} \langle \psi_{n_e} | \mu_{eg} \times \\ &\quad \sum_{n_g} |\psi_{n_g}\rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_{n_g}(t - t_2)} \langle \psi_{n_g} | \mu_{ge} \times \\ &\quad \sum_{m_e} |\psi_{m_e}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m_e}(t - t_3)} \langle \psi_{m_e} | \times \\ &\quad \mu_{eg} g_3(t_3 - T_{23} - \tau) e^{-i\omega_3(t_3 - T_{23} - \tau)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t_3} | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad (5.20)$$

⁷Der Index i steht hier für *initial* und kennzeichnet den Anfangszustand. Da als Anfangszustand in der Regel der vibronische Grundzustand verwendet wird, steht i auch gleichzeitig für die feste Quantenzahl $i = 0$ im elektronischen Grundzustand.

Durch Umsortieren können die Terme in zeitabhängige und zeitunabhängige Terme zusammengefasst werden:

$$P_{\alpha}^{(3)}(t) = \frac{i \epsilon_1 \epsilon_{23}^2}{4\hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} b_{i, n_e, n_g, m_e}(t, \tau, T_{23}) \quad (5.21)$$

wobei $a_{i, n_e, n_g, m_e} = \langle \Psi_i | \mu_{ge} | \Psi_{n_e} \rangle \langle \Psi_{n_e} | \mu_{eg} | \Psi_{n_g} \rangle \times$
 $\langle \Psi_{n_g} | \mu_{ge} | \Psi_{m_e} \rangle \langle \Psi_{m_e} | \mu_{eg} | \Psi_i \rangle$

und $b_{i, n_e, n_g, m_e}(t, \tau, T_{23}) = \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1$

$$g_1(t_1) g_2(t_2 - T_{23} - \tau) g_3(t_3 - T_{23} - \tau)$$

$$e^{i\omega_1 t_1} e^{-i\omega_2(t_2 - T_{23} - \tau)} e^{-i\omega_3(t_3 - T_{23} - \tau)}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}(E_i - E_{n_e})t_1} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_{n_g})t_2} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m_e} - E_i)t_3} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_{m_e})t}$$

Der Koeffizient a_{i, n_e, n_g, m_e} wird durch Überlappintegrale der Vibrationseigenfunktionen der am Übergang beteiligten Niveaus bestimmt, wie im Fall der Franck-Condon-Faktoren[104]. Er ist zeitunabhängig und kann daher vor die Zeitintegrale gezogen werden. Der Koeffizient $b_{i, n_e, n_g, m_e}(t, \tau, T_{23})$ wird durch die elektrischen Felder der Pulse bestimmt sowie durch die Zeitentwicklungen der Vibrationszustände, die durch ihre jeweiligen Eigenenergien determiniert sind.

Erst mit dem Einlauf des dritten Pulses beginnt die Signalemission einer Polarisation dritter Ordnung. Diese Zeitspanne, die *Akquisitionszeit* t' , tritt durch folgende Substitutionen in Erscheinung:

$$t' := t - T_{23} - \tau, \quad t'_1 := t_1, \quad t'_2 := t_2 - T_{23} - \tau, \quad t'_3 := t_3 - T_{23} - \tau \quad (5.22)$$

Dann kann aus dem Koeffizienten b eine Funktion abgeleitet werden, die von der Verzögerungszeit τ und der Akquisitionszeit t' abhängt:

$$\begin{aligned}
 b'_{i,n_e,n_g,m_e}(t', \tau, T_{23}) &= \int_{-\infty}^{t'+T_{23}+\tau} dt'_3 \int_{-\infty}^{t'+T_{23}+\tau} dt'_2 \int_{-\infty}^{t'_2+T_{23}+\tau} dt'_1 \\
 &g_1(t'_1) g_2(t'_2) g_3(t'_3) e^{i\omega_1 t'_1} e^{-i\omega_2 t'_2} e^{-i\omega_3 t'_3} \\
 &e^{\frac{i}{\hbar}(E_i - E_{n_e})t'_1} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_{n_g})t'_2} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m_e} - E_i)t'_3} \\
 &e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_{m_e})t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)\tau} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)T_{23}}
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

Da die Polarisationsfunktion für Akquisitionszeiten t' nach vollständigem Einlauf aller Pulse ausgewertet werden soll, können im Falle endlicher Pulsbreiten die Grenzen der Integrale über t'_2 und t'_3 ausgedehnt werden, ohne den Wert des Integrals zu ändern. Solange Puls k_1 und k_2 nicht überlappen – was im impulsiven Grenzfall sicher gestellt ist – gilt dies auch für das Integral über t'_1 . Dadurch können die t' -, τ - und T_{23} -enthaltenden Terme aus den Integralausdrücken gezogen werden und die Zeitintegrale lassen sich unabhängig von diesen Variablen berechnen. Wir schreiben:

$$b'_{i,n_e,n_g,m_e}(t', \tau, T_{23}) = \tilde{b}_{i,n_e,n_g,m_e} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_{m_e})t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)\tau} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)T_{23}} \tag{5.24}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \tilde{b}_{i,n_e,n_g,m_e} &= \int_{-\infty}^{\infty} dt'_3 \int_{-\infty}^{\infty} dt'_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt'_1 \\
 &g_1(t'_1) g_2(t'_2) g_3(t'_3) e^{i\omega_1 t'_1} e^{-i\omega_2 t'_2} e^{-i\omega_3 t'_3} \\
 &e^{\frac{i}{\hbar}(E_i - E_{n_e})t'_1} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_{n_g})t'_2} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m_e} - E_i)t'_3}
 \end{aligned}$$

Die induzierte Polarisation dritter Ordnung in Richtung $k_S = -k_1 + k_2 + k_3$ kann damit in Abhängigkeit der Akquisitionszeit t' und der Verzögerungszeit τ geschrieben werden. Die feste Verzögerung, die durch T_{23} erreicht wird, wirkt sich hier als Phasenfaktor aus. Sie wird im Folgenden in den Abhängigkeiten der betrachteten Funktionen weggelassen, da T_{23} für jedes Spektrum einen festen Wert annimmt.

$$\begin{aligned}
 P'_\alpha^{(3)}(t', \tau) &= \frac{i \epsilon_1 \epsilon_{23}^2}{4\hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i,n_e,n_g,m_e} \tilde{b}_{i,n_e,n_g,m_e} \times \\
 &e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_{m_e})t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)\tau} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)T_{23}}
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Mithilfe einer zweidimensionalen Fouriertransformation kann die induzierte Polarisation in eine Spektralfunktion überführt werden[94, 110, 119]. Um ein Signal ausschließlich bei positiven Energien zu erhalten, wird die Transformation entlang der Verzögerungszeit vorwärts und entlang der Akquisitionszeit rückwärts durchgeführt.

$$\begin{aligned}
 S_\alpha(E_{t'}, E_\tau) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{\frac{i}{\hbar} E_{t'} t'} e^{-\frac{i}{\hbar} E_\tau \tau} \mathfrak{I} P_\alpha^{(3)}(t', \tau) \\
 &= -\frac{\epsilon_1 \epsilon_{23}^2}{4\hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \times \\
 &\quad e^{\frac{i}{\hbar} (E_{n_e} - E_i) T_{23}} \delta(E_{t'} - [E_{m_e} - E_{n_g}]) \delta(E_\tau - [E_{n_e} - E_i]) \quad (5.26)
 \end{aligned}$$

Die Spektralfunktion zeigt deutlich, dass genau bei jenen Energien deltaförmige Signale, *Peaks*, zu erwarten sind, die der Energiedifferenz zwischen Vibrationszuständen der beiden elektronischen Niveaus entsprechen. Die Intensität wird dabei maßgeblich durch die Überlappintegrale der beteiligten Vibrationseigenfunktionen a_{i, n_e, n_g, m_e} bestimmt – vorausgesetzt, die am Signal beteiligten Übergänge liegen innerhalb der spektralen Breiten der verwendeten Pulse, die in b_{i, n_e, n_g, m_e} eingehen. In der vorliegenden Arbeit wird stets auf endliche Pulsbreiten zurückgegriffen, sodass der zu erwartende Signalebereich eingeschränkt ist.

Eine Diskussion der 2D-Spektren wird auf Basis von Gleichung (5.26) ausführlicher anhand der numerischen Simulationen in Abschnitt 5.3 geführt. Diese Spektren sind komplexwertige Größen. Bei zeitlich konstantem Betrag weisen Real- und Imaginärteil der Spektralfunktion eine Zeitabhängigkeit auf, die Informationen über die zugrunde liegende Dynamik des betrachteten Systems liefert. Je nachdem, unter welcher Fragestellung das System betrachtet wird, kann es sinnvoll sein, von der α -Konfiguration abzuweichen. Im folgenden Abschnitt werden daher zwei weitere Pulsgeometrien vorgestellt, die zur Untersuchung herangezogen wurden.

5.1.2 Alternative Pulsgeometrien

Die Polarisationsfunktion (siehe Gleichung (5.10)) lässt sich auch für Pulssequenzen, die sich von der α -Konfiguration unterscheiden analytisch bestimmen. Wir wählen im Folgenden eine Pulsfolge, in der sich durch die Wahl geschickter Pulsparameter die Zahl verbleibender störungstheoretischer Polarisationssterme abermals auf einen reduzieren lässt. Durch die modifizierte Pulssequenz ergibt sich dabei vor allem eine veränderte Bedeutung der E_τ -Energieachse.

Wir definieren die β -Konfiguration der Pulsgeometrie wie folgt: Der erste und zweite Puls laufen zur selben, festen Zeit $T_1 = T_2 = 0$ ein. Der dritte Puls wird gegen diese um T_3 verzögert. Diese feste Verzögerungszeit wird wieder in mehreren Durchläufen schrittweise um $\tau \in [0, \tau_{\max}]$ erhöht. Die veränderte Pulsgeometrie ist in Abbildung 5.5, oben, dargestellt.

Unter diesen Bedingungen bleiben vier Terme aus Tabelle 5.2 übrig, die in die Polarisationsfunktion eingehen:

$$P_{-k_1, +k_2, +k_3}^{(3)}(t) = \langle \Psi(k_2 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_3, t) \rangle + \langle \Psi(k_3 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_2, t) \rangle \\ + \langle \Psi^{(0)}(t) | \mu_{ge} | \Psi(k_2 k_1 k_3, t) \rangle + \langle \Psi^{(0)}(t) | \mu_{ge} | \Psi(k_3 k_1 k_2, t) \rangle \quad (5.27)$$

Wählen wir die Frequenz des Pulses k_2 hinreichend klein, sodass eine resonante Anregung aus dem vibronischen Grundzustand nicht möglich ist, sind die letzten drei Terme von deutlich schwächerer Intensität als der erste Term und wir können schreiben:

$$P_{-k_1, +k_2, +k_3}^{(3)}(t) \approx \langle \Psi(k_2 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_3, t) \rangle \quad (5.28)$$

Das zugehörige Anregungsschema findet sich in Abbildung 5.6.

Unter der veränderten Pulsanordnung wird auch der weitere Verlauf der Polarisationsberechnung modifiziert. Anstelle der Substitutionen in Gleichung (5.22) werden nun die folgenden durchgeführt:

$$t' := t - T_3 - \tau, \quad t'_1 := t_1, \quad t'_2 := t_2, \quad t'_3 := t_3 - T_3 - \tau \quad (5.29)$$

Durch ähnliche Vorgehensweise wie in Abschnitt 5.4.1 kann damit die Polarisationsfunktion für die β -Konfiguration bestimmt werden:

$$P_\beta^{(3)}(t', \tau) = \frac{i \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}{8 \hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \\ \times e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_{m_e})t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_i)\tau} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_i)T_3} \quad (5.30)$$

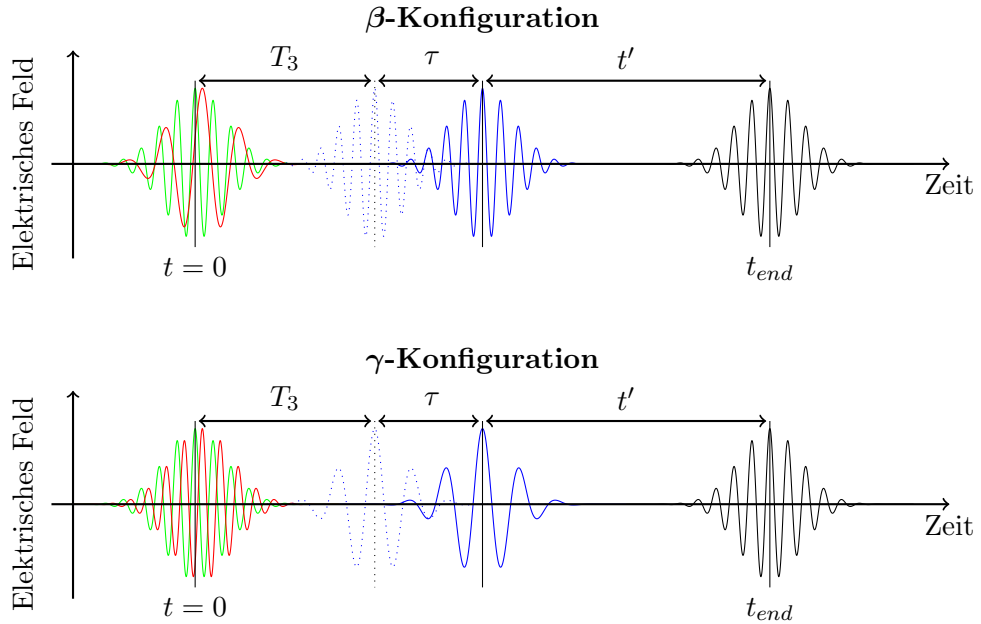


Abbildung 5.5: OBEN: β -Konfiguration der Pulsfolge. Nur der dritte Puls ist gegenüber den ersten beiden zeitverzögert. Um die Zahl der Polarisationssterme zu minimieren wird die Energie des zweiten Pulses reduziert (durch größere Wellenlänge angedeutet).

UNTEN: γ -Konfiguration der Pulsfolge. Wird nur die Energie des dritten, verzögerten Pulses reduziert, verschieben sich aufgrund der Resonanzbedingung die Intensitätsverhältnisse beteiligter Polarisationssterme.

Mit der zweidimensionalen Fouriertransformation erhalten wir die zugehörige komplexwertige Spektralfunktion:

$$S_{\beta}(E_{t'}, E_{\tau}) = -\frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}{8 \hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \times e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_i)T_3} \delta(E_{t'} - [E_{m_e} - E_{n_g}]) \delta(E_{\tau} - [E_{n_g} - E_i]) \quad (5.31)$$

Unter dieser Pulsgeometrie ändert sich die Bedeutung der Energie E_{τ} , über die das Spektrum aufgetragen wird. Peaks treten nun bei Energiewerten auf, die der Energiedifferenz zwischen vibronischem Grundzustand und den angeregten Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustands entsprechen.

Diese angeregten Vibrationsniveaus werden dabei durch die Hintereinandereinwirkung der Pulse k_1 und k_2 – ein sogenannter *Pump-Dump-Prozess* oder auch *Franck-Condon-Pumping* – besetzt.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass analog zum gerade beschriebenen Spektrum, in das die Vibrationsenergieunterschiede innerhalb des elektronischen Grundzustands eingehen, auch ein solches erreicht werden kann, in das die Unterschiede innerhalb des *angeregten* elektronischen Zustands eingehen. Dazu führen wir die γ -Konfiguration ein, in der gegenüber der β -Konfiguration folgende Modifikationen durchgeführt werden (siehe Abbildungen 5.5, unten, und 5.6, unten): Wird anstelle der Absenkung der Energie des zweiten Pulses nur die des dritten (also des sukzessive verzögerten) reduziert, verschieben sich die Intensitätsverhältnisse der beteiligten Polarisationssterme. Aufgrund der Resonanzbedingung bleibt nur der folgende Term erhalten:

$$P_\gamma^{(3)}(t) \approx \langle \Psi(k_3 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_2, t) \rangle, \quad (5.32)$$

wodurch sich letztlich eine Spektralfunktion gewinnen lässt, die entlang der E_τ -Achse die Energieunterschiede der Vibrationsniveaus innerhalb des elektronisch angeregten Zustands aufweist:

$$S_\gamma(E_{t'}, E_\tau) = - \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}{8 \hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \times \quad (5.33)$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_{m_e})T_3} \delta(E_{t'} - [E_{m_e} - E_{n_g}]) \delta(E_\tau - [E_{n_e} - E_{m_e}])$$

Für die drei beschriebenen Pulsgeometrien wurden numerische Simulationen durchgeführt, deren Ergebnisse in den Abschnitten 5.3 und 5.4 anhand der zugehörigen Spektralfunktionen interpretiert werden. Zuvor wird das betrachtete Referenzsystem, das Na₂-Molekül, vorgestellt.

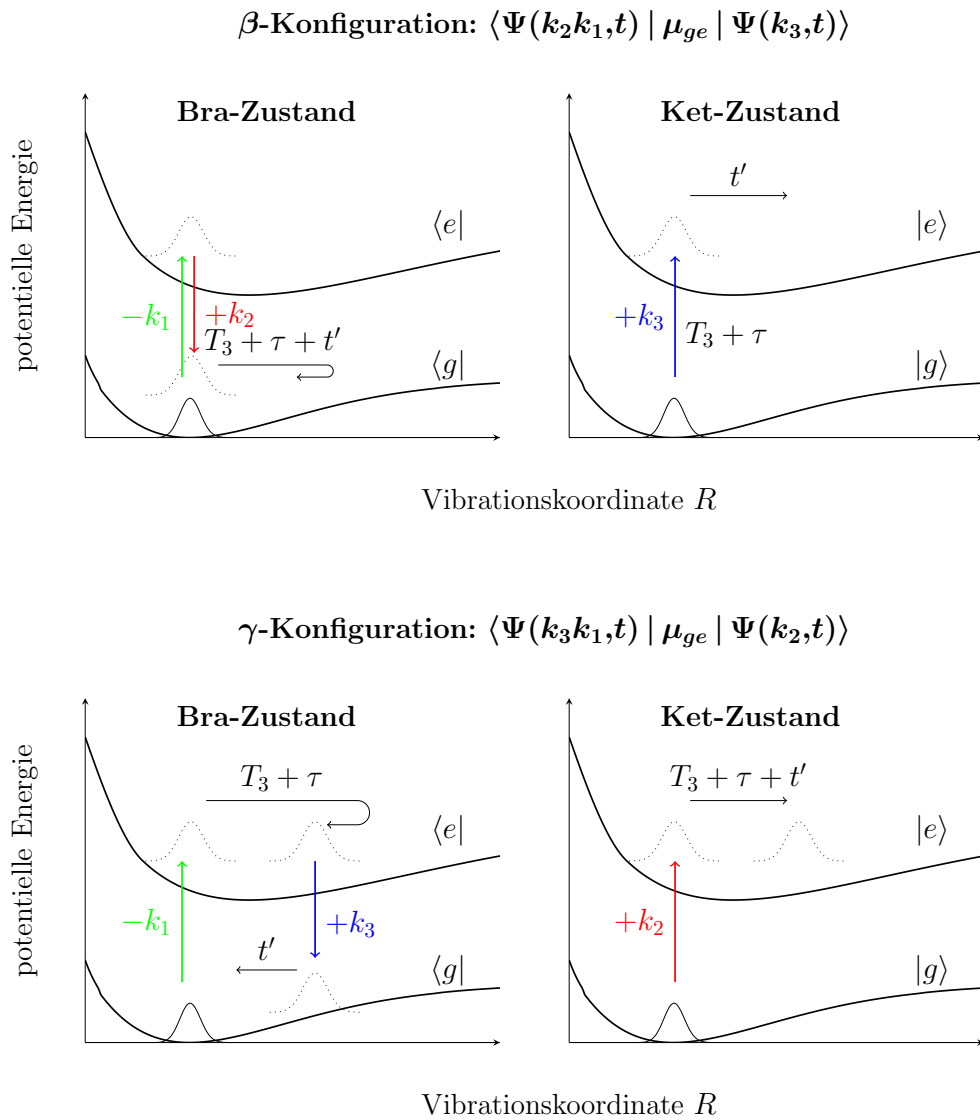


Abbildung 5.6: In der β - und γ -Konfiguration wird nur k_3 (blau) zeitlich verzögert. Durch Reduzierung der Energie von k_2 (β) beziehungsweise k_3 (γ) verbleibt jeweils nur ein resonanter Term in der Polarisationsfunktion. Die korrespondierenden Prozesse sind in den Anregungsschemata dargestellt. Bezeichnungen analog zu Abb. 5.4.

5.2 Numerische Simulation am Na₂-Molekül

Die Berechnung des Einflusses anharmonischer Wellenpaketdynamik auf 2D-Spektren wird am Beispiel des Natrium-Dimers durchgeführt. Wir betrachten den elektronischen Grundzustand $|g\rangle$ ($^1\Sigma_g^+$)[120] und den ersten angeregten Zustand $|e\rangle$ ($^1\Sigma_u^+$)[121] in Abhängigkeit vom Kernabstand R , der Vibrationskoordinate des Systems. Die zugehörigen Potentialhyperflächen $V_g(R)$ beziehungsweise $V_e(R)$ sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Um eine höhere Auflösung zu erzielen, werden die Potentialkurven mit einer kubischen Interpolationsmethode⁸ auf das gewünschte Ortsgrid abgebildet.

Der Hamiltonoperator des ungestörten, rotationsfreien Systems lautet dann in der Basis der elektronischen Eigenfunktionen:

$$\hat{H}_0(R) = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + V_e(R) \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

mit der reduzierten Masse des Systems M . Die Wechselwirkung mit den drei Pulsen des Laserfeldes wird störungstheoretisch wie im vorigen Abschnitt beschrieben erfasst. Analog zur Definition der elektrischen Felder aus Gleichung (5.2) lässt sich der Störoperator in folgender Form aufstellen:

$$\hat{W}(t) = \begin{pmatrix} 0 & -\mu E_n^-(t) \\ -\mu E_n^+(t) & 0 \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

mit $\vec{E}_n^+(t) = \frac{\epsilon_n}{2} g_n(t - T_n) e^{-i\omega_n(t - T_n)}$
 und $\vec{E}_n^-(t) = \frac{\epsilon_n}{2} g_n(t - T_n) e^{+i\omega_n(t - T_n)}$

Als einhüllende Funktion werden Gaußkurven der zeitlichen Halbwertsbreite τ_{FWHM} verwendet:

$$g_n(t - T_n) = e^{-\beta(t - T_n)^2} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{4 \ln 2}{\tau_{\text{FWHM}}^2} \quad (5.36)$$

Die numerischen Werte der auftretenden Parameter finden sich in Tabelle 5.3. Die Projektion des Übergangsdipolmoments auf den Polarisationsvektor des elektrischen Feldes μ (siehe Gleichung (5.7)) wird als koordinatenunabhängig betrachtet⁹.

⁸Die *Cubic-Spline-Interpolation*, siehe z. B. *Numerical Recipes*[122].

⁹Dies ist die sogenannte *Condon-Näherung*, siehe z. B. Tannor[35], Kapitel 13.1. Für Untersuchungen zum Dipolmoment und zum Übergangsdipolmoment in Na₂, die diese Näherung stützen, siehe Ahmed *et al.*[123].

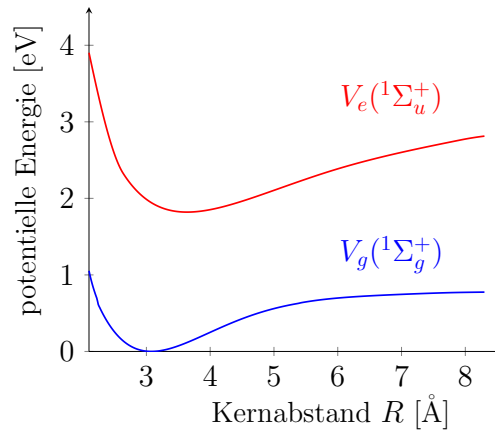


Abbildung 5.7: Zur Untersuchung des Einflusses der Kerndynamik auf 2D-Spektren dient das Natrium-Dimer als Referenzsystem. Die Dynamik findet auf den Potentialhyperflächen $V_g(R)$ (blau) und $V_e(R)$ (rot) des elektronischen Grundzustands (${}^1\Sigma_g^+$) beziehungsweise des ersten elektronisch angeregten Zustands (${}^1\Sigma_u^+$) in Abhängigkeit vom Kernabstand R statt.

Da der störungstheoretische Algorithmus nicht normerhaltend ist, spielt das Produkt aus den jeweiligen Feldstärken der Pulse mit dem Übergangsdipolmoment keine Rolle – vorausgesetzt, es ist von Null verschieden. Das Produkt stellt in der induzierten Polarisation und damit auch in der Spektralfunktion einen globalen Faktor dar, der sich nicht in den relativen Intensitäten des 2D-Spektrums niederschlägt.

Die Wellenpaketdynamik wird den Darstellungen in Kapitel 3 folgend auf Grids mit Hilfe der Split-Operator-Methode sowie der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet. Die Störung wird wie in Gleichung (5.35) explizit als Absorption beziehungsweise Emission berücksichtigt. Als Anfangswellenfunktion wird die niedrigste Vibrationseigenfunktion des elektronischen Grundzustands durch Imaginäre Zeitpropagation berechnet. Mit derselben Methode werden für beide Potentiale die Vibrationseigenfunktionen sowie ihre Eigenenergien bestimmt, auf die in der Auswertung zurückgegriffen wird. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5.4.

Anhand der numerischen Propagation der zeitabhängigen Wellenfunktionen wird die induzierte Polarisation in Abhängigkeit von der Akquisitionszeit t' und der Verzögerungszeit τ bestimmt. Der betrachtete Zeitraum beider Größen liegt, sofern nicht anders angegeben, bei 4 ps. Die Polarisationsfunktion wird mittels zweidimensionaler Fouriertransformation aus dem FFTW-Paket[40] in die komplexwertige Spektralfunktion überführt.

Zur besseren Übersicht werden die Signale der Spektralfunktion entlang beider Achsen künstlich verbreitert, indem die Polarisationsfunktion bereits vor der Fouriertransformation

durch eine Fensterfunktion gedämpft wird. Die Fensterfunktion wird als gaußförmig gewählt:

$$\tilde{P}(t', \tau) = P(t', \tau) e^{-\beta' t'^2} e^{-\beta' \tau^2}, \quad (5.37)$$

wobei $\beta' = \frac{\omega_{\text{FWHM}}^2}{16 \ln 2}$ gilt. Dabei gibt ω_{FWHM} die spektrale Verbreiterung der erhaltenen Peaks an.

Tabelle 5.3: Verwendete Parameter zur numerischen Berechnung der 2D-Spektren des Natrium-Dimers. Die Parameter wurden programmintern in atomare Einheiten[124] umgerechnet. Hier nicht aufgeführte Parameter wurden variiert und sind bei den zugehörigen Ergebnissen angegeben.

Parameter	Formelzeichen	Wert
Ortsgrid Beginn	x_0	2,1 Å
Ortsgrid Ende	x_{end}	8,3 Å
Zahl der Stützstellen	N_g	512
Zeitschrittweite	dt	1,0 fs
Verzögerungsschrittweite	$d\tau$	1,0 fs
Anzahl Zeitschritte (Akquisitionszeit)	$n_{t'_{\text{max}}}$	4096
Anzahl Zeitschritte (Verzögerungszeit)	$n_{\tau_{\text{max}}}$	4096
Na-Atommasse[125]	m_{Na}	22,9898 u
Dipolmoment[123]	μ	5,93 D
Pulsbreite	τ_{FWHM}	20 fs
spektrale Verbreiterung	ω_{FWHM}	1 meV

Zentralfrequenzen d. jew. Konfiguration:

$\alpha: \omega_1 = \omega_2 = \omega_3$	ω_i	1,9311 eV
$\beta: \omega_1 = \omega_3 > \omega_2$	ω_1, ω_3	1,9311 eV
	ω_2	1,7439 eV
$\gamma: \omega_1 = \omega_2 > \omega_3$	ω_1, ω_2	1,9311 eV
	ω_3	1,7439 eV

Tabelle 5.4: Eigenenergien der Vibrationseigenfunktionen im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand. Die Eigenfunktionen wurden numerisch durch Imaginäre Zeitpropagation bestimmt. Die Struktur der 2D-Spektren wird durch die Differenzen der Vibrationsenergien bestimmt. Die Zentralfrequenz der anregenden Pulse wird resonant zum Übergang $n_e = 8 \leftarrow i = 0$ gewählt, der den größten Franck-Condon-Faktor aufweist. In der β - und γ -Konfiguration ist die Energie des abregenden Pulses resonant zum $n_g = 10 \leftarrow n_e = 8$ -Übergang.

Vibrations- quantenzahl $n_{g,e}$	Grundzustand E_{n_g} in eV	angeregter Zustand E_{n_e} in eV
0	0,0099	1,8278
1	0,0295	1,8422
2	0,0488	1,8566
3	0,0680	1,8709
4	0,0870	1,8851
5	0,1058	1,8992
6	0,1245	1,9132
7	0,1429	1,9271
8	0,1612	1,9410
9	0,1792	1,9547
10	0,1971	1,9684
11	0,2148	1,9820
12	0,2323	1,9955
13	0,2495	2,0089
14	0,2666	2,0222
15	0,2835	2,0355
16	0,3002	2,0486
17	0,3166	2,0617
18	0,3329	2,0746
19	0,3489	2,0875

5.3 Vibrationsaufgelöste 2D-Spektren

Die aus der Simulation erhaltenen Beträge der Spektralfunktionen sind in den Abbildungen 5.8 und 5.10 aufgetragen. Der Bereich, in dem es zum Auftreten von Signalen kommt, ist durch die Zentralfrequenzen sowie die spektrale Breite der verwendeten Laserpulse (etwa 1,58 eV) festgelegt. Innerhalb dieser Bereiche wird bei hinreichend hoher Auflösung die Vibrationsstruktur sichtbar. Die Abbildungen 5.9, 5.11 und 5.12 zeigen dies für einen Teilbereich des Spektrums.

Die Unterschiede zwischen den Spektren verschiedener Pulssequenzen lassen sich aus den analytischen Spektralfunktionen bestimmen. Aus Abschnitt 5.1 ist bekannt:

$$S_\alpha(E_{t'}, E_\tau) = -\frac{\epsilon_1 \epsilon_{23}^2}{4 \hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \quad (5.38)$$

$$\times e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)T_{23}} \delta(E_{t'} - [E_{m_e} - E_{n_g}]) \delta(E_\tau - [E_{n_e} - E_i])$$

$$S_\beta(E_{t'}, E_\tau) = -\frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}{8 \hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \quad (5.39)$$

$$\times e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_i)T_3} \delta(E_{t'} - [E_{m_e} - E_{n_g}]) \delta(E_\tau - [E_{n_g} - E_i])$$

$$S_\gamma(E_{t'}, E_\tau) = -\frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}{8 \hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \quad (5.40)$$

$$\times e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_{m_e})T_3} \delta(E_{t'} - [E_{m_e} - E_{n_g}]) \delta(E_\tau - [E_{n_e} - E_{m_e}])$$

Auf die in diesem Abschnitt präsentierte Betragsdarstellung haben die drei Exponentialfunktionen, die *Phasenfaktoren*, keinen Einfluss. Solange die zugrundeliegende Wellenpaketdynamik dissipationsfrei abläuft, sind die Spektren damit von den Verzögerungszeiten T_{23} beziehungsweise T_3 unabhängig. Eine Diskussion der zeitabhängigen Real- und Imaginärteile wird im Abschnitt 5.4 geführt.

Nach den Spektralfunktionen gilt für die drei Pulsanordnungen α , β und γ dieselbe Interpretation der $E_{t'}$ -Achse, bei der gerade an den Stellen Signale zu erwarten sind, die der Differenz der Vibrationseigenenergien des durch Puls k_3 (k_2 für γ) angeregten Zustands E_{m_e} und denen des Grundzustands E_{n_g} – besetzt nach Einwirkung der Pulse k_1 und k_2 (k_3 für γ) – entsprechen. Liegen die beteiligten Vibrationsniveaus in beiden elektronischen Zuständen energetisch ähnlich weit auseinander, weisen unterschiedliche Quantenzahlenpaare dieselbe Energiedifferenz auf. Die Peaks sind somit mehrfach entartet. Die Interpretationen der E_τ -Skalen unterscheiden sich für die verschiedenen Pulsgeometrien gravierend: Bei S_α treten hier ähnlich der $E_{t'}$ -Skala Energiedifferenzen zwischen dem

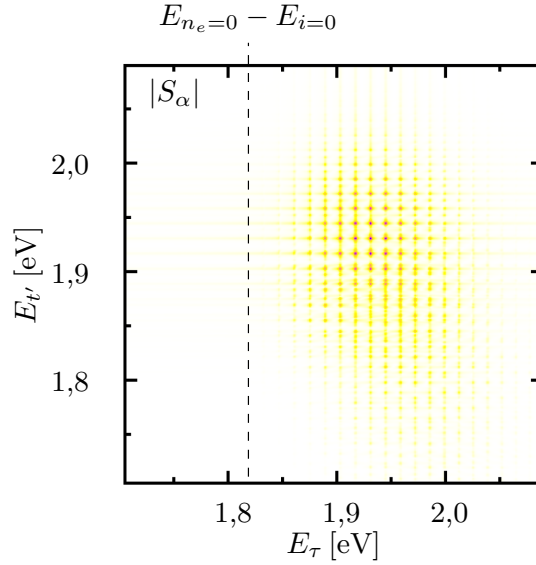


Abbildung 5.8: Betrag der simulierten Spektralfunktion $|S_\alpha|$. Signale treten an Stellen auf, die die Resonanzbedingungen $E_{t'} = E_{n_e} - E_{n_g}$ und $E_\tau = E_{n_e} - E_i$ erfüllen. Die Intensität der Signale hängt von der spektralen Breite der verwendeten Pulse sowie den Überlappintegralen beteiligter Vibrationseigenfunktionen ab.

durch k_1 angeregten Zustand E_{n_e} und dem Grundzustand E_i auf. Sie sind hier jedoch aufgrund der Anfangsbedingung, das Wellenpaket befinde sich vor Wechselwirkung mit dem Laserfeld im vibronischen Grundzustand, in Relation zur festen Grundzustandsenergie $E_{i=0}$. Dadurch kann im α -Spektrum jedem Peak entlang der E_τ -Skala eindeutig die Quantenzahl n_e zugewiesen werden (siehe Abbildung 5.9). Außerdem ist durch die feste Energie das Auftreten von Signalen unterhalb von $E_{n_e=0} - E_{i=0} = 1,82$ eV ausgeschlossen, die entlang der $E_{t'}$ -Achse durch die Beteiligung höherer Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand zu sehen sind.

In die E_τ -Achsen der β - und γ -Konfigurationen gehen im Gegensatz zu S_α Energiedifferenzen innerhalb desselben elektronischen Zustands ein. Bei β ist dies der Grundzustand mit $E_{n_g} - E_i$. Die dort erhaltene Peaklage hängt damit nur von der Quantenzahl n_g ab. In dieser Konfiguration wird das Wellenpaket zum Zeitpunkt $t = 0$ zunächst im angeregten Zustand erzeugt, aber innerhalb der zeitlichen Breite der Pulse wieder in den Grundzustand versetzt (zum Anregungsschema siehe Abb. 5.6). Daher werden hier trotz des Energieunterschieds der Pulse bevorzugt jene Niveaus besetzt, die den größten Überlapp mit den angeregten Zuständen aufweisen. Das sind in der Franck-Condon-Region in erster Linie die Eigenzustände niedriger Quantenzahlen (Abbildung 5.10, links).

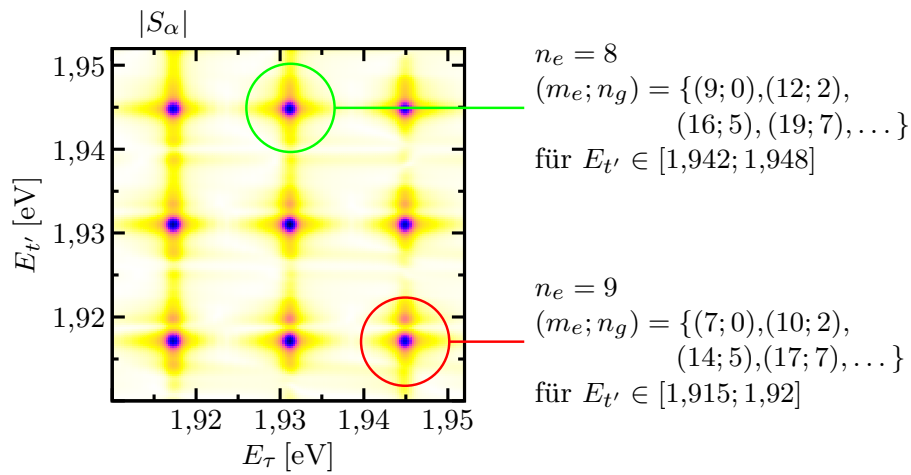


Abbildung 5.9: Vibrationsaufgelöstes 2D-Spektrum in α -Konfiguration. Entlang der E_{τ} -Achse weist das Spektrum Peaks bei Werten von $E_{n_e} - E_i$ auf. Da sich das Molekül anfänglich im Eigenzustand zu $E_{i=0}$ befindet, ist damit jeder Peak eindeutig einer Quantenzahl n_e zuzuordnen. Entlang der $E_{t'}$ -Skala sind die Differenzen $E_{m_e} - E_{n_g}$ aufgetragen. Sind die Vibrationsenergieabstände im Grundzustand und im angeregten Zustand ähnlich, sind die Peaks mehrfach entartet. Die korrespondierenden Eigenenergien sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

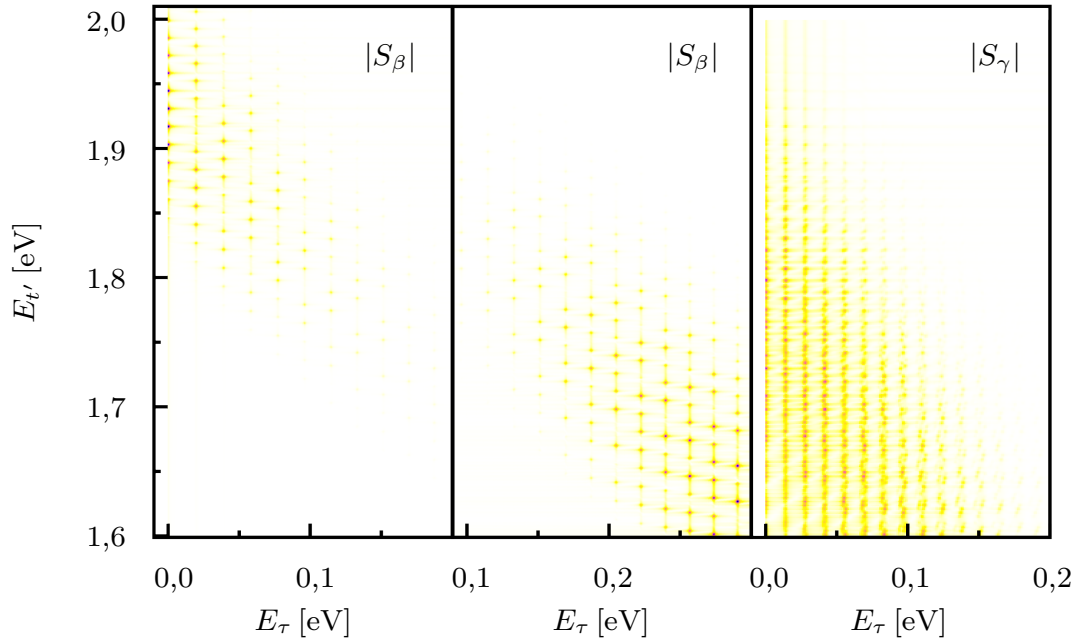


Abbildung 5.10: Betrag der Spektren für abweichende Pulsgeometrien: $|S_\beta|$ (**links und Mitte**) und $|S_\gamma|$ (**rechts**). Die Konfigurationen bewirken in erster Linie unterschiedliche Interpretationen der E_τ -Achse durch die Resonanzbedingungen $E_\tau = E_{n_g} - E_i$ (in $|S_\beta|$) und $E_\tau = E_{n_e} - E_{m_e}$ (in $|S_\gamma|$). In der β -Konfiguration hängt die Intensitätsverteilung stark von der festen Verzögerungszeit T_2 zwischen k_1 und k_2 ab. Links: $T_2=0$, Mitte: $T_2=150$ fs.

Werden die Pulse k_1 und k_2 allerdings um einen festen Betrag gegeneinander verzögert, verschiebt sich die Übergangsregion für den Abregeprozess, wodurch im Grundzustand höhere Quantenzahlen besetzt werden. Diese Modifikation hat streng genommen weitere Auswirkungen auf die Spektralfunktion, soll hier aber nur qualitativ diskutiert werden.

Im Betrag der Spektren bewirkt dieser Effekt eine Verlagerung der Peakintensitäten zu höheren Quantenzahlen n_g und damit entlang $E_{t'}$ zu niedrigeren Energien. In Abbildung 5.10 ist dies im mittleren Feld für eine Verzögerung von k_2 gegenüber k_1 von $T_2=150$ fs zu sehen. Es ist wichtig festzuhalten, dass es sich hierbei um eine reine Verschiebung der Übergangsenergie aufgrund der Potentialflächengeometrie handelt. Eine ähnliche Rotverschiebung könnte auch durch Relaxation im angeregten Zustand in niedrigere Vibrationszustände verursacht werden. Dissipationsprozesse sind hier jedoch explizit ausgeschlossen.

Da entlang beider Energieachsen das Auftreten von Signalen unabhängig von der Quantenzahl n_e ist, tragen sämtliche durch k_1 besetzte Energiezustände zu jedem der Peaks

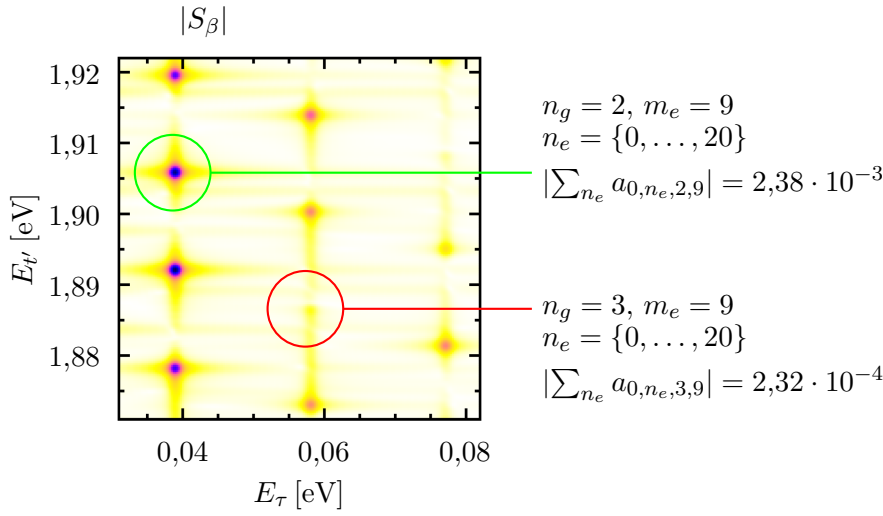


Abbildung 5.11: In der β -Konfiguration wird die Lage des Signals ausschließlich durch die Quantenzahlen m_e und n_g bestimmt. Die Intensität einzelner Peaks ergibt sich damit jeweils aus der Überlagerung all jener Übergänge, die sich nur in n_e unterscheiden. Dabei kann sich die Überlagerung verstärkend (grün) sowie abschwächend (rot) auswirken. Die angegebenen Werte der a -Koeffizienten dienen als Schätzwert; es wurde über 20 Vibrationslevel summiert, eine individuelle Gewichtung einzelner Koeffizienten anhand der Pulsfeldstärke wird hier vernachlässigt.

gleichermaßen bei (siehe Abbildung 5.11). Der Grad der Entartung unterscheidet sich hier damit wesentlich von der α -Konfiguration. Bei der Überlagerung der Signale gilt zu berücksichtigen, dass die Überlappintegrale, die die Vorfaktoren a_{i,n_e,n_g,m_e} bestimmen, auch negative Vorzeichen aufweisen können. In Abbildung 5.11 ist zu sehen, dass die Summenbildung dieser Vorfaktoren auch zur Auslöschung eines Signals führen kann.

Bei der γ -Konfiguration tritt dieser Effekt nicht auf. Hier bestimmen die Energiedifferenzen innerhalb des elektronisch angeregten Zustands, $E_{n_e} - E_{m_e}$, die Bedeutung der E_τ -Achse. Da hier zwei Quantenzahlen eingehen, verteilen sich die Peaks über breitere energetische Abschnitte.

Durch die Tatsache, dass in der γ -Konfiguration das Wellenpaket nach seiner Erzeugung im angeregten Zustand zunächst ungestört propagiert, bis es zur abregenden Wechselwirkung mit Puls k_3 zu verschiedenen Verzögerungszeiten $T_3 + \tau$ kommt, wird hier ein deutlich größerer Bereich an Vibrationszuständen im Grundzustand bevölkert als in der β -Konfiguration. Dadurch kommt es zu einer breiteren Verteilung der Quantenzahlen n_g .

Da bei S_γ im Unterschied zu S_β die Signallage von allen Quantenzahlen n_e, n_g und m_e abhängt und sich in diesem Regime die Energieabstände der Vibrationsniveaus aufgrund der Anharmonizität der Potentialflächen stärker von denen im angeregten Zustand unterscheiden als in S_α , werden in diesem Fall auch die bei S_α und S_β beobachteten Entartungen aufgehoben. Abbildung 5.12 zeigt, dass jedem Peak eindeutig ein Set aus Quantenzahlen (i, n_e, n_g, m_e) zugeordnet werden kann.

Während sich in der α - und β -Konfiguration stets mehrere Peaks überlagern und daher die genaue Zahl beteiligter Quantenzahlkombinationen dem Spektrum nicht zu entnehmen ist, genügen die Intensitätsverhältnisse einzelner Peaks in S_γ gerade dem Verhältnis der zugehörigen Koeffizienten a_{i,n_e,n_g,m_e} .

Es zeigt sich, dass die Beträge der 2D-Spektren unterschiedlicher Pulsgeometrien sich damit nicht nur durch die E_τ -Skalen deutlich voneinander unterscheiden, sondern auch bezüglich der E_ν -Skala unterschiedliche Informationen über die Vibrationszustände erschließen. Die Signallage und Intensitätsverteilung im Betrag der Spektren wird durch die Kerndynamik maßgeblich beeinflusst. Einen tieferen Einblick in die Kerndynamik bieten jedoch die Real- und Imaginärteile der 2D-Spektren.

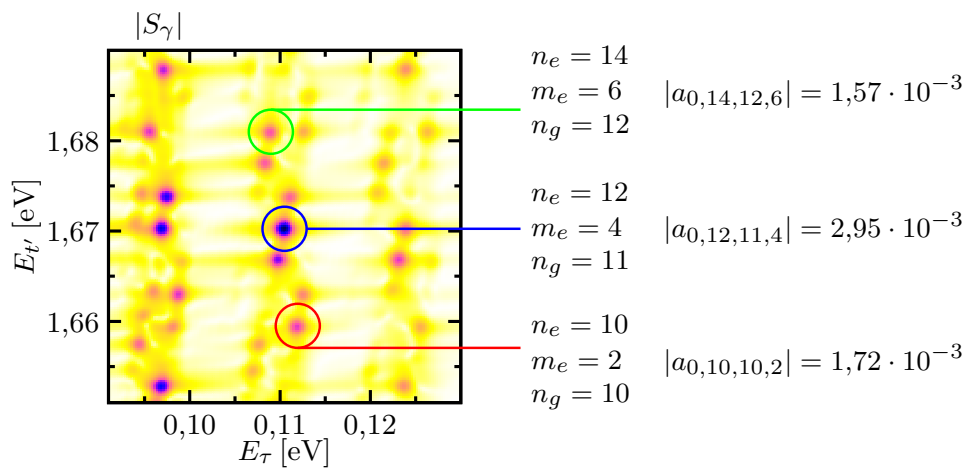


Abbildung 5.12: Im Fall der γ -Konfiguration treten entlang der $E_{\nu'}$ -Achse Signale bei geringeren Energien auf als in der α -Konfiguration. Die beteiligten höheren Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustandes weisen aufgrund der Anharmonizität des Potentials einen geringeren energetischen Abstand zueinander auf als die niedrigeren. Je größer der Unterschied zwischen den Energieabständen in den beiden Potentialflächen, desto breiter fächern die Peaks im Spektrum auf. Dadurch wird die Entartung der Peaks (vgl. Abbildung 5.9) aufgehoben. Die relativen Intensitäten genügen dem Verhältnis der a -Koeffizienten.

5.4 Wellenpaketdynamik in 2D-Spektren

Im Abschnitt 5.1 wurde bereits zur Berechnung der Polarisationsfunktion eine feste Verzögerungszeit zwischen den Pulsen von T_{23} für die α -Konfiguration beziehungsweise von T_3 für die β - und γ -Konfiguration eingeführt. Damit erhalten die komplexwertigen Spektralfunktionen (Gleichungen (5.38) bis (5.40)) einen zusätzlichen Phasenfaktor. Wir beschränken uns im folgenden Abschnitt zunächst auf die Auswertung von $S_\alpha(t', \tau)$. Hier wird der Phasenfaktor bestimmt von den Energiedifferenzen zwischen dem vibronischen Grundzustand E_i und den durch den ersten Puls k_1 angeregten Vibrationsniveaus des elektronisch angeregten Zustands E_{n_e} . Da diese Energiedifferenz für jedes Vibrationsniveau unterschiedlich ausfällt, erhalten Peaks, die sich in der Vibrationsquantenzahl n_e unterscheiden, im Spektrum einen individuellen Phasenfaktor. Die relative Phasenbeziehung dieser Peaks zueinander gibt Aufschluss über die zugrunde liegende Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand. Dies wird im Folgenden für das Auftreten von Revivaleffekten illustriert.

In Alternativkonfigurationen wird der jeweilige Phasenfaktor durch andere Quantenzahlen bestimmt, wodurch auch Zugang zur Wellenpaketdynamik in anderen elektronischen Zuständen gewährt wird. Dies soll im Anschluss anhand der β -Konfiguration für den elektronischen Grundzustand gezeigt werden.

5.4.1 Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand

In der oben beschriebenen α -Konfiguration gilt für die komplexwertige Spektralfunktion eines Signals in Richtung von $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$:

$$S_\alpha(E_{t'}, E_\tau) = -\frac{\epsilon_1 \epsilon_{23}^2}{4 \hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \quad (5.41)$$

$$\times e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)T_{23}} \delta(E_{t'} - [E_{m_e} - E_{n_g}]) \delta(E_\tau - [E_{n_e} - E_i])$$

Hier bestimmt der schnell oszillierende Term $f^{T_{23}}(n_e) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)T_{23}}$ die *Phase* der Peaks im komplexwertigen Spektrum. Diese Phase ist abhängig von der Vibrationsquantenzahl n_e des durch k_1 angeregten Zustands. Der Term kann analog zur Betrachtung in Abschnitt 4.3.2 durch eine Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung der Vibrationsenergie um das Niveau \tilde{n}_e ausgedrückt werden. In der folgenden Rechnung bezeichnet \tilde{n}_e jenes Niveau, das durch

den ersten Puls am stärksten populiert wird (dies entspricht in der Simulation dem Vibrationsniveau $n_e = 8$). Mit:

$$E_{n_e} \approx E_{\tilde{n}_e} + \left. \frac{dE_{n_e}}{dn_e} \right|_{n_e=\tilde{n}_e} (n_e - \tilde{n}_e) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E_{n_e}}{dn_e^2} \right|_{n_e=\tilde{n}_e} (n_e - \tilde{n}_e)^2 \quad (5.42)$$

und den Definitionen (gemäß Gleichung (4.79))

$$T_{\text{cl}} \equiv \left. \frac{2\pi\hbar}{dE_{n_e}} \right|_{n_e=\tilde{n}_e}, \quad T_{\text{rev}} \equiv \left. \frac{4\pi\hbar}{d^2 E_{n_e}} \right|_{n_e=\tilde{n}_e}, \quad k \equiv (n_e - \tilde{n}_e) \in \mathbb{Z} \quad (5.43)$$

kann die Zeitentwicklung folgendermaßen formuliert und in drei Phasenfaktoren, f_{const} , f_{cl} und f_{rev} , aufgespalten werden:

$$\underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_e} - E_i)T_{23}}}_{f^{T_{23}}(k)} = \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\tilde{n}_e} - E_i)T_{23}}}_{f_{\text{const}}^{T_{23}}} \underbrace{e^{2\pi i k \frac{T_{23}}{T_{\text{cl}}}}}_{f_{\text{cl}}^{T_{23}}(k)} \underbrace{e^{-2\pi i k^2 \frac{T_{23}}{|T_{\text{rev}}|}}}_{f_{\text{rev}}^{T_{23}}(k)}. \quad (5.44)$$

Der Faktor $f_{\text{const}}^{T_{23}}$ ist nicht von der Quantenzahl n_e abhängig und stellt damit einen globalen Faktor dar, der sich auf jeden Beitrag zum Spektrum gleichermaßen auswirkt. Der Term $f_{\text{cl}}^{T_{23}}$ umfasst, wie in Abschnitt 4.3.2 erläutert, die Zeitentwicklung eines Wellenpakets in harmonischer Näherung, wohingegen der letzte Term, $f_{\text{rev}}^{T_{23}}$, entscheidend für das Auftreten von Anharmonizitätseffekten in der Wellenpaketdynamik ist.

Um diesen Einfluss auf die Spektralfunktion zu untersuchen betrachten wir verschiedene Werte für T_{23} . Dazu werden gemäß der drei Phasenfaktoren drei Zeitregime unterschieden: a) die schnellen Phasenoszillationen im Bereich der Anregungsenergie mit Periodendauern von wenigen Femtosekunden ($2\pi \omega_{\tilde{n}_e}^{-1} \equiv 2\pi \hbar (E_{\tilde{n}_e} - E_i)^{-1} = 2,141$ fs), b) dem Regime der klassischen Umlaufzeit ($T_{\text{cl}} = 299,702$ fs), sowie c) der Langzeitentwicklung, in der Anharmonizitätseffekte eine wesentliche Rolle spielen ($|T_{\text{rev}}|/4 = 23,491$ ps).

a) konstanter Beitrag: $\tau_a \ll T_{\text{cl}}$

In der Eulerdarstellung lässt sich die Exponentialfunktion des Phasenfaktors $\exp\{i\theta\}$ schreiben als $\cos(\theta) + i \sin(\theta)$. Er wirkt sich daher auf die Spektralfunktion wie eine Rotation um den Winkel θ in der komplexen Ebene aus. Die Geschwindigkeit, mit der sich dieser Winkel in Abhängigkeit der Verzögerungszeit T_{23} ändert, ist für jeden Peak durch die Energiedifferenz der zur Quantenzahl n_e zugehörigen Eigenenergie zur Grundzustandsenergie gegeben. Peaks mit höherer Quantenzahl n_e weisen demnach eine schnellere Oszillation auf.

Abbildung 5.13 veranschaulicht den Einfluss des Phasenfaktors auf den Realteil der Spektralfunktion für $\tilde{n}_e = 8$ für Zeiten $T_{23} = \tau_a$ im Regime der inversen Anregungsenergie. Der zur Zeit $\tau_a = 0$ kosinusförmige Peak (mit künstlicher Verbreiterung) weist für $\tau_a = \frac{\pi}{2} \omega_{\tilde{n}_e}^{-1}$ an der Stelle des ursprünglichen Maximums nun eine Knotenebene auf und wird damit sinusförmig. Dies entspricht einem Phasenshift um 90° bzw. $\pi/2$. Die Zeigerdiagramme illustrieren den Wert des Phasenfaktors relativ zum Zeitpunkt $\tau_a = 0$. Der Imaginärteil verhält sich analog.

Wird der Phasenfaktor $f^{\tau_a}(k)$ gemäß Gleichung (5.44) entwickelt, entspricht das hier gezeigte Verhalten des Peaks gerade dem des Faktors $f_{\text{const}}^{\tau_a}$ für alle Peaks. Für diese Zeiten kann der Phasenfaktor genähert werden durch:

$$f^{\tau_a}(k) = f_{\text{const}}^{\tau_a} \underbrace{f_{\text{cl}}^{\tau_a}(k)}_{\approx 1} \underbrace{f_{\text{rev}}^{\tau_a}(k)}_{\approx 1} \quad (5.45)$$

Mit jedem Umlauf summieren sich jedoch die Abweichungen durch f_{cl} und f_{rev} auf, sodass diese Näherung für höhere Zeiten keine Gültigkeit mehr besitzt.

b) klassische Umlaufzeit: $\tau_b \in \mathcal{O}(T_{\text{cl}})$

Für Verzögerungszeiten $T_{23} = \tau_b \ll |T_{\text{rev}}/4|$ kann der letzte Term im Phasenfaktor noch immer vernachlässigt ($f_{\text{rev}}^{\tau_b}(k) \approx 1$) werden:

$$f^{\tau_b}(k) \approx e^{i \omega_{\tilde{n}_e} \tau_b} e^{2\pi i k \frac{\tau_b}{T_{\text{cl}}}} \quad (5.46)$$

Diese Zeitentwicklung entspricht der harmonischen Näherung. Relativ zum Zentralpeak bei \tilde{n}_e ($k = 0$) besitzen energetisch höher gelegene Peaks ($k > 0$) eine schneller oszillierende Phase. Die Zeitentwicklung niedriger gelegener Peaks ($k < 0$) weicht um denselben Betrag in entgegengesetzte Richtung ab. Abbildung 5.14 illustriert dies anhand des Realteils des Spektrums für die Peaks bei $k = -1, 0$ und 1 für charakteristische Zeiten innerhalb eines Umlaufs des Wellenpakets im angeregten Zustand. Um die Interpretation der Spektren möglichst einfach zu halten, wurden als Zeitpunkte ganzzahlige Vielfache der schnellen Oszillationen $2\pi \omega_{\tilde{n}_e}^{-1}$ verwendet, sodass der Zentralpeak bei $k = 0$ stets dieselbe Phase aufweist.

Die Phasen der Peaks stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit den komplexen Vibrationszustandskoeffizienten der quantenmechanischen Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t = \tau_b$. So wie die relativen Quantenphasen der komplexwertigen Koeffizienten geben damit auch die relativen Phasen der Peaks Aufschluss über die Wellenpaketbewegung. Stellt τ_b gerade ein ganzzahliges Vielfaches der klassischen Umlaufzeit T_{cl} dar, weisen alle Peaks

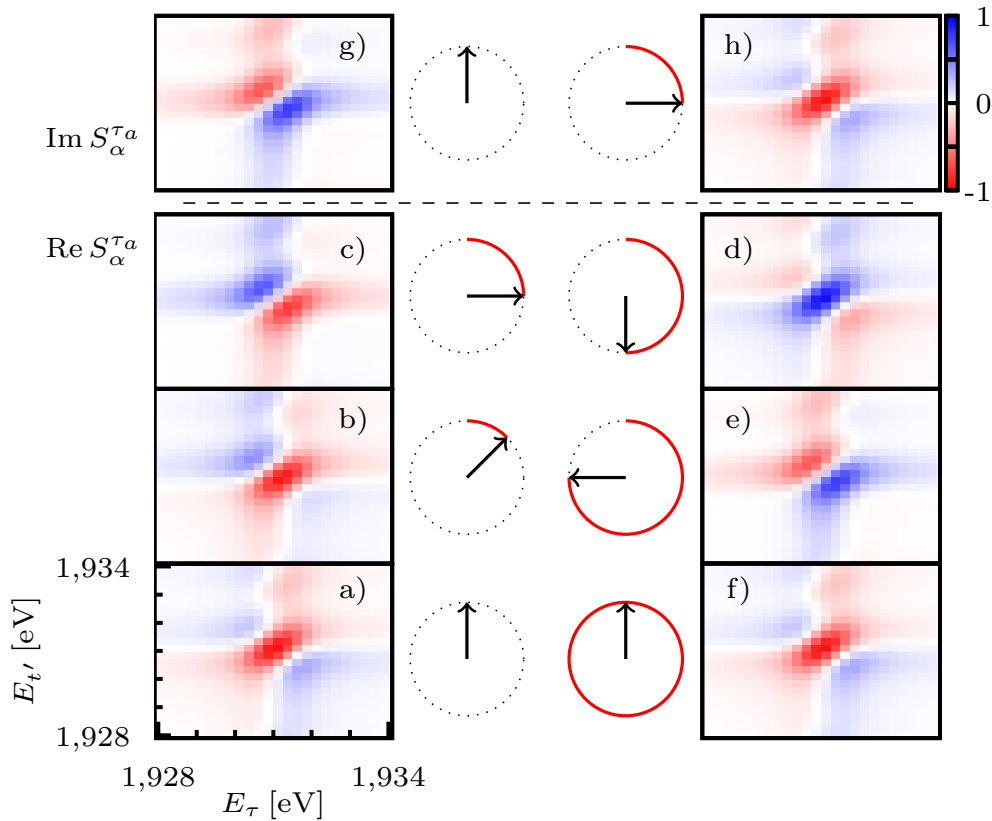


Abbildung 5.13: a) - f): Auf sehr kurzen Zeitskalen *oszillieren* Peaks im Realteil des Spektrums $S_\alpha^{\tau_a}$ mit der Periodendauer $T_{n_e} = 2\pi \omega_{n_e}^{-1} = 2\pi \hbar (E_{n_e} - E_i)^{-1}$. Dabei durchläuft die Einhüllende der Peaks kosinusartige [a), d), f)] sowie sinusartige Formen [c), e)]. Hier gezeigt am Beispiel des Zentralpeaks bei $\tilde{n}_e=8$ mit $T_{\tilde{n}_e}=2,141$ fs für Verzögerungszeiten τ_a von a) 0, b) $T_{\tilde{n}_e}/8$, c) $T_{\tilde{n}_e}/4$, d) $T_{\tilde{n}_e}/2$, e) $3/4 T_{\tilde{n}_e}$, f) $T_{\tilde{n}_e}$.

Die Zeigerdiagramme illustrieren diese Phase relativ zum Spektrum bei $\tau_a=0$.

g) - h): Der Imaginärteil des Spektrums verhält sich analog, weist aber gegenüber dem Realteil eine feste Phasenverschiebung von -90° auf, g) 0, h) $T_{\tilde{n}_e}/4$.

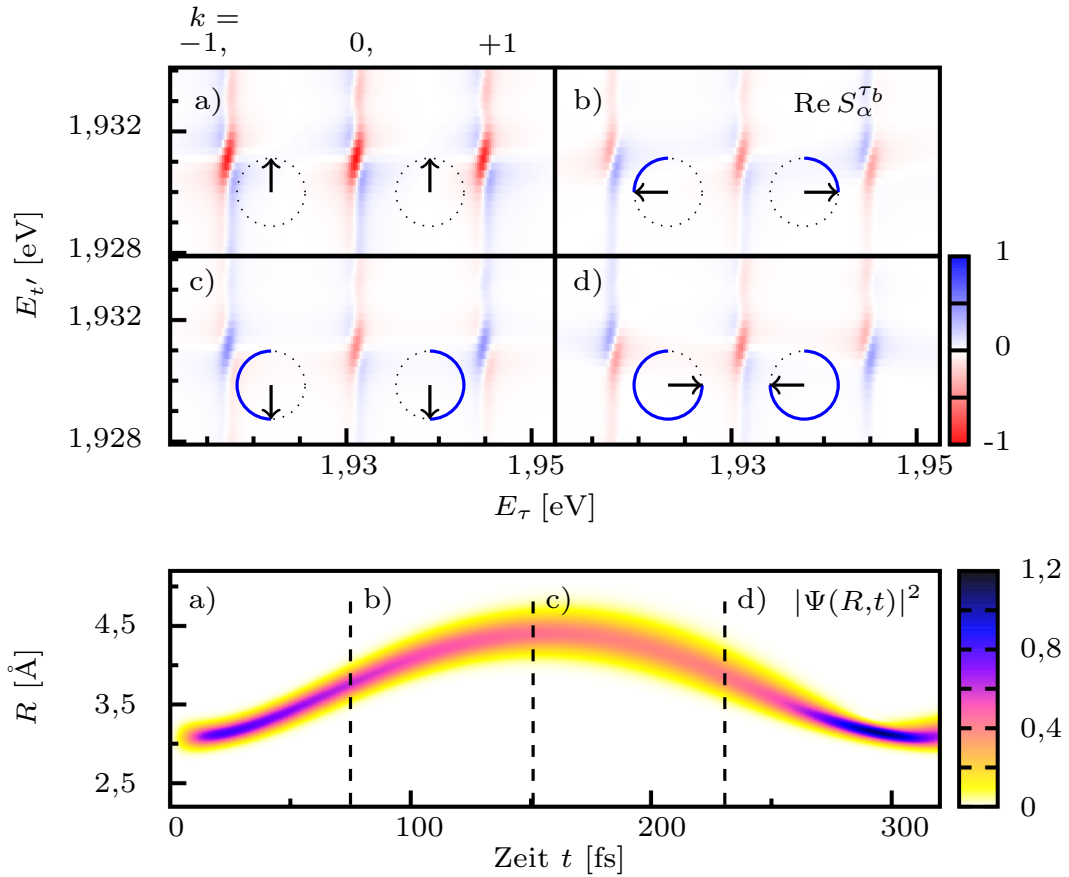


Abbildung 5.14: UNTEN: Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(R, t)|^2$ nach Wechselwirkung mit k_1 . Die klassische Umlaufzeit $T_{\text{cl}} \approx 300$ fs entspricht einer Oszillationsperiode des Wellenpakets im Potential des angeregten Zustands.

OBEN: Realteil der Spektralfunktion $S_\alpha^{\tau_b}$ für Verzögerungszeiten τ_b in der Nähe von a) 0 fs b) $T_{\text{cl}}/4$, c) $T_{\text{cl}}/2$ und d) $3/4 T_{\text{cl}}$. Auf dieser Zeitskala ist die Anharmonizität vernachlässigbar. Damit läuft die Zeitentwicklung der Peakphasen bei $k = +1$ und $k = -1$ gerade in unterschiedliche Richtungen ab, wie die Zeigerdiagramme illustrieren. In den Fällen b) und d) weisen die Peaks daher entgegengesetzte Vorzeichen (entsprechend den Phasen von $\pm 90^\circ$ beziehungsweise von $\pm 270^\circ$), bei a) und c) hingegen identische ($\pm 0^\circ$ bzw. $\pm 180^\circ$) auf.

dieselbe Phasenbeziehung zueinander auf wie zum Zeitpunkt $\tau_b = 0$. Dies entspricht der Konfiguration zum Zeitpunkt der Wellenpaketerzeugung, $t = 0$, und beschreibt daher das angeregte Wellenpaket in der Franck-Condon-Region.

c) Revivalzeiten: $\tau_{c_1} \approx |T_{\text{rev}}|/4$, $\tau_{c_2} \approx |T_{\text{rev}}|/2$

Für längere Verzögerungszeiten T_{23} treten Abweichungen von der harmonischen Näherung auf, wenn der Term $f_{\text{rev}}^{T_{23}}$ nicht mehr vernachlässigbar ist. Für diesen Fall betrachten wir die Verzögerungszeit in der Nähe der Zeit, in der *fractional revivals* auftreten: $T_{23} = \tau_{c_1} \approx |T_{\text{rev}}|/4$. Zu diesem Zeitpunkt setzt sich der Zustand aus zwei gegenläufigen Wellenpaketen zusammen, die gerade um die Hälfte der klassischen Umlaufzeit gegeneinander versetzt im angeregten Zustand oszillieren (siehe Abbildung 5.15, b). Die gegenläufige Bewegung führt zu einem nahezu konstanten Ortserwartungswert. Um die Spektralfunktionen miteinander vergleichen zu können, wählen wir für die Verzögerungszeit ganzzahlige Vielfache der klassischen Umlaufzeit $\tau_{c_1} = j T_{\text{cl}}$, $j \in \mathbb{Z}$. Damit ergibt sich der Phasenfaktor zu:

$$f^{\tau_{c_1}}(k) = e^{i \omega_{\tilde{n}_e} \tau_{c_1}} e^{-i \pi k^2 / 2} \quad (5.47)$$

Im Unterschied zur harmonischen Zeitentwicklung der Phase geht hier der Abstand zum Zentralpeak quadratisch in die Exponentialfunktion ein. Dies hat zur Folge, dass sich die Phaseneffekte auf benachbarte Peaks nun mit demselben Vorzeichen an Stelle des entgegengesetzten auswirken. Die Peaks bei $k = \pm 1$ sind damit gegenüber dem Zentralpeak gerade um -90° verschoben. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 5.16 gezeigt.

Analog gilt für Zeiten zur *Half-Revival-Zeit* $\tau_{c_2} \approx |T_{\text{rev}}|/2$:

$$f^{\tau_{c_2}}(k) = e^{i \omega_{\tilde{n}_e} \tau_{c_2}} e^{-i \pi k^2} \quad (5.48)$$

Hier weisen die dem Zentralpeak benachbarten Peaks bei $k = \pm 1$ gerade eine Phasendifferenz von 180° auf. Dieser spezielle Fall ist jedoch nicht charakteristisch für die anharmonische Zeitentwicklung. Auch im harmonischen Fall kann diese Konstellation erzielt werden, wenn die Verzögerungszeit für $k = +1$ eine Phase von $+180^\circ$ bewirkt und damit für den Peak bei $k = -1$ eine von -180° . Dies ist gerade für $T_{23} = (2j + 1) T_{\text{cl}}/2$, $j \in \mathbb{Z}$ der Fall.

Wird die Spektralfunktion wie folgt zur *korrigierten Spektralfunktion* $\tilde{S}_\alpha^{T_{23}}$ transformiert

$$\tilde{S}_\alpha^{T_{23}} \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{\tilde{n}_e} - E_i)T_{23}} S_\alpha^{T_{23}}, \quad (5.49)$$

können die erhaltenen Spektren leichter miteinander verglichen werden. Diese Transformation veranlasst, dass der Zentralpeak mit $k = 0$ zu allen betrachteten Verzögerungszeiten

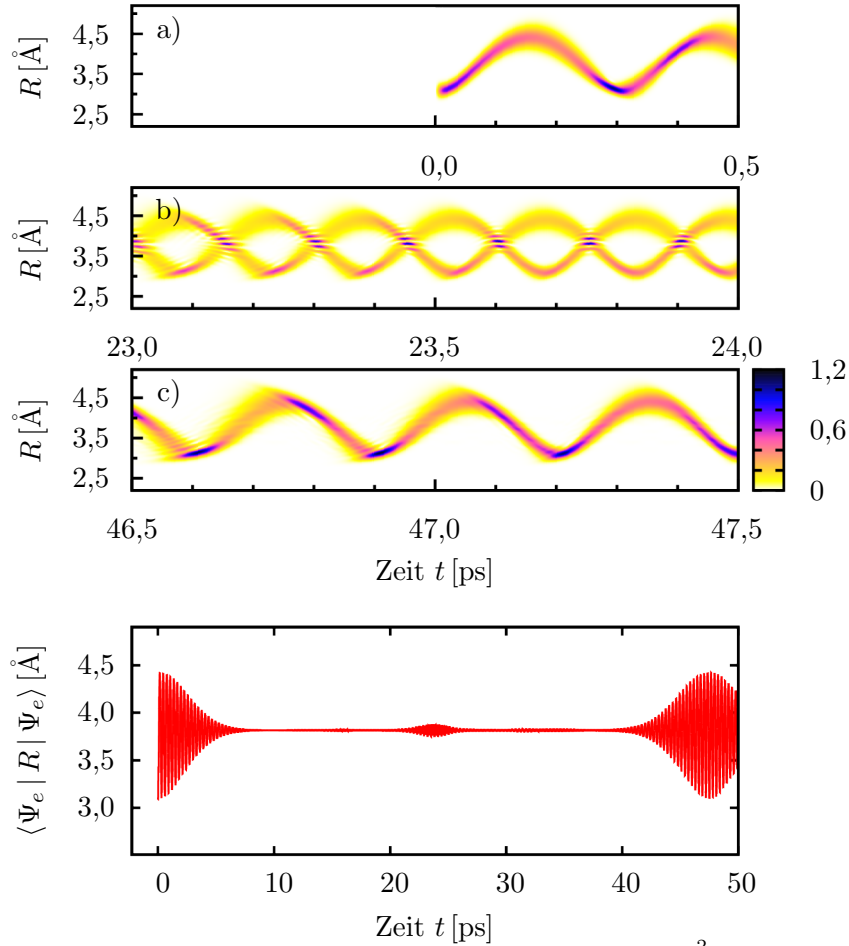


Abbildung 5.15: OBEN: Propagation des Wellenpakets $|\Psi_e(R, t)|^2$ im elektronisch angeregten Zustand des Natrium-Dimers.

a) zum Zeitpunkt der Erzeugung;

b) im Zeitfenster der halben *Half-Revival*-Zeit bei $|T_{\text{rev}}|/4 = 23,5$ ps;

c) zur *Half-Revival*-Zeit bei $|T_{\text{rev}}|/2 = 47$ ps.

UNTEN: Der zeitabhängige Ortserwartungswert des durch k_1 erzeugten Wellenpakets $\langle \Psi_e | R | \Psi_e \rangle(t)$ illustriert den Revivaleffekt durch die Anharmonizität von $V_e(R)$. Vergleiche Abbildung 4.3.

unverändert bleibt. Mit der Einschränkung, dass τ_{c_1} und τ_{c_2} jeweils als ganzzahlige Vielfache der klassischen Umlaufzeit T_{cl} gewählt werden, bildet die komplexwertige Spektralfunktion ausschließlich die Zeitabhängigkeit des anharmonischen Beitrags ab. Für die direkt benachbarten Peaks mit $k = \pm 1$ bewirken die Phasenfaktoren folgende Relationen zwischen den Real- und Imaginärteilen der verschiedenen Spektren:

$$\operatorname{Re} \tilde{S}_\alpha^0 = -\operatorname{Im} \tilde{S}_\alpha^{\tau_{c_1}} \quad (5.50)$$

$$\operatorname{Im} \tilde{S}_\alpha^0 = \operatorname{Re} \tilde{S}_\alpha^{\tau_{c_1}} \quad (5.51)$$

$$\tilde{S}_\alpha^0 = -\tilde{S}_\alpha^{\tau_{c_2}} \quad (5.52)$$

Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Phasenbeziehungen, die zur Zeit τ_{c_1} erzielt werden, also im Zeitfenster zweier gegenläufiger Wellenpakete, sind in harmonischen Systemen unmöglich. Damit hinterlässt die Anharmonizität der Potentiale eindeutige Signaturen im vibrationsaufgelösten, komplexwertigen 2D-Spektrum, die zum Zeitpunkt T_{23} den Status der Zeitentwicklung eines zu $t=0$ durch kohärente Anregung erzeugten Wellenpakets identifizieren.

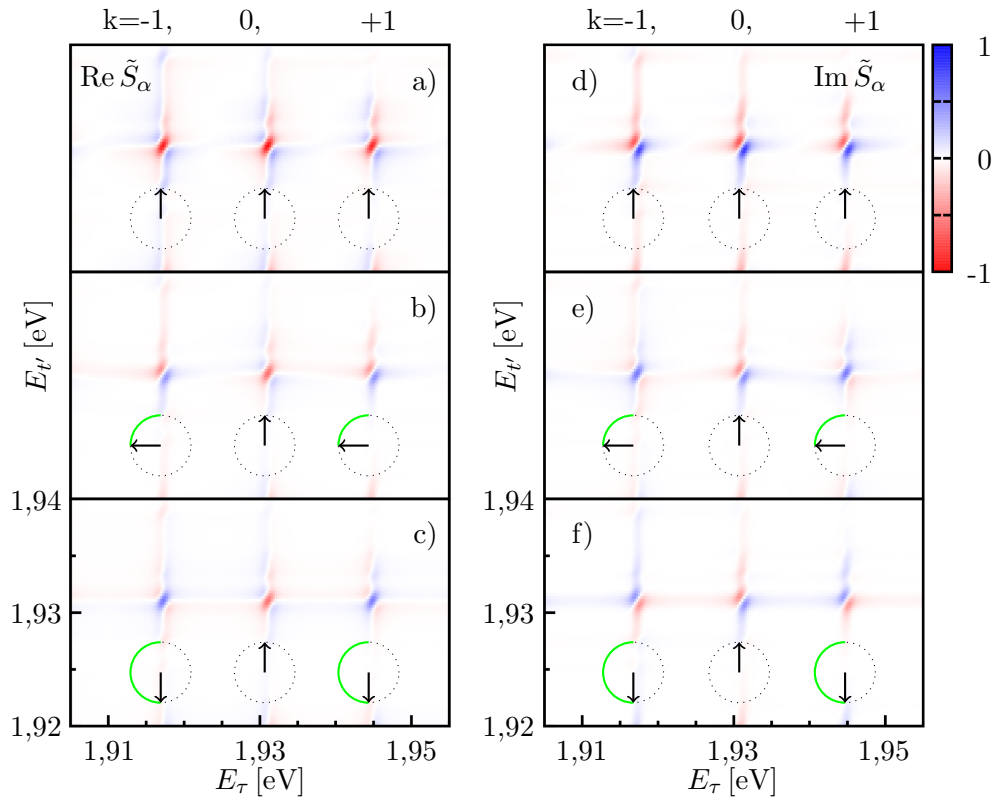


Abbildung 5.16: Realteil (**links**) und Imaginärteil (**rechts**) der transformierten Spektralfunktion $\tilde{S}_\alpha^{T_{23}}$ zu verschiedenen Verzögerungszeiten $T_{23} = 0$ (**a**, **d**), $T_{23} = \tau_{c_1} \approx |T_{\text{rev}}|/4$ (**b**, **e**), $T_{23} = \tau_{c_2} \approx |T_{\text{rev}}|/2$ (**c**, **f**). Die Zeigerdiagramme demonstrieren die eindeutige Signatur anharmonischen Verhaltens im angeregten Zustand durch die gleichartige Abweichung von der (hier konstanten) Phase des Zentralpeaks.

5.4.2 Wellenpaketdynamik im Grundzustand

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf die Wellenpaketbewegung im ersten elektronisch angeregten Zustand. Die Methode lässt sich jedoch durch Variation der Pulsfolgen auch auf andere Zustände erweitern. Dazu muss eine Konfiguration gewählt werden, die in der Spektralfunktion einen Phasenfaktor besitzt, der Energiedifferenzen des Zielniveaus enthält. Dies bietet für den Grundzustand gerade die β -Konfiguration, die in Abschnitt 5.1.2 vorgestellt wurde.

Die zugehörige Spektralfunktion lautet:

$$S_\beta(E_{t'}, E_\tau) = -\frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}{8 \hbar^3} \sum_{n_e, n_g, m_e} a_{i, n_e, n_g, m_e} \tilde{b}_{i, n_e, n_g, m_e} \quad (5.53)$$

$$\times e^{\frac{i}{\hbar}(E_{n_g} - E_i)T_3} \delta(E_{t'} - [E_{m_e} - E_{n_g}]) \delta(E_\tau - [E_{n_g} - E_i])$$

Analog zu den Betrachtungen des letzten Abschnitts lässt sich auch hier der Phasenfaktor entwickeln, wobei nun Energiedifferenzen zwischen den Vibrationseigenenergien der angeregten Niveaus des elektronischen Grundzustands E_{n_g} und dem vibronischen Grundzustand E_i das Zeitverhalten des Phasenfaktors bestimmen. Dadurch lässt sich die Dynamik des Wellenpakets verfolgen, das durch Puls k_1 zunächst in den elektronisch angeregten Zustand gehoben, durch den zur selben Zeit einlaufenden Puls k_2 aber wieder in den elektronischen Grundzustand versetzt wird. Die weitere Diskussion zum Auftreten der Revivaleffekte folgt der Betrachtung aus dem vorigen Kapitel.

Die Spektren zur Kerndynamik, die den *Half-Revival*-Effekt im elektronischen Grundzustand zu den berechneten Zeiten nachweisen, sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Es gilt das gleiche Verhalten wie bereits für den elektronisch angeregten Zustand gezeigt:

$$\operatorname{Re} \tilde{S}_\beta^{\tau_1} = -\operatorname{Im} \tilde{S}_\beta^{\tau_2} \quad \operatorname{Im} \tilde{S}_\beta^{\tau_1} = \operatorname{Re} \tilde{S}_\beta^{\tau_2} \quad \tilde{S}_\beta^{\tau_1} = -\tilde{S}_\beta^{\tau_3} \quad (5.54)$$

Hier zeigt sich jedoch, dass es wichtig ist, die Peaks mit der Ausgangslage um $T_3 = 0$ zu vergleichen, da sich hier bereits der Ausgangszustand komplizierter gestaltet als in der α -Konfiguration: Wie bereits in Abschnitt 5.3 diskutiert, wird das Wellenpaket im Grundzustand nur bei endlicher Pulsbreite oder bei Verzögerung der Pulse k_1 und k_2 gegeneinander erzeugt. Andernfalls fände der Übergang vollständig zurück ins Ausgangsniveau $n_g = 0$ statt. Die bis zum Zeitpunkt der Populierung des Grundzustands im *angeregten* Zustand stattfindende Dynamik hat Auswirkungen auf die Quantenphasen der Ausgangslage bei $T_3 = 0$ im Grundzustand.

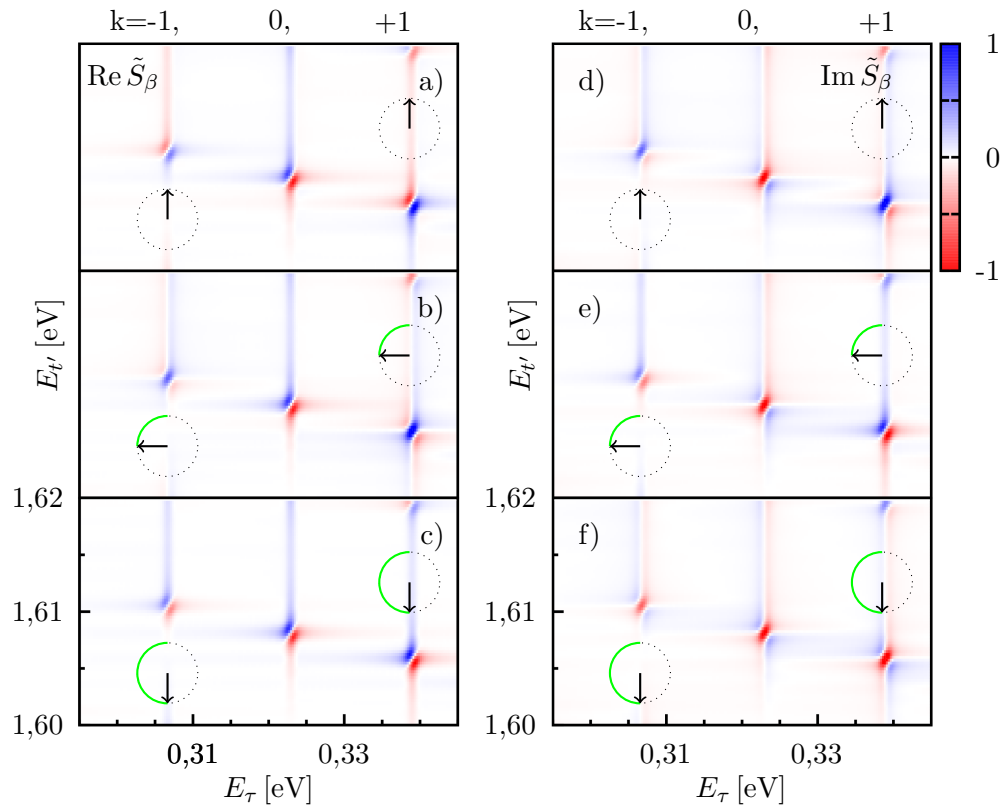


Abbildung 5.17: Realteil (**links**) und Imaginärteil (**rechts**) der korrigierten Spektralfunktion $\tilde{S}_\beta^{T_3}$ zu Verzögerungszeiten **a), d)** $T_3 = 0$; **b), e)** $T_3 = \tau_{c1} \approx |T_{\text{rev}}|/4$; **c), f)** $T_3 = \tau_{c2} \approx |T_{\text{rev}}|/2$. Die Zeigerdiagramme beziehen sich auf die Peaks bei $k = \pm 1$ und weisen durch die gleichförmige Phasenentwicklung das anharmonische Verhalten im elektronischen Grundzustand nach.

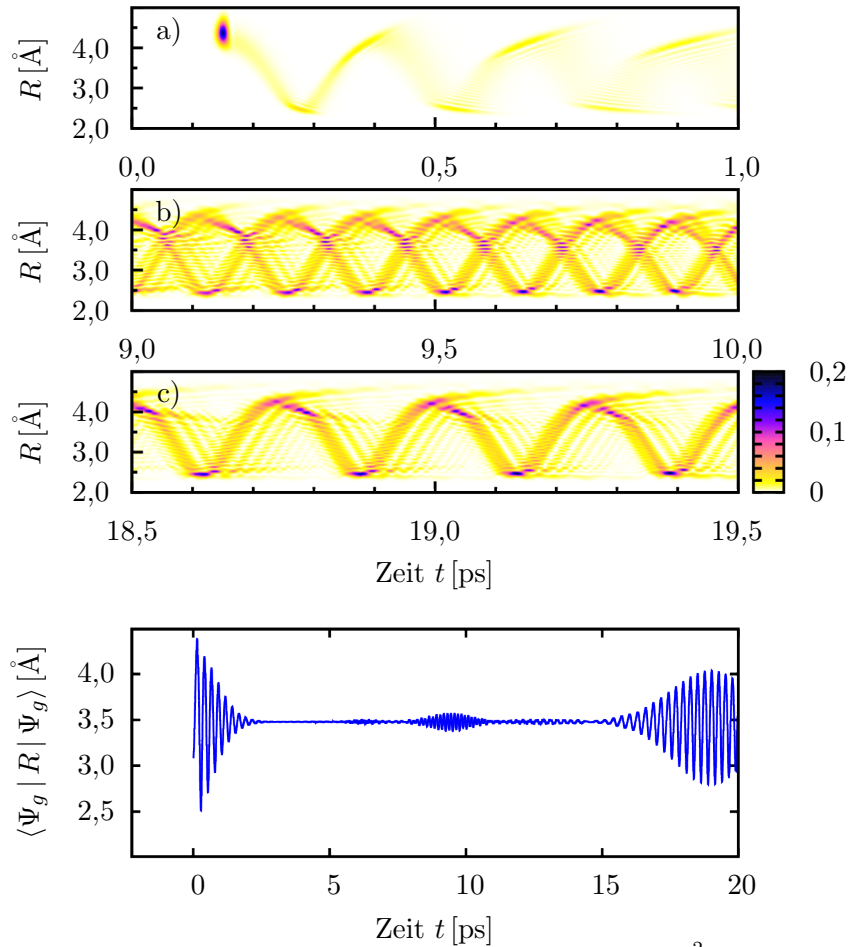


Abbildung 5.18: OBEN: Propagation des Wellenpakets $|\Psi_g(R, t)|^2$ im elektronischen Grundzustand des Natrium-Dimers.

a) zum Zeitpunkt der Erzeugung;

b) im Zeitfenster der halben *Half-Revival*-Zeit bei $|T_{\text{rev}}|/4 = 9,4$ ps;

c) zur *Half-Revival*-Zeit bei $|T_{\text{rev}}|/2 = 18,8$ ps.

UNTEN: Der zeitabhängige Ortserwartungswert des durch k_1 und k_2 erzeugten Wellenpakets $\langle \Psi_g | R | \Psi_g \rangle(t)$ weist aufgrund der stärkeren Anharmonizität von $V_g(R)$ deutlich früher *revivals* auf als Wellenpakete im angeregten Zustand.

Bei der in Abbildung 5.17 präsentierten Simulation wurde eine feste Verzögerung zwischen k_1 und k_2 von $T_2 = 150$ fs eingefügt, um hinreichend hohe Vibrationsniveaus im Grundzustand zu besetzen (zum Anregungsschema siehe Abbildung 5.6). Der vornehmlich besetzte Vibrationszustand ist in diesem Fall $\tilde{n}_g = 18$.

Es gilt zu beachten, dass neben den schnellen Oszillationen auch die klassische Umlaufzeit T_{cl} sowie die Revivalzeit T_{rev} im Grundzustand auf anderen Zeitskalen ablaufen als im angeregten Zustand. Die Wellenpaketbewegung ist in Abbildung 5.18, oben, dargestellt. Es gilt:

$$\tilde{n}_g = 18 : \quad 2\pi \omega_{\tilde{n}_g}^{-1} = 12,807 \text{ fs} \quad (5.55)$$

$$T_{\text{cl}} = 256,421 \text{ fs} \quad (5.56)$$

$$|T_{\text{rev}}|/4 = 9,410 \text{ ps} \quad (5.57)$$

Die feste Verzögerungszeit von $T_2 = 150$ fs entspricht der Hälfte der klassischen Umlaufdauer im angeregten Zustand. Findet der Übergang zu diesem Zeitpunkt statt, wird im Grundzustandpotential ein Wellenpaket am rechten *Umkehrpunkt* erzeugt – also in einer Konfiguration, die auch im Grundzustand gerade einer halben Oszillationsperiode entspricht. Dies zeigt sich im 2D-Spektrum für $T_3 = 0$ dadurch, dass Peaks bei ungeradem $k = n_g - \tilde{n}_g$ bereits einen Phasenfaktor von $f_{\text{cl}} = -1$ aufweisen, wohingegen für gerade Werte von k gilt: $f_{\text{cl}} = +1$. Dies erklärt die im oberen Feld von Abbildung 5.17 erkennbaren Vorzeichenunterschiede zwischen den Peaks.

Dieser Vorzeichenwechsel ist allerdings nicht eindeutig. Entlang der $E_{\nu'}$ -Achse (also bei festem k) werden ebenfalls Vorzeichenwechsel beobachtet. Diese resultieren aus den am Übergang beteiligten a -Koeffizienten, die im Unterschied zu den Franck-Condon-Faktoren linearer Spektren, die nur vom Betrag der Überlappintegrale abhängen, durch ihr Vorzeichen das Spektrum unmittelbar beeinflussen. Dadurch lässt sich im Referenzspektrum bei $T_3 = 0$ schwer zwischen Phaseneffekt und Einfluss des Vorfaktors unterscheiden.

Die Auswirkungen anharmonischen Verhaltens zeigen sich jedoch relativ zu diesem Ausgangszustand ebenso wie im Fall der α -Konfiguration. Es kann also festgehalten werden, dass nicht allein die relativen Phasenbeziehungen der Peaks untereinander Aufschluss über die Dynamik gewähren, sondern erst der Vergleich mit den relativen Phasenbeziehungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten Eindeutigkeit verschafft.

5.5 Interferenzeffekte

Die bisherigen Untersuchungen zu Effekten der Kerndynamik auf komplexwertige 2D-Spektren beschränkten sich auf die Anwesenheit eines einzelnen elektronisch angeregten Zustands. Liegen jedoch innerhalb der spektralen Breite der anregenden Pulse weitere Zustände mit nicht-verschwindenden Übergangsdipolmomenten, kann es zum Auftreten von Interferenzeffekten im 2D-Spektrum kommen. Der Begriff *Interferenz* meint dabei einen signifikanten Beitrag von Mischtermen zur Polarisationsfunktion, in denen die drei einfallenden Pulse mit unterschiedlichen elektronischen Zuständen wechselwirken, und ist daher von einer Interferenz der optischen Signale untereinander abzugrenzen.

Dieser Effekt wird anhand eines Modellsystems betrachtet, dessen elektronische Struktur an zweiatomige Halogen- beziehungsweise Interhalogenverbindungen angelehnt ist. Hier liegt neben einem bindenden Zustand (vergleichbar mit der zuvor betrachteten Situation im Na_2) ein weiterer, repulsiver (dissoziativer) Zustand vor.

Bei der numerischen Bestimmung der Spektralfunktion gelten dieselben Bedingungen, die auch schon für das Natrium-Dimer angenommen wurden. Die Simulation erfolgt durch störungstheoretische Behandlung innerhalb eines wellenfunktionsbasierten Ansatzes. Wie in Experimenten in der Gasphase üblich wird auf einen Einfluss der Umgebung auf die Messgrößen verzichtet.

5.5.1 Modellsystem

Das System wird durch drei elektronische Zustände charakterisiert: den elektronischen Grundzustand, $|g\rangle$, sowie zwei einfach angeregte Zustände, von denen einer bindenden Charakter ($|e1\rangle$) und einer dissoziativen ($|e2\rangle$) aufweist. Die angeregten Zustände treten nur durch das Laserfeld mit ihrem jeweiligen Übergangsdipolmoment mit dem Grundzustand in Wechselwirkung. Nicht-adiabatische Kopplungselemente zwischen den Zuständen werden explizit ausgeschlossen, da hier nur diejenigen Mischterme, welche durch Anregung unterschiedlicher Zustände präpariert werden, analysiert werden sollen.

Wie bereits beim Natrium-Dimer stellt der Bindungsabstand R die Vibrationskoordinate des Systems, dessen Trägheit durch die reduzierte Masse M bestimmt ist, dar. Die

zugehörigen Potentialflächen $V_g(R)$, $V_{e1}(R)$ und $V_{e2}(R)$ sind in den Anregungsschemata in Abbildung 5.19 skizziert. Sie werden durch folgende Funktionen beschrieben:

$$V_g(R) = D_g \left(1 - e^{-\beta_g(R-R_g)}\right)^2 \quad (5.58)$$

$$V_{e1}(R) = D_1 \left(1 - e^{-\beta_1(R-R_1)}\right)^2 + D_g \quad (5.59)$$

$$V_{e2}(R) = D_2 e^{-\beta_2(R-R_2)} + D_g - iX(R - R_{\text{cut}}) \quad (5.60)$$

Dabei simuliert der rein-imaginäre Term $iX(R - R_{\text{cut}})$ den Dissoziationsprozess durch Herausdämpfen jener Wellenpaketanteile, die im dissoziativen Zustand die Stelle R_{cut} überschreiten[126]. Es gilt:

$$X(R - R_{\text{cut}}) = \begin{cases} a_1(R - R_{\text{cut}}) + a_3(R - R_{\text{cut}})^3 + a_5(R - R_{\text{cut}})^5 & \text{für } R > R_{\text{cut}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.61)$$

Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.5 zu finden. Rotationsfreiheitsgrade werden vernachlässigt.

Damit ergibt sich der Gesamthamiltonoperator \hat{H}_{tot} inklusive des als Störung behandelten Laserfelds $E(t)$ und des Dipoloperators μ zu:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + V_g(R) & -\mu E(t) & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + V_{e1}(R) & 0 \\ -\mu E(t) & 0 & -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + V_{e2}(R) \end{pmatrix} \quad (5.62)$$

Dabei gilt:

$$E(t) = \sum_{n=1}^3 (E_n^+(t) + E_n^-(t)) \quad (5.63)$$

$$\text{mit } E_n^+(t) = \frac{\epsilon_n}{2} g_n(t - T_n) e^{-i\omega_n(t-T_n)}$$

$$\text{und } E_n^-(t) = \frac{\epsilon_n}{2} g_n(t - T_n) e^{+i\omega_n(t-T_n)},$$

$$\text{wobei } g_n(t - T_n) = e^{-\beta(t-T_n)^2} \quad \text{mit } \beta = \frac{4 \ln 2}{\tau_{\text{FWHM}}^2}$$

Der Index n steht hier für die Nummer eines der drei Pulse, auf die im Folgenden wieder durch k_1 , k_2 beziehungsweise k_3 referenziert wird. Weitere Parameterbezeichnungen folgen der Darstellung in Abschnitt 5.2. Aufgrund der starren Zeitordnung der Störungstheorie wird als Störung nicht das durch Summation resultierende Laserfeld, sondern jeder Puls separat im Rahmen eines Ein-Photon-Übergangs betrachtet.

Wie zuvor in der α -Konfiguration werden auch hier die Pulse k_2 und k_3 gegen k_1 mit variabler Verzögerungszeit τ verschoben. In diesem Fall ist jedoch die Zentralfrequenz

ω_2 des zweiten Pulses (k_2) derart reduziert, dass eine resonante Anregung aus dem vibronischen Grundzustand nicht möglich ist. Für die übliche Detektionsrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ kann unter der Annahme nicht-überlappender Pulse und ausschließlich resonanter Wechselwirkungen die Zahl effektiver Terme in der Polarisationsfunktion wieder auf einen reduziert werden. Es gilt:

$$P_\alpha^{(3)}(t) = \langle \Psi(k_2 k_1, t) | \mu_{ge} | \Psi(k_3, t) \rangle \quad (5.64)$$

Da durch k_1 und k_3 nun zwei verschiedene Zustände ($|e1\rangle$ und $|e2\rangle$) angeregt werden können, repräsentieren Bra- und Ketzustand jeweils zwei unterschiedliche störungstheoretische Prozesse, wie in den Anregungsschemata in Abbildung 5.19 dargestellt ist. Das Übergangsdipolmoment μ_{ge} setzt sich dann additiv aus den beiden Übergangsdipolmomenten $\mu_{g e1}$ und $\mu_{g e2}$ zusammen. Es ergeben sich die Terme:

$$|\Psi_{e1}(k_3, t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{U}_{e1}(t-t') [E_3^+(t') \mu_{e1 g}] \hat{U}_g(t') |\Psi_i\rangle \quad (5.65)$$

$$|\Psi_{e2}(k_3, t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{U}_{e2}(t-t') [E_3^+(t') \mu_{e2 g}] \hat{U}_g(t') |\Psi_i\rangle \quad (5.66)$$

$$|\Psi_{g,e1}(k_2 k_1, t)\rangle = \frac{i^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt' \hat{U}_g(t-t'') [E_2^-(t'') \mu_{g e1}] \times \hat{U}_{e1}(t''-t') [E_1^+(t') \mu_{e1 g}] \hat{U}_g(t') |\Psi_i\rangle \quad (5.67)$$

$$|\Psi_{g,e2}(k_2 k_1, t)\rangle = \frac{i^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt' \hat{U}_g(t-t'') [E_2^-(t'') \mu_{g e2}] \times \hat{U}_{e2}(t''-t') [E_1^+(t') \mu_{e2 g}] \hat{U}_g(t') |\Psi_i\rangle \quad (5.68)$$

Damit folgt für die Polarisationsfunktion:

$$P_\alpha^{(3)}(t) = \left. \begin{aligned} &\langle \Psi_{g,e1}(k_2 k_1, t) | \mu_{g e1} | \Psi_{e1}(k_3, t) \rangle && \rightarrow P_1^{(3)}(t) \\ &+ \langle \Psi_{g,e2}(k_2 k_1, t) | \mu_{g e2} | \Psi_{e2}(k_3, t) \rangle && \rightarrow P_2^{(3)}(t) \\ &+ \langle \Psi_{g,e1}(k_2 k_1, t) | \mu_{g e2} | \Psi_{e2}(k_3, t) \rangle \\ &+ \langle \Psi_{g,e2}(k_2 k_1, t) | \mu_{g e1} | \Psi_{e1}(k_3, t) \rangle \end{aligned} \right\} \rightarrow P_{\text{int}}^{(3)}(t) \quad (5.69)$$

Nach Berücksichtigung der Pulseigenschaften und Auswertung der Verzögerungszeiten analog zu den Substitutionen in Gleichung (5.22) kann die Polarisation wieder in Abhängigkeit der Verzögerung τ und der Akquisitionszeit t' geschrieben werden, wobei jeder Term in Gleichung (5.69) separat behandelt werden kann:

$$P^{(3)}(t', \tau) = P_1^{(3)}(t', \tau) + P_2^{(3)}(t', \tau) + P_{\text{int}}^{(3)}(t', \tau) \quad (5.70)$$

In dieser Formulierung zeigt sich, dass die ersten beiden Beiträge, $P_1^{(3)}$ und $P_2^{(3)}$, formal gerade dem Fall des Natrium-Dimers mit nur genau einem angeregten Zustand ($|e1\rangle$ beziehungsweise $|e2\rangle$) entsprechen. Die beiden verbleibenden Mischterme, auf welche die Interferenzeffekte zurückgehen, sind in dem Beitrag $P_{\text{int}}^{(3)}$ zusammengefasst. Aufgrund der Linearität der Fouriertransformation kann damit auch die Spektralfunktion S in drei Teilbeiträge zerlegt werden:

$$\begin{aligned} S(E_{t'}, E_{\tau}) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{\frac{i}{\hbar} E_{t'} t'} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\tau} \tau} \mathfrak{I}P^{(3)}(t', \tau) \\ &= S_1(E_{t'}, E_{\tau}) + S_2(E_{t'}, E_{\tau}) + S_{\text{int}}(E_{t'}, E_{\tau}) \end{aligned} \quad (5.71)$$

Im folgenden Abschnitt wird die Bedeutung der einzelnen Teilbeiträge auf das Gesamtspektrum diskutiert.

Tabelle 5.5: Verwendete Parameter in der Simulation von Interferenzeffekten im 2D-Spektrum durch die Anwesenheit zweier elektronisch angeregter Zustände.

Parameter	Formelzeichen	Wert
Grundzustand ($V_g(R)$)	D_g	1,98 eV
	β_g	2 \AA^{-1}
	R_g	$2,58 \text{ \AA}$
gebundener Zustand ($V_{e1}(R)$)	D_1	0,48 eV
	β_1	2 \AA^{-1}
	R_1	$2,67 \text{ \AA}$
dissoziativer Zustand ($V_{e2}(R)$)	D_2	4,96 eV
	β_2	5 \AA^{-1}
	R_2	2 \AA
	R_{cut}	10 \AA
	a_1	$2,2 \cdot 10^{-5} \text{ a.u.}$
	a_3	$3,3 \cdot 10^{-5} \text{ a.u.}$
	a_5	$4,3 \cdot 10^{-5} \text{ a.u.}$
Ortsgrid Beginn	x_0	$1,1 \text{ \AA}$
Ortsgrid Ende	x_{end}	$12,0 \text{ \AA}$
Zahl der Stützstellen	N_g	512
Zeitschrittweite	dt	1,0 fs
Verzögerungsschrittweite	$d\tau$	1,0 fs
Anzahl Zeitschritte (Akquisitionszeit)	$n_{t'_{\text{max}}}$	256
Anzahl Zeitschritte (Verzögerungszeit)	$n_{\tau_{\text{max}}}$	256
Reduzierte Masse (Br_2 -Molekül) [125]	M	39,952 u
Übergangsdipolmomente	$\mu_{e1g} = \mu_{e2g}$	1 D
Pulsbreite	τ_{FWHM}	60 fs
spektrale Verbreiterung	ω_{FWHM}	17,5 meV
Zentralfrequenzen d. α -Konfiguration:		
$\omega_1 = \omega_3 > \omega_2$	ω_1, ω_3	2,1 eV
	ω_2	1,6 eV

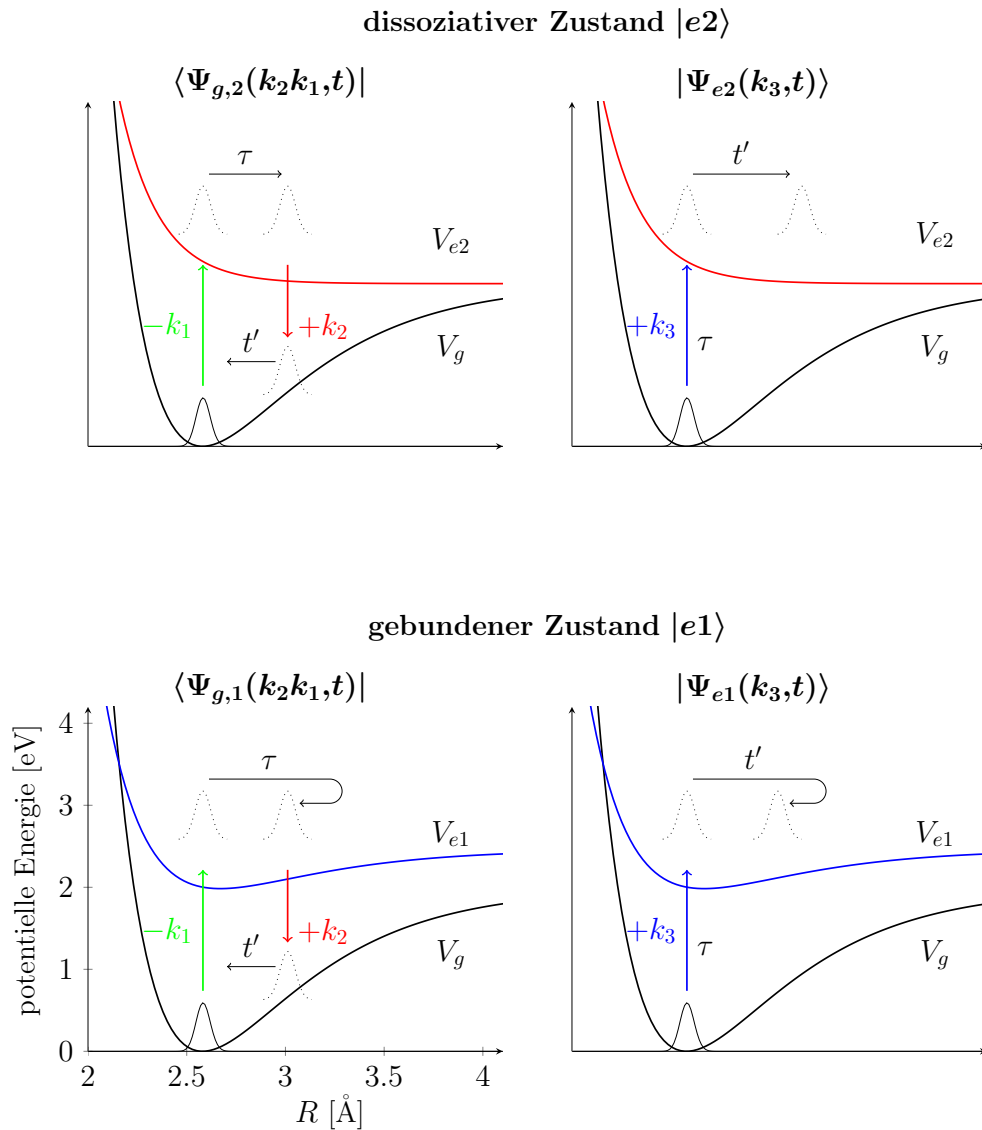


Abbildung 5.19: Anregungsschemata für die vier Teilprozesse, die in die Emissionsrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ eingehen.

OBEN: Wechselwirkungen in Bra- (**links**) und Ket-Vektor (**rechts**) mit dem dissoziativen Zustand $|e2\rangle$.

UNTEN: Wechselwirkungen mit dem gebundenen Zustand $|e1\rangle$. Die Gesamtpolarisation $P^{(3)}(t',\tau)$ setzt sich aus den vier Bra-Ket-Kombinationen zusammen und enthält damit neben den beiden Termen reiner Zweizustandsprozesse auch Mischterme, die durch Wechselwirkungen aller drei Zustände resultieren.

5.5.2 Ergebnisse

Zur Diskussion der Ergebnisse werden die einzelnen Teilbeiträge der Spektralfunktion $S(E_{t'}, E_\tau)$ zunächst separat voneinander betrachtet. Es gilt:

$$S(E_{t'}, E_\tau) = S_1(E_{t'}, E_\tau) + S_2(E_{t'}, E_\tau) + S_{\text{int}}(E_{t'}, E_\tau), \quad (5.72)$$

wobei S_1 ausschließlich aus Prozessen hervorgeht, in denen optische Übergänge zwischen dem Grundzustand $|g\rangle$ und dem gebundenen angeregten Zustand $|e1\rangle$ stattfinden, und S_2 entsprechend aus jenen, in die nur $|e2\rangle$ involviert ist. Der Term S_{int} beinhaltet hingegen Prozesse, die nur in Anwesenheit zweier elektronisch anregbarer Zustände möglich sind (siehe Gleichung (5.69)).

Bei dem Anteil S_1 liegt eine ähnliche Ausgangslage vor, wie sie bereits für das Natrium-Dimer behandelt wurde: Nach der Anregung mit k_1 beziehungsweise k_3 wird im gebundenen Zustand ein Wellenpaket erzeugt, das hier anharmonisch um die Gleichgewichtslage oszilliert. Gleiches gilt für das durch k_2 erzeugte Wellenpaket im (gebundenen) Grundzustand. Ohne Berücksichtigung der Dissipation bleibt dieses Oszillationsverhalten in der Simulation beliebig lange erhalten, wodurch die Polarisationsfunktion über hinreichend lange Zeiträume detektiert werden kann. Dies ermöglicht die Bestimmung von hochaufgelösten 2D-Spektren. Dadurch wird im Betrag der Spektralfunktion $|S_1(E_{t'}, E_\tau)|$ in Abbildung 5.20 die Vibrationsstruktur deutlich sichtbar.

Für die Spektralfunktion S_2 des repulsiven Zustands kann eine derartige energetische Auflösung nicht erzielt werden, da die Lebensdauer durch die Dissoziation begrenzt wird. Dies gibt zum einen den Rahmen für die Akquisitionszeit t' vor, da nach Einfall des letzten Pulses die Polarisationsfunktion nur solange von 0 verschieden ist, bis das durch k_3 erzeugte Wellenpaket (Ket-Vektor) die Überlappregion mit dem gebundenen Grundzustandswellenpaket – erzeugt durch k_1 und k_2 – verlässt. Zum anderen wird auch die Verzögerungszeit τ limitiert, innerhalb derer das durch k_1 im angeregten Zustand gebildete Wellenpaket durch Wechselwirkung mit k_2 wieder resonant in den Grundzustand versetzt werden kann. Für zu hohe Verzögerungszeiten dissoziiert das System, bevor es den Übergang durchführen kann.

Diese Situation wird aus Abbildung 5.21 deutlich. Hier sind für feste Verzögerungszeiten τ die über die Akquisitionszeit t' gemittelten Polarisationsfunktionen [127] $\overline{P}_1^{(3)}$ und $\overline{P}_2^{(3)}$ dargestellt, wobei gilt:

$$\overline{P}_n^{(3)}(\tau) = \int dt' \left| P_n^{(3)}(t', \tau) \right|^2. \quad (5.73)$$

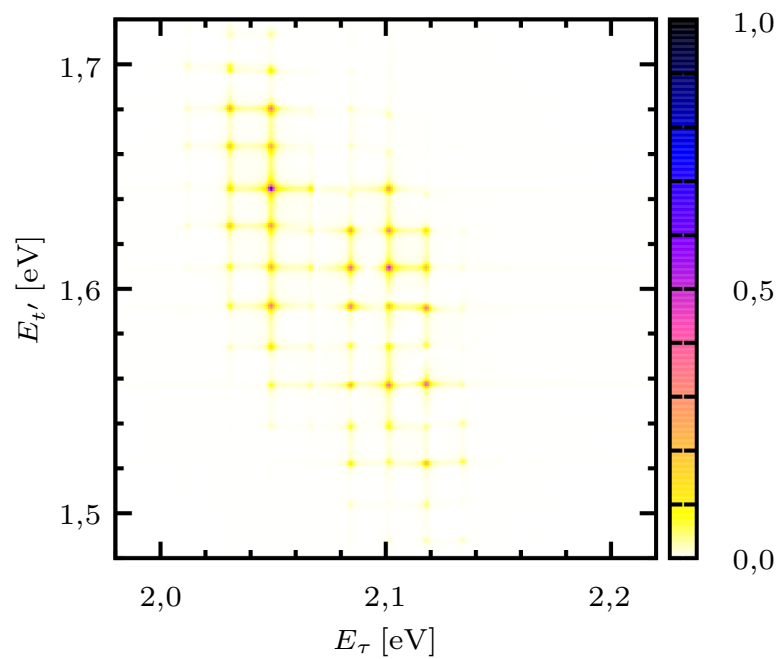


Abbildung 5.20: Im Betrag der Spektralfunktion $S_1(E_{t'}, E_{\tau})$ des gebundenen Zustands zeigt sich die Vibrationsstruktur an den Stellen $E_{t'} = E_{m_e} - E_{n_g}$ und $E_{\tau} = E_{n_e} - E_i$. Abweichend von Tabelle 5.5 werden hier jeweils 2048 Zeitschritte (der Breite 1,0 fs) für Verzögerungszeit τ und Akquisitionszeit t' sowie eine spektrale Verbreiterung von $\omega_{\text{FWHM}} = 1$ meV verwendet.

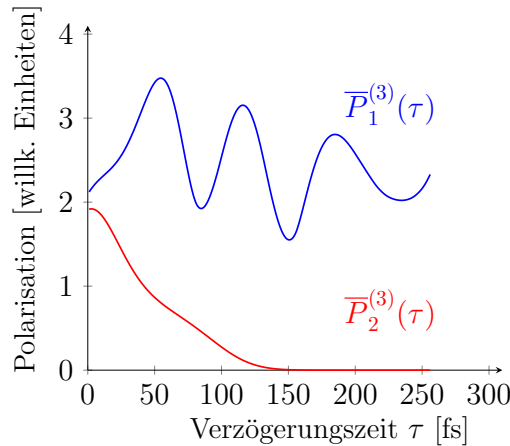


Abbildung 5.21: Die gemittelten Polarisationsfunktionen des gebundenen ($\bar{P}_1^{(3)}$) sowie des repulsiven Zustands ($\bar{P}_2^{(3)}$) in Abhängigkeit der Verzögerungszeit τ . Das Zeitfenster, in dem Wechselwirkungen mit dem repulsiven Zustand zur Gesamtpolarisation beitragen ist durch die Dissoziationszeit limitiert.

Die Abbildung zeigt die kontinuierliche Abnahme jenes Anteils der Polarisation, der allein durch den repulsiven Zustand bestimmt wird, $\bar{P}_2^{(3)}$, wohingegen der Beitrag des gebundenen Zustands, $\bar{P}_1^{(3)}$, erhalten bleibt. Die hier auftretenden Oszillationen gehen auf das komplizierte zeitliche Verhalten des Überlapps der beiden propagierenden Schwingungswellenpakete im Grund- und im angeregten Zustand zurück: Es variiert mit der Verzögerung τ , da sich das durch k_1 erzeugte Wellenpaket bei Einlauf von k_2 zum Zeitpunkt τ bei unterschiedlichen Geometrien aufhält und daher bei einem Übergang entsprechend verschiedene Grundzustandswellenpakete zur Folge hat.

Die zeitlich gemittelten Überlappintegrale dieser Pakete mit dem Wellenpaket, das durch k_3 zum Zeitpunkt τ aus dem Grundzustand – und daher stets identisch – erzeugt wird, unterscheiden sich somit voneinander. Ihr Wert hängt stark von dem Intervall ab, über das entlang t' gemittelt wird. Diese Oszillationen mit Periodendauern von circa 75 fs erlauben daher keine unmittelbare Auskunft über die Wellenpaketdynamik des Systems. Mit den in Tabelle 5.5 verwendeten Parametern beträgt die (klassische) Oszillationsperiode im angeregten Zustand etwa 230 fs und im Grundzustand etwa 120 fs.

Die Gegenüberstellung der gemittelten Polarisationsfunktionen verdeutlicht bereits die empfindliche Abhängigkeit des jeweiligen Beitrags einzelner Teilprozesse zum Gesamtsignal von den verwendeten Intervallen für t' und τ . Längere Zeitskalen begünstigen damit Beiträge des gebundenen Zustands und unterdrücken den Einfluss des dissoziativen Zustands und

damit auch das Auftreten von Interferenztermen. Die in Tabelle 5.5 vorgestellten Werte sind daher gerade so gewählt, dass Interferenzterme einen deutlichen Beitrag zum Spektrum liefern. Beeinflusst wird ihr Auftreten in erster Linie durch das Verhältnis der Besetzungen der Zustände.

Dieses wird einerseits durch die Systemparameter (Lage der Potentialflächen sowie Verhältnis der Übergangsdipolmomente¹⁰) und andererseits durch die Wahl der Pulseigenschaften (Zentralfrequenz, spektrale Breite, Pulsform) bestimmt. Das Zeitfenster für Verzögerungszeit τ und Akquisitionszeit t' wird auf 256 fs beschränkt.

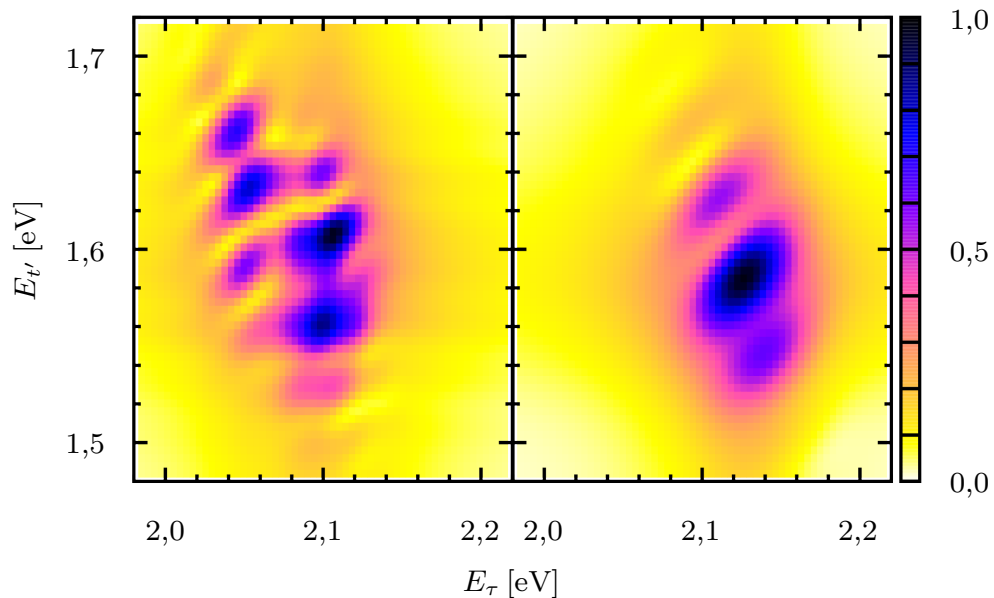


Abbildung 5.22: Vergleich der 2D-Spektren gebundener (**links**) und dissoziativer (**rechts**) Zustände. Die Zeitfenster für die Delayzeit τ und die Akquisitionszeit t' sind mit 256 fs so gewählt, dass beide Spektren etwa ähnliche Intensität aufweisen. Die Vibrationsstruktur des gebundenen Zustands ist nur noch vage in der verschwommenen Substruktur zu erkennen. Sie unterscheidet sich dennoch deutlich von der Struktur des dissoziativen Zustands.

¹⁰Der Betrag der Übergangsdipolmomente spielt im störungstheoretischen Ansatz keine Rolle. Ihr Verhältnis zueinander bestimmt jedoch empfindlich die Gewichtung der Teilbeiträge in Gleichung (5.72). Wir setzen $\mu_{e1g}/\mu_{e2g} = 1$. Tatsächlich liegen bei Halogenen diese Verhältnisse etwa zwischen 1 und 2[128]. Für ein von 1 abweichendes Verhältnis lässt sich die folgende Argumentation jedoch analog führen, wenn die Zentralfrequenzen beteiligter Pulse derart angepasst werden, dass dieselben Besetzungsverhältnisse erzielt werden.

Auf diesen kurzen Zeitskalen ist es nicht möglich, die Vibrationsstruktur in $|S_1(E_{t'}, E_\tau)|$ hinreichend aufzulösen, wie Abbildung 5.22 (links) zeigt. Die verbleibende Strukturierung erlaubt aber dennoch eine klare Abgrenzung gegen die rein dissoziative Dynamik, die der starken Verbreiterung in $|S_2(E_{t'}, E_\tau)|$ (rechts) zugrunde liegt. Das komplexe zeitliche Verhalten der Polarisationsfunktion führt auch hier zu einer schwach ausgeprägten Substruktur der Spektralfunktion, deren Herkunft im Rahmen der Arbeit nicht eindeutig geklärt werden konnte. Die Abbildung zeigt, dass S_1 und S_2 ähnlich hohe Intensitäten aufweisen und Interferenzterme daher deutlich in Erscheinung treten sollten.

Um nicht allein durch die Bildung des Betragsquadrats Mischterme aus den beiden Zuständen zu erhalten, wird im Folgenden der Realteil der Spektralfunktionen betrachtet. In der Gesamtspektralfunktion (Gleichung (5.72)) zeigt sich in Abbildung 5.23, links, eine sehr feingliedrige Substruktur positiver und negativer Beiträge, die keine Rückschlüsse mehr auf einen zugrunde liegenden bindenden oder dissoziativen Charakter erlaubt.

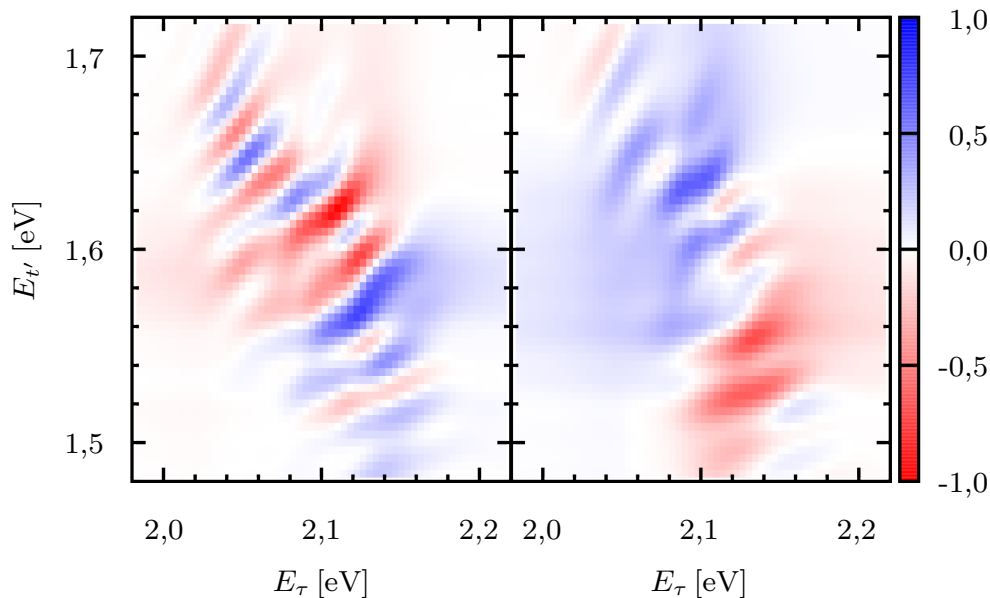


Abbildung 5.23: LINKS: Der Realteil der Gesamtspektralfunktion $S(E_{t'}, E_\tau)$ weist eine feingliedrige Substruktur positiver und negativer Beiträge auf, aus der Anteile des gebundenen und des dissoziativen Beitrags nicht mehr voneinander unterschieden werden können.

RECHTS: Die Intensität des Interferenzterms $\text{Re}\{S_{\text{int}}(E_{t'}, E_\tau)\}$ weist Amplituden auf, die von der gleichen Größenordnung wie das Gesamtsignal sind und damit die Form des Gesamtspektrums maßgeblich bestimmen.

Werden die Realteile der beiden Spektralfunktionenbeiträge $S_1(E_{t'}, E_\tau)$ und $S_2(E_{t'}, E_\tau)$ aus dem Realteil der Gesamtspektralfunktion entfernt, verbleiben die Einflüsse der Mischbeziehungsweise Interferenzterme, Abbildung 5.23, rechts. Ihre Intensität liegt in der Größenordnung des Gesamtsignals und bestimmt daher maßgeblich dessen beobachtete Substruktur.

Aus diesem Signal Informationen über das System zu gewinnen, erweist sich als äußerst schwierig. Zunächst kann lediglich festgehalten werden, dass für bestimmte Parameterkonfigurationen derartige Interferenzterme einen dominanten Einfluss auf die Form eines 2D-Spektrums ausüben können.

Um derartige Terme auszuschließen, könnte ein Vergleich mit Spektren – gewonnen aus Pulsen unterschiedlicher Zentralfrequenz – dienlich sein. Durch Änderung der Zentralfrequenz verschiebt sich aufgrund der Resonanzbedingung die Population und damit die einzelnen Anteile der Zustände zur Gesamtspektralfunktion. Gleiches kann durch eine Variation der Zeitfenster für τ und t' erzielt werden, wodurch die Beiträge bindender Zustände – bei hinreichend großer Lebensdauer – deutlich verstärkt werden.

Eine genaue Kenntnis derartiger Interferenzeffekte kann beim Nachweis nicht-adiabatischer Übergänge in molekularen Systemen mittels 2D-Spektroskopie von hohem Nutzen sein. In diesem Fall würden die anregenden Pulse zwar nur einen Zustand populieren, durch den teilweise erfolgenden Übergang stünden aber dem abfragenden, zweiten Puls zwei Wechselwirkungskanäle offen. Dieser Sachverhalt unterscheidet sich daher strukturell von dem hier diskutierten, hätte bezüglich Auftreten von Interferenzeffekten auf das 2D-Spektrum aber einen vergleichbaren Einfluss. Auf diese Weise ließen sich in weiterführenden Arbeiten weitere kern-dynamische Prozesse in 2D-Spektren untersuchen.

6 Photoinduzierte Dynamik organischer Halbleiter

Die Nutzung von Sonnenlicht zur Gewinnung elektrischer Energie geschieht heutzutage überwiegend durch die Verwendung siliziumbasierter Solarzellen. In der Photovoltaik gewinnen jedoch sogenannte *organische Solarzellen* zunehmend an Bedeutung. Ihr Konzept beruht auf der Verwendung geeigneter organischer Moleküle, die aufgrund ihrer Leitfähigkeit als *organische Halbleiter* bezeichnet werden und die einige Vorteile mit sich bringen: Aufgrund der vielfältigen Nutzbarkeit funktioneller Gruppen lassen sich organische Moleküle in ihren chemischen, strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften sehr gut beeinflussen[9]. Organische Solarzellen sind zudem in der Regel deutlich günstiger und energetisch sparsamer in der großflächigen Herstellung und sind durch ihre Kompatibilität mit flexiblen Substraten vielseitig einsetzbar[9, 10]. Ihre geringe Energieumwandlungseffizienz von etwa 10 %[129] liegt jedoch noch weit hinter der ihrer anorganischen Pendanten, sodass sie *in puncto* wirtschaftlicher Effizienz auf dem derzeitigen Stand der Entwicklung nicht konkurrieren können[11]. So weisen zum Beispiel sogenannte *Tandem-Solarzellen*, die auf dünnen Filmen aus Indiumgalliumphosphid, Galliumarsenid und Indiumgalliumarsenid basieren, unter Standard-Bedingungen eine Effizienz von 37,5 % auf[129]. Eine weit verbreitete Form, die der multikristallinen siliziumbasierten Solarzellen, erreicht etwa 20 %[129, 130].

Die Energieumwandlungseffizienz wird dabei durch die jeweilige Effektivität der Teilprozesse bestimmt, die zur Spannungserzeugung führen. Dazu betrachten wir im Folgenden exemplarisch eine Mehrschichtensolarzelle. Wie auch in anderen Modellen stellt den ersten Schritt die Photoabsorption dar, infolge derer einfallende elektromagnetische Strahlung zur elektronischen Anregung der organischen Moleküle und somit zur Erzeugung eines sogenannten *Exzitons* führt. Dieses Exziton kann als stark gebundenes Paar eines negativen (Elektron) und eines positiven Ladungsträgers (Loch) verstanden werden und wird auch als *Frenkel-Exziton*[131] bezeichnet.

Das Frenkel-Exziton diffundiert durch das Material im Rahmen des *Exziton-Energie-Transfers*, *EET*[132, 133], der sich in organischen Halbleitern vornehmlich aus dem *Förster-*

*Transfer*¹ und in geringem Maße dem *Dexter-Transfer*² zusammensetzt, bis es idealerweise die Grenze der Materialschicht erreicht[138]. Hier treffen Materialien mit überwiegend Elektronendonatoreigenschaften (auch *Donor* genannt) auf solche mit Elektronenakzeptoreigenschaften (kurz: *Akzeptor*) – in Anlehnung an dotierte anorganische Halbleitermaterialien wird der Donor auch als *n-artiger* und der Akzeptor als *p-artiger Halbleiter* bezeichnet. An dieser Grenzschicht kommt es zur Trennung der beiden Ladungen, wodurch *freie Ladungsträger*, Elektronen (im Akzeptor) und Löcher (im Donor), erzeugt werden. Sie wandern unabhängig voneinander durch das jeweilige Material, bis sie die leitfähigen Elektroden erreichen und zur Stromerzeugung beitragen.

Da nach erfolgter Ladungstrennung zur Auslöschung der *Anregung* das Aufeinandertreffen zweier gegensätzlicher Ladungsträger erforderlich ist – was aufgrund getrennter Schichten sehr selten eintritt – sind die Schritte der Ladungsseparation und der Ladungswanderung im Allgemeinen wenig verlustbehaftet.

Die Effizienz optoelektronischer Bauteile hängt demnach stark vom Absorptionsvermögen verwendeter organischer Materialien sowie von der Lebensdauer der erzeugten Exzitonen ab. Diese können ihre Energie während des Transfers zum einen durch Photonenemission verlieren und zum anderen durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen an die Umgebung abgeben. Durch geometrische Verzerrung kann zusätzlich ihre Anregungsenergie aufgrund der Destabilisierung des Grundzustands abnehmen. Dadurch wird die verbleibende Energie lokal gebunden und steht somit nicht mehr zum EET zur Verfügung. Man spricht bei diesem *Einfang* des Exzitons von *Exzitonentrapping* – oder präziser, wenn der Übergang in einen geometrisch deformierten, aufgrund der Relaxation immobilen Zustand als unmittelbare Folge der Photoabsorption induziert wird, von *Exziton-Self-Trapping*[139]. Zur Weiterentwicklung organischer Materialien für effizientere photovoltaische Anwendungen ist es daher wichtig, ein atomistisches Bild jener Trappingprozesse zu gewinnen, die den Energietransfer behindern, um daraus Vorschriften zum Moleküldesign ableiten zu können, das gerade diese Dynamik unterbindet[133]. Ein solcher Ansatz wurde in Zusammenarbeit mit B. Engels, R. F. Fink, V. Engel, S. Lochbrunner, J. Pflaum, C. Deibel, V. Settels, W. Liu und M. Tafipolski entwickelt. Er basiert auf der quantenchemischen Analyse beteiligter

¹Der *Förster-Resonanzenergietransfer*, kurz *FRET* genannt, beruht auf der Dipol-Dipol-Kopplung eines Moleküls (M_1) im elektronisch angeregten Zustand mit einem weiteren (M_2) im Grundzustand. Dadurch kann es zur strahlungslosen Abregung von M_1 bei gleichzeitiger Anregung von M_2 kommen, wenn das Emissionsspektrum von M_1 einen energetischen Überlapp zum Absorptionsspektrum von M_2 aufweist[134]. Die Rate ist dabei aufgrund der Dipolreichweite vom Abstand R beider Moleküle zueinander abhängig und skaliert mit R^{-6} [135]. Für Erweiterungen dieses Ansatzes siehe Scholes[136].

²Dieser Transfer basiert auf dem räumlichen Überlapp energetisch ähnlicher Molekülorbitale benachbarter Moleküle, der in der Regel exponentiell mit dem Abstand R abnimmt[137].

elektronischer Zustände und erlaubt, die photoinduzierten Prozesse auf atomistischer Skala quantendynamisch zu simulieren, wodurch die Lebensdauer einer Anregung zuverlässig abgeschätzt werden kann[140, 141].

Dieser Ansatz wird im Rahmen dieser Arbeit auf zwei verschiedene perylenbasierte Systeme angewandt. Perylene gelten als sehr stabile organische Farbstoffe, die zudem über eine hohe Photolumineszenzausbeute verfügen[11] – also kaum molekülinterne Verlustmechanismen besitzen – und daher zu den vielversprechendsten Kandidaten für optoelektronische Bauteile zählen[142, 143]. Wir betrachten zum einen das 3,4,9,10-*Perylentetracarbonsäurediimid* (auch *Perylenbisimid*, oder kurz: *PBI*), das bei hinreichend hoher Konzentration im Lösungsmittel eigenständig H-Aggregate – sogenannte π -*Stacks* – bildet[142, 144], und zum anderen das 3,4,9,10-*Perylentetracarbonsäuredianhydrid* in kristalliner Form, α -*PTCDA*. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit elektronischer Strukturen perylenbasierter organischer Moleküle ist davon auszugehen, dass die hier durchgeführten Betrachtungen repräsentativ für eine große Klasse organischer Moleküle sind[145].

Beide Systeme werden quantenmechanisch durch Dimersysteme beschrieben. Dieser Ansatz steht in Übereinstimmung mit spektroskopischen Untersuchungen von Howard *et al.*[143], die nachwiesen, dass eine Anregung, die sich anfänglich über mehrere Monomereinheiten im PBI-Aggregat erstreckt, auf der Femtosekundskaala auf bimolekulare Subsysteme lokalisiert. Zudem gelang es West *et al.*, mittels Raman-Spektroskopie die Verschiebung zweier PTCDA-Monomereinheiten im Kristall gegeneinander als Ursache für *Self-Trapping*-Prozesse zu identifizieren[146]. Eigene theoretische Untersuchungen an Modellsystemen in Zusammenarbeit mit J. Wehner und V. Engel zeigten ebenfalls, dass zeitabhängige Störungen – wie sie beispielsweise durch Lösungsmittelmoleküle induziert werden – zur ultraschnellen Lokalisierung einer Anregung auf das gestörte Subsystem beitragen[147].

Die quantenmechanische Beschreibung derartiger Dimersysteme erfolgt anhand vierer elektronischer Zustände³: Zwei Zustände, die aus der lokalen Anregung jeweils einer der beiden Monomereinheiten gewonnen werden – sogenannte *Frenkel-Zustände* – und zwei, bei denen es zum Ladungsaustausch innerhalb des Dimersystems kommt – die sogenannten *Charge-Transfer-Zustände* (*CT-Zustände*)[149]. Ihre stark geometrieabhängigen Wechselwirkungen untereinander stellen den Schlüssel zum Verständnis des Exzitonentrappings dar: In adiabatischer Beschreibung kommt es zur (teilweisen) Mischung dieser vier Zustände. Dadurch treten nicht-adiabatische Kopplungen auf, die durch die photoinduzierte Kern-

³Zur Definition der Zustände siehe Abschnitt 6.1.2. Die Diskussion des Einflusses weiterer Zustände findet sich bei Settels[148].

dynamik einen Übergang vom absorbierenden Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand mit verschwindendem Übergangsdipolmoment ermöglichen[150]. Aufgrund des Energieverlusts, der Strukturverzerrung und des mangelnden Übergangsdipolmoments⁴ wird der Förster-Transport aus diesem Zustand effektiv unterbunden; es kommt zum Exzitontrapping.

Dieser Prozess wird im Abschnitt 6.1 für das Perylenbisimid-Aggregat in Lösung durch quantendynamische Simulation beschrieben. Dazu werden zunächst die spektroskopischen Vorarbeiten und bisherigen Ergebnisse theoretischer Beschreibungen einzelner Teilprozesse vorgestellt (Abschnitt 6.1.1) und anschließend eine effektive Deformationsmode eingeführt, die eine ultraschnelle Depopulation des angeregten Zustands über *vermeidene Kreuzungen* (siehe Abschnitt 4.2.3) ermöglicht. Für diese Verzerrung wurden in weiteren Vorarbeiten adiabatische Potentialflächen und ihre elektronischen Eigenschaften bestimmt (Abschnitt 6.1.2), aus denen durch Diabatisierung die für die Dynamik erforderliche Potentialmatrix konstruiert werden kann (Abschnitt 6.1.3). Zur Bestimmung der kinetischen Energie wird eine effektive Masse nach der Podolski-Methode (siehe Abschnitt 4.1.3) bestimmt (Abschnitt 6.1.4). Unter Berücksichtigung der Umgebung durch ein einfaches Dissipationsmodell (Abschnitt 6.1.5) wird eine Wellenpaketpropagation durchgeführt, deren Ergebnisse (Abschnitt 6.1.6) mit den experimentellen Daten zur Lebensdauer des angeregten Zustands sehr gut übereinstimmen. Teile dieser Abschnitte sowie weitere Details zu den experimentellen und theoretischen Vorarbeiten werden in Referenz [141] veröffentlicht. Die in Abschnitt 6.2 verwendete Beschreibung des Exzitonentrappings im α -PTCDA-Kristall basiert auf ähnlichen Überlegungen, weist aber dennoch deutliche Unterschiede auf: Während beim PBI das reine quantenmechanische Dimersystem betrachtet wird, dessen Ankopplung an die Umgebung nur über empirische Parameter vorgenommen wird, betrachten wir das PTCDA-Dimer in seiner Kristallumgebung. Dazu wurden in Vorarbeiten zunächst die Potentialflächen der angeregten Zustände des isolierten Dimersystems bestimmt (Abschnitt 6.2.1), auf die anschließend der Kristalleinfluss durch klassische Kraftfelder ermittelt wurde.

Da die auf diese Weise gewonnenen Potentialflächen der elektronischen Zustände eine *konische Durchschneidung* aufweisen (siehe Abschnitt 4.2.3), welche einen enorm schnellen Übergang zwischen elektronischen Zuständen erlaubt[70, 78], kann die Simulation der Dynamik auf den Pfad von der Anregungsregion (der *Franck-Condon-Region*) bis zur

⁴Das Dipolargument gilt streng genommen nur für den Förster-Transfer von einem Dimersystem auf das nächst-benachbarte *Dimersystem*. Ein Transfer zu einem Zustand, der von einem der beiden angeregten Ausgangsmonomere sowie dessen ursprünglich nicht-angeregtem Nachbarn gebildet wird, lässt sich mit diesem Argument nicht ausschließen.

konischen Durchschneidung begrenzt werden. Es genügt daher, die Propagation in dem vornehmlich durch optische Anregung bevölkerten Zustand zu betrachten, sodass in diesem Fall keine Diabatisierung erforderlich ist.

Die Bestimmung des Operators der kinetischen Energie fällt jedoch aufgrund der Berücksichtigung der nicht-linearen Bewegung der kristallinen Umgebung sowie der Tatsache, dass in diesem Fall zweidimensionale Bewegungen betrachtet werden, komplexer aus als im Fall einer einzelnen effektiven Mode des PBI (Abschnitt 6.2.2). Für eine Abschätzung der zu erwartenden Zeitskala des Trappingprozesses ist lediglich das Erreichen der konischen Durchschneidung durch kohärente Wellenpaketdynamik von Interesse, weshalb hier auf die Anwendung eines Dissipationsmodells verzichtet werden kann. Die Ergebnisse der Simulation finden sich in Abschnitt 6.2.3.

Diese Dynamik ist Bestandteil eines theoretischen Konzepts zur Abschätzung der Exzitonentransferfähigkeit organischer Halbleiter mit bekannter Kristallstruktur, das in Kürze in Referenz [140] veröffentlicht wird. Dieser Ansatz sagt eine hohe Exzitonentrappingrate voraus, wenn der Pfad von der Franck-Condon-Region zur konischen Durchschneidung barriereelos verläuft. Entscheidendes Kriterium für die Existenz derartiger Barrieren ist die Kristallstruktur. Eine quantenchemische Analyse der Verhältnisse in α -PTCDA und *Diindenoperylen* (*DIP*) führte zu Voraussagen über die deutlich voneinander abweichenden *Exzitonendiffusionslängen* – also der mittleren im Kristall zurückgelegten Distanz eines Frenkel-Exzitons – in beiden Materialien, die experimentell bestätigt wurden [140]. Der Ansatz erlaubt zudem durch die Berechnung der Änderung der elektronischen Zustände unter Variation der Kristallstruktur Vorhersagen zu treffen, unter welchen Bedingungen, die sich in der Regel durch Anfügen funktioneller Gruppen realisieren lassen, eine höhere Transfereffizienz erzielt werden kann. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit elektronischer Zustände perylenbasierter Materialien ist davon auszugehen, dass diese Vorschriften universell gültig sind. Weitere Details zu diesem Ansatz und dem Einfluss der Geometrie auf die elektronischen Eigenschaften finden sich in Referenz [140] (z. Zt. in Vorbereitung) sowie bei Settels [148].

6.1 Perylentetracarbonsäurediimid (PBI)

6.1.1 Vorarbeiten I: Spektrale Eigenschaften

Für ein tieferes Verständnis der nach Photoanregung stattfindenden Prozesse in organischen Halbleitern wurden experimentell und theoretisch Untersuchungen zum Absorptions- und Emissionsspektrum von Perylenbisimid-Aggregaten durchgeführt.

In grundlegenden Arbeiten[151, 152] konnte gezeigt werden, dass sich das Absorptionsspektrum durch ein Dimermodell sehr gut beschreiben lässt. Dabei wird jede Monomereinheit (M) durch eine einzelne effektive harmonische Vibrationsmode repräsentiert⁵, deren Parametrisierung mithilfe der Monomer-Absorptionsspektren[151] vorgenommen wird. Die elektronische Anregung äußert sich in der elektronischen Struktur im Molekülorbitalbild durch einen Übergang vom jeweils energetisch höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO⁶) in das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO⁷).

Die beiden angeregten Zustände (M–M* und M*–M) treten über Dipol-Dipol-Kopplung miteinander in Wechselwirkung, sodass ihre Entartung durch Davydov-Splitting aufgehoben wird[154]. Die resultierenden *adiabatischen* Zustände weisen im Allgemeinen unterschiedliche Übergangsdipolmomente auf, die stark vom Torsionswinkel φ zwischen den Monomereinheiten abhängen[151, 155], wodurch infolge einer Photoanregung aus dem Grundzustand (planparallele Anordnung im Abstand von 3,3 Å bei einer Verdrehung (Torsion) der Längsachsen der Monomere gegeneinander von $\varphi = 30^\circ$ [156]) vornehmlich der energetisch höher liegende angeregte Zustand bevölkert wird. Die Zustände werden daher im Folgenden als optisch *hell* beziehungsweise *dunkel* bezeichnet.

Zur korrekten Simulation des Emissionsspektrums, das eine sehr breite, rotverschobene Bande besitzt, erweiterten Fink *et al.* das Modell um einen weiteren Freiheitsgrad – um eine Torsion der Monomereinheiten gegeneinander in ihrer jeweiligen Molekülebene um den Winkel φ [156]. Der Einfluss dieser Geometrieänderung auf die Lage der Energieniveaus der einfach angeregten Zustände wurde mit quantenchemischen *Ab-initio*-Rechnungen ermittelt und so die adiabatischen Potentialflächen bestimmt. Quantendynamische Berechnungen des Emissionsspektrums weisen eine große Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf.

Darüber hinaus liefert die Wellenpaketbewegung aufgrund der Relaxation in die parallele Geometrie ($\varphi = 0^\circ$), bei der ein verschwindendes Übergangsdipolmoment des dunklen

⁵Die Vibration kann mit einer *Breathing*-Mode des Perylenkerns entlang der Längsachse assoziiert werden[153].

⁶für engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*.

⁷für engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Zustands⁸ vorliegt, eine Begründung für die hohe Lebensdauer der Fluoreszenz (33 ns[152]). Für den erforderlichen nicht-adiabatischen Übergang vom absorbierenden (hellen) Zustand in den langlebigen, emittierenden (dunklen) Zustand wurde dabei die Passage einer konischen Durchschneidung (bei $\varphi = 60^\circ$) in Betracht gezogen.

Diesem Mechanismus widersprechen jüngere Ergebnisse Femtosekunden-zeitaufgelöster transientser Absorptionsspektroskopie an Aggregaten von PBI-Derivaten[158] im unpolaren Lösungsmittel⁹ (Methylzyklohexan) von Schindlbeck und Lochbrunner[141]: Dabei wird das System mit einem Puls von 30 fs Dauer bei einer Wellenlänge von 480 nm – dem Absorptionsmaximum des Aggregats – angeregt und anschließend mit einem zweiten, zeitverzögertem Puls derselben Dauer bei einer Wellenlänge von 520 nm abgefragt. Durch Variation der Verzögerungszeit lässt sich so aus der Änderung der optischen Dichte ΔOD bei Einlauf des zweiten Pulses ein zeitaufgelöstes Bild der Depopulation des angeregten (hellen) Zustands gewinnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

Der angepasste Signalverlauf lässt sich in drei Komponenten zerlegen: Eine Stufenfunktion, die das *Ausbleichen* des Grundzustands¹⁰ beschreibt, einem oszillierenden Anteil mit einer Periodendauer von 381 fs, der mit einer Zeitkonstanten von 190 fs exponentiell abfällt, sowie einem dritten Beitrag, der sich reduzierend auf ΔOD auswirkt und der mit einer Zeitkonstanten von $\tau = 215$ fs ebenfalls exponentiell abfällt. Diese kurzzeitige Abnahme der optischen Dichte ist auf stimulierte Emission aus dem angeregten, hellen Zustand zurückzuführen und dient damit als Maß für die Dauer seiner Population.

Während die hohe Trägheit der Torsionsbewegung für die erforderliche Drehung um 30° von der Franck-Condon-Region bis zur konischen Durchschneidung einige Pikosekunden vorhersagt[160], zeigen die experimentellen Befunde eine Depopulation innerhalb von 215 fs. Der Übergang vom absorbierenden Zustand in den emittierenden muss durch einen anderen Mechanismus herbeigeführt werden.

In den folgenden Abschnitten wird ein Modell vorgestellt, das in Zusammenarbeit mit B. Engels, R. F. Fink, V. Engel, S. Lochbrunner, V. Settels und W. Liu erarbeitet wurde[141]. Der Ansatz zeichnet sich in erster Linie durch die Verwendung von delokalisierten *Charge-Transfer-Zuständen*¹¹ aus, die in der bisherigen Betrachtung ausgeschlossen wurden, da ihre

⁸In dieser Konfiguration wird die Geometrie durch D_{2h} -Symmetrie beschrieben, in welcher dem unteren angeregten Zustand dieselbe Parität (gerade) wie dem Grundzustand zukommt[157].

⁹Lösungsmittelleffekte werden daher im Folgenden außer Acht gelassen. Zum Einfluss einer polaren Umgebung auf PBI-Aggregate siehe Wasielewski *et al.*[159].

¹⁰Durch die Wechselwirkung mit dem ersten Puls wird der Grundzustand bereits teilweise entvölkert, wodurch für den zweiten Puls weniger Moleküle für eine Wechselwirkung zur Verfügung stehen. Dieser Prozess wird als *Ausbleichen* – bzw. geläufiger als *ground state bleach* – bezeichnet.

¹¹Die Definition wird im folgenden Abschnitt geliefert, siehe Abbildung 6.2.

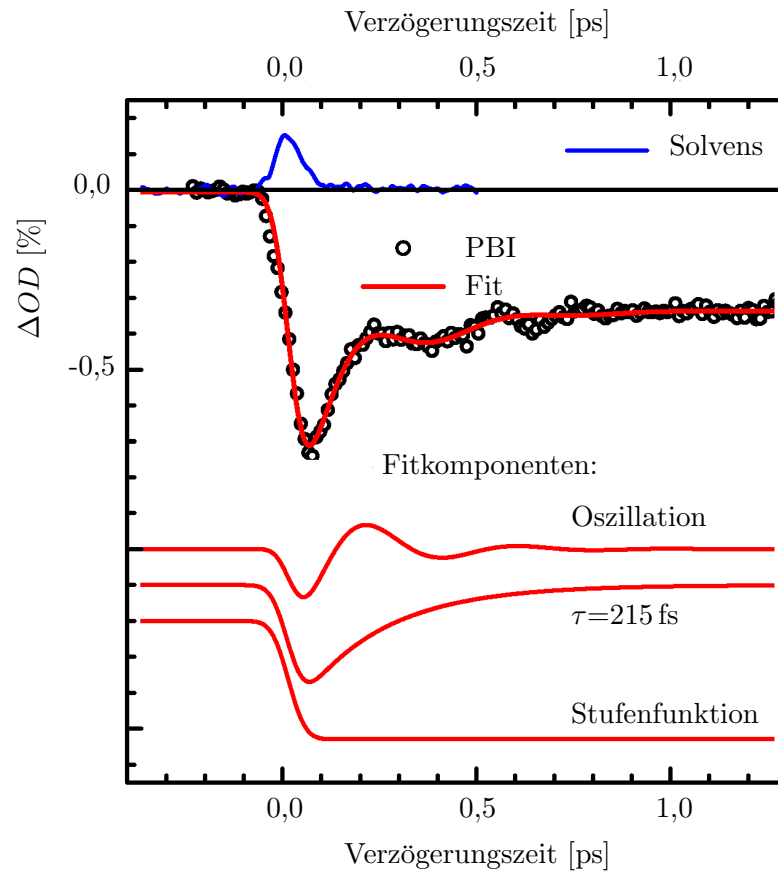


Abbildung 6.1: Änderung der optischen Dichte ΔOD des Perylenbisimid-Aggregats bei 520 nm (Kreise) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit der Pulse. Das Signal kann nach Bereinigung von Lösungsmittelbeiträgen (blaue Kurve) durch einen Kurvenverlauf (rote durchgezogene Kurve) reproduziert werden, der sich in drei Teilbeiträge zerlegen lässt (rote Kurven, zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben).

Abbildung mit freundlicher Genehmigung von S. Lochbrunner.

energetische Lage von den verwendeten Methoden zu hoch eingeschätzt wurde[155, 161, 162] und sie zu den spektralen Eigenschaften des Systems bezüglich Absorptions- und Emissionsspektrum in der Regel nicht beitragen[163].

Durch eine leichte Deformation der Aggregatgeometrie, die durch die Photoanregung in Gang gesetzt wird, lassen sich diese Zustände stabilisieren, sodass bei festem Torsionswinkel und Monomerabstand eine Kopplung zwischen den neutralen Zuständen durch Wechselwirkung mit einem der *Charge-Transfer*-Zustände hergestellt wird. Durch diese Kopplungen lässt sich die Depopulation des angeregten Zustands auf deutlich schnelleren Zeitskalen realisieren als über die konische Durchschneidung der Torsionsmode.

6.1.2 Vorarbeiten II: Elektronische Eigenschaften der Zustände

Die elektronische Anregung des Dimersystem lässt sich als elektronischer Übergang vom HOMO zum LUMO eines der beiden Monomere betrachten, siehe Abbildung 6.2 (M^*-M , $M-M^*$). Mit denselben Orbitalen lassen sich auch Konfigurationen realisieren, in denen ein Elektron aus dem HOMO des einen Monomers entfernt und in das LUMO des anderen versetzt wird (M^+-M^- , M^-M^+)[149]. Aufgrund des damit einhergehenden Ladungstransfers werden diese Zustände als *Charge-Transfer-Zustände*, oder kurz *CT-Zustände*, bezeichnet¹². Sie weisen ein verschwindend geringes Übergangsdipolmoment zum elektronischen Grundzustand auf[163] und werden daher im Zuge optischer Anregungen nicht besetzt.

Diese vier elektronischen Zustände sind orthogonal zueinander[149]. Die zugehörigen ortsfesten diabatischen Basisfunktionen $\{\zeta_{n_d}\}$ sind jedoch keine Eigenfunktionen zum geometrieabhängigen elektronischen Hamiltonoperator¹³ des Dimersystems.

Die Lösung der zugehörigen elektronischen stationären Schrödingergleichung liefert *adiabatische* Zustände, $\{\phi_{n_a}\}$, die sich als Linearkombination – als *Mischung* – dieser *reinen* Zustände auffassen lassen¹⁴.

¹²Die Argumentation beschränkt sich an dieser Stelle auf die Diskussion von Singulett-Zuständen. Analog können diese vier Konfigurationen auch für Triplett-Zustände aufgestellt werden. Ihre Anregung aus dem Grundzustand ist dipolverboten. Sie liegen zudem energetisch niedriger als die Singulett-Zustände und nehmen voraussichtlich nicht an der stattfindenden Dynamik teil. Eine ausführliche Diskussion der Triplett-Zustände im PBI findet sich bei Settels[148].

¹³Siehe Abschnitt 4.2.2.

¹⁴Die Bezeichnung *reiner Zustand* ist hier nicht im Sinne der statistischen Physik als Gegenstück zum statistischen *Zustandsgemisch* zu verstehen – in diesem Sinne können alle hier behandelten Zustände als *rein* beschrieben werden. Der Begriff meint hier und im Folgenden die eindeutige Lokalisierung einer Anregung im Molekülorbitalbild, wie in Abbildung 6.2 dargestellt. *Gemischte Zustände* bezieht sich daher auf Linearkombinationen der reinen Zustände. Weitere Ausführungen zu den beiden Repräsentationen finden sich im folgenden Abschnitt.

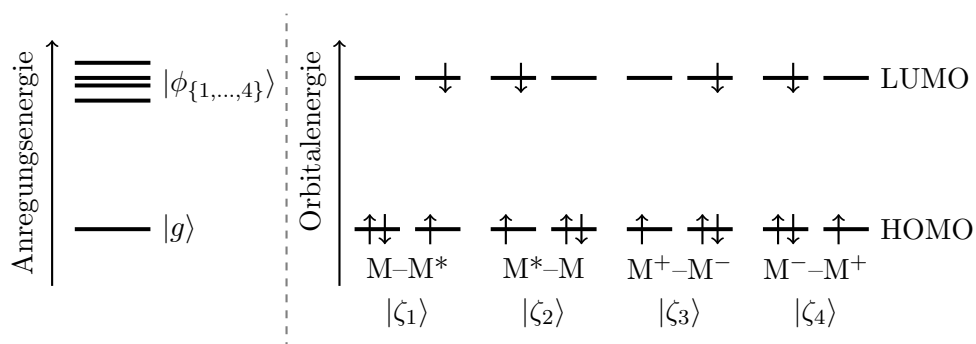


Abbildung 6.2: LINKS: Schematische Darstellung der Potentialflächen aus der *Ab-initio*-Rechnung. Die zugehörigen elektronischen Zustände spannen die *adiabatische* Basis $\{\phi_n\}$ auf.

RECHTS: Die vier Singulett-Anregungszustände erklären sich im Molekülorbitalbild durch Anregungen aus den **Highest Occupied Molecular Orbitals** in das jeweilige **Lowest Unoccupied Molecular Orbital** der einzelnen Monomereinheiten. Bleibt das Elektron dabei auf dem originären Monomer lokalisiert (elektronische Zustände $|\zeta_1\rangle$ und $|\zeta_2\rangle$) spricht man von einem *neutralen* angeregten Zustand, wechselt es hingegen das Monomer ($|\zeta_3\rangle, |\zeta_4\rangle$) von *Charge-Transfer*-Zustand.

Die elektronischen Energieeigenwerte sowie das Mischungsverhältnis der Zustände stellen sich dabei als stark geometrieabhängig heraus. Die folgenden Geometriebestimmungen sowie die zugehörigen quantenchemischen *Ab-initio*-Rechnungen wurden von V. Settels[148] durchgeführt.

Ausgangspunkt bildet die Grundzustandsstruktur, die durch zwei neutrale Monomereinheiten beschrieben wird, die zueinander einen Abstand von 3,3 Å und einen Torsionswinkel von 30° aufweisen[156]. Die zugehörige Monomer-Grundzustandsgeometrie¹⁵ ist in Abbildung 6.3, links, dargestellt. Wir betrachten im Folgenden eine Deformationsmode, die durch die Reaktionskoordinate q beschrieben wird, entlang der es zur Stabilisierung dieser *CT*-Zustände kommt.

Während die Struktur bei $q = 0$ durch die Grundzustandsstruktur (*Franck-Condon-Region*) zweier neutraler Monomereinheiten definiert ist, wird die Geometrie bei $q = 1$ durch die

¹⁵Die Berechnung der Geometrien erfolgte mithilfe des Programmpakets *Turbomole*[164] durch eine Methode der **dispersionskorrigierten Dichtefunktionaltheorie** (**RI-DFT-D2**)[165–169] mit **Resolution-of-Identity**-Technik unter Verwendung des Funktionals **BLYP-D** (nach **Becke**[170], **Lee, Yang und Parr**[171], erweitert um einen empirischen Term zur **Dispersionskorrektur**[172]) im Basissatz **TZV**[173] (**Triple-Zeta-Valence Basis Set**[174, 175]) für Wasserstoffatome und für alle anderen Atome im Basissatz **TZVP**, der zusätzlich **Polarisationseffekte** berücksichtigt[173]. Die Berechnung greift dabei auf eine **TZVP-Hilfsbasis**[176] zurück.

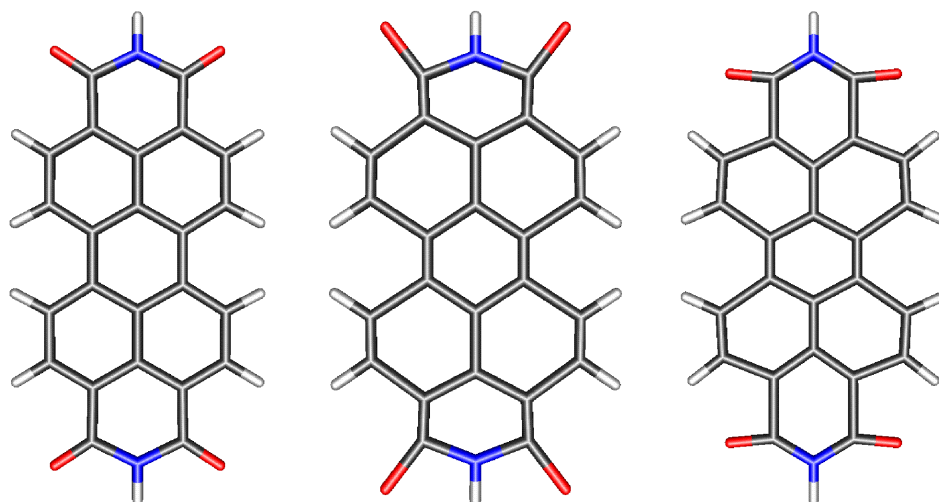


Abbildung 6.3: Im Grundzustand bei $q = 0$ weisen die beiden Monomereinheiten eines PBI-Dimers die relaxierte Neutralstruktur (**links**) auf. Die Deformationsmode wird durch eine lineare Bewegung jedes Atomkerns entlang der Reaktionskoordinate q beschrieben, wobei die Konfiguration bei $q = 1$ der Situation entspricht, bei der eines der Monomere die relaxierte Anionstruktur (**Mitte**) annimmt, während das andere die Kationstruktur (**rechts**) besitzt. Zur Verdeutlichung der Bewegung ist die Deformation hier um einen Faktor 20 verstärkt dargestellt.

Abbildung mit freundlicher Genehmigung von V. Settels.

relaxierten Kerngeometrien für das PBI-Anion (Abbildung 6.3, Mitte) sowie für das Kation (Abbildung 6.3, rechts) bestimmt.

Aus beiden Strukturen wird ein Dimer konstruiert, in dem die Monomere planparallel angeordnet sind und über denselben Abstand und Torsionswinkel verfügen wie die Grundzustandsgeometrie. Die Verschiebung jedes Atomkerns gegen die Ausgangslage liegt dabei in der Größenordnung von 10^{-2} Å. Um die Auswirkungen der Deformation sichtbar zu machen sind die Verschiebungen in der Abbildung zwanzigfach verstärkt dargestellt (entsprechend der Geometrie bei $q = 20$). Weitere Strukturen für andere Werte von q werden durch lineare Inter- beziehungsweise Extrapolation der jeweiligen atomaren Bewegung erhalten.

Dieser Bewegung folgend wurden für verschiedene Werte von q quantenchemische *Ab-Initio*-Rechnungen durchgeführt um die adiabatischen Potentialflächen zu erhalten. Die

Grundzustandsenergie $V_0^{\text{ad}}(q)$ wird dabei mit RI-SCS-MP2/SVP¹⁶ bestimmt. Die adiabatischen Potentialflächen der vier angeregten Zustände $V_{n_a}^{\text{ad}}(q)$ mit $n_a \in \{1,2,3,4\}$ (Abbildung 6.4, links) ergeben sich daraus durch Bestimmung der Anregungsenergie mittels RI-SCS-CC2/SVP¹⁷.

Der Verlauf der Potentialflächen weist in der Franck-Condon-Region ($q = 0$) für jeden der vier Zustände mit zunehmendem q einen negativen Gradienten auf. Alle Zustände werden energetisch stabilisiert. Dieser Effekt kann vermutlich aufgrund der Konstruktion der Verzerrung überwiegend auf die *Charge-Transfer*-Zustände zurückgeführt werden, auf deren Elektronenkonfiguration die Geometrie optimiert ist.

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften der Zustände wurden von V. Settels bei den berechneten Geometrie der jeweilige *Charge-Transfer*-Anteil (*CT*-Anteil) der vier Zustände bestimmt, indem aus den Molekülorbitalen der beiden Monomere zunächst eine vollständige Dimerbasis durch *Löwdin-Orthogonalisierung*[185] erzeugt wird, in welche anschließend die Molekülorbitale des Dimers abgebildet werden[157, 186].

Der Verlauf der *CT*-Anteile der adiabatischen Potentialflächen entlang der Reaktionskoordinate q ist in Abbildung 6.4, rechts, dargestellt. Hier zeigen sich deutliche Veränderungen der elektronischen Struktur der beteiligten Zustände, was auf mehrere Kreuzungen zugrundeliegender diabatischer Zustände – also Zustände mit festem elektronischen Charakter – schließen lässt, die miteinander in Wechselwirkung¹⁸ treten[157].

Zur Simulation der Wellenpaketdynamik auf diesen Potentialflächen ist es nun zum einen nötig, die Kopplung zwischen den Zuständen zu bestimmen, wozu sich ein Wechsel in eine diabatische Basis als sinnvoll erweist (Abschnitt 6.1.3), und zum anderen, eine effektive Masse für die Bewegung der Deformationsmode zu bestimmen (Abschnitt 6.1.4).

¹⁶Ein *Ab-initio*-Selbstkonsistenz-Verfahren zum Lösen der elektronischen Schrödingergleichung, basierend auf einem störungstheoretischen Ansatz **zweiter** Ordnung von Møller und Plesset[177, 178] unter Verwendung der *Resolution-of-Identity*-Technik. Die Methode wurde empirisch durch individuelle Gewichtung der Wechselwirkungen von Elektronen mit parallelem Spin gegenüber der Wechselwirkung von Elektronen antiparallelen Spins erweitert, dem sogenannten *Spin-Component Scaling*[179]. Die Rechnungen werden in einer *Polarized-Split-Valence*-Basis durchgeführt[180], wobei auf eine Hilfsbasis[181] zurückgegriffen wird.

¹⁷Eine genäherte *Coupled-Cluster*-Methode **zweiter** Ordnung mit *Resolution-of-Identity*-Näherung[182], die sich im Unterschied zum Møller-Plesset-Verfahren zur Bestimmung von Anregungsenergien und Übergangsdipolmomenten eignet[183]. Diese Methode bestimmt insbesondere die relative energetische Lage der angeregten Zustände zueinander sehr gut[184]. Die absolute Lage der Flächen ist hingegen weniger zuverlässig.

¹⁸Durch diese Wechselwirkungen kommt es im adiabatischen Potentialverlauf zu vermiedenen Kreuzungen, siehe Abschnitt 4.2.2.

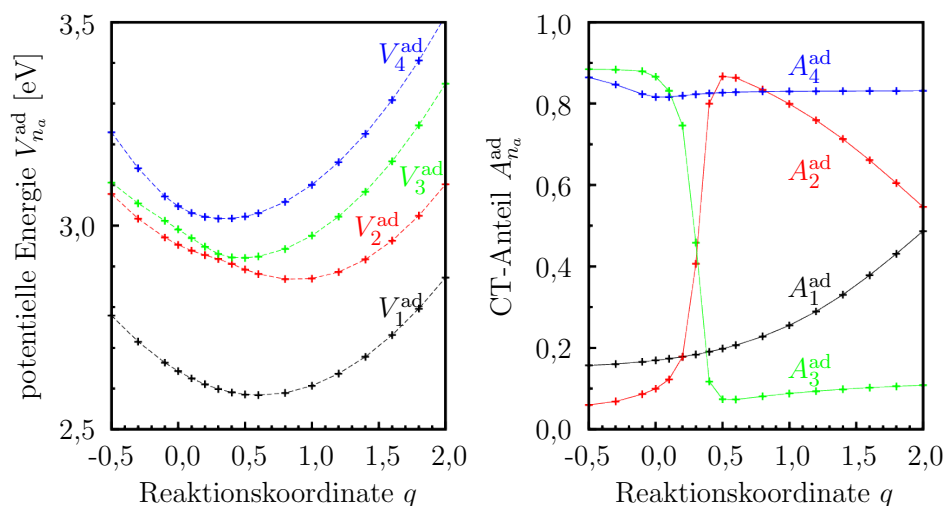


Abbildung 6.4: LINKS: Berechnete *Ab-initio*-Potentialflächen $V_{na}^{ad}(q)$ (Punkte, die durchgezogenen Linien dienen der besseren Übersicht) der vier einfach angeregten Zustände in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate q . Der Nullpunkt der Energieskala liegt im Minimum des Grundzustands (hier nicht gezeigt) bei $q = 0$. Die adiabatischen Potentialflächen weisen vermiedene Kreuzungen auf. Im elektronischen Grundzustand ist die Wellenfunktion an der Stelle der relaxierten Neutralstruktur $q = 0$ lokalisiert. Durch Photoanregung wird an dieser Stelle ein Wellenpaket im *hellen* Zustand (auf der Potentialfläche $V_2^{ad}(q)$) erzeugt.

RECHTS: Bei der Bestimmung der Kopplungen zwischen den vier elektronisch einfach angeregten Zuständen hilft der Verlauf ihrer *Charge-Transfer*-Anteile (Punkte). Er dient als Indikator für Änderungen in der elektronischen Wellenfunktion und somit für die Mischungsverhältnisse der in Abbildung 6.2 beschriebenen Zustände.

Daten der Abbildungen mit freundlicher Genehmigung von V. Settels.

6.1.3 Diabatisierung der Zustände

Aufgrund der starken Durchmischung der vier einfach angeregten Zustände erfordert die Simulation des dynamischen Verhaltens des Systems nach Photoanregung die Berücksichtigung der nicht-adiabatischen Kopplungselemente¹⁹, die den Populationstransfer zwischen den adiabatischen Potentialflächen ermöglichen.

Die exakte Bestimmung dieser kinetischen Kopplungen ist jedoch nur schwer durchführbar: Zum einen da die Stützstellen, über die die Potentialflächen definiert sind, teilweise große Abstände aufweisen, wodurch die Berechnung der Ableitungsterme sehr ungenau ausfallen würde, und zum anderen, da die Berücksichtigung der Kopplungsterme zu Mischtermen aus Orts- und Impulsoperator im Hamiltonoperator führt, die eine Simulation mithilfe der Split-Operator-Methode²⁰ verhindern.

Eine Alternative eröffnet sich durch die Übersetzung der adiabatischen Potentialflächen in ein diabatisches Bild. Innerhalb einer diabatischen Darstellung zeichnet sich der Hamiltonoperator durch rein ortsabhängige Nebendiagonalelemente gegenüber den kinetischen Kopplungen der adiabatischen Darstellung aus. Der zugehörige Propagator lässt sich nach der Methode aus Abschnitt 3.2.3 zerlegen, sodass die Split-Operator-Methode iterativ mithilfe von Kurzzeitpropagatoren angewandt werden kann.

Die hierzu notwendige Bestimmung der diabatischen, ortsabhängigen Kopplungsterme setzt im Allgemeinen die Kenntnis der nicht-adiabatischen Kopplungen voraus; sie lassen sich jedoch anhand einfacher Überlegungen quantitativ abschätzen, ohne unmittelbar auf die elektronischen Wellenfunktionen zurückgreifen zu müssen. Der Zugang zu dieser Abschätzung liegt in der immanenten Eigenschaft diabatischer Elektronenwellenfunktionen – und somit elektronischer Eigenschaften des Systems – von den Kernkoordinaten unabhängig zu sein. Neben den durch *Ab-initio*-Methoden bestimmten elektronischen Potentialhyperflächen wird auch auf deren elektronischen Eigenschaften wie den *Charge-Transfer*-Anteil zurückgegriffen, um den Hamiltonoperator in der diabatischen Basis zu bestimmen.

Zu diesem Zweck werden drei verschiedene elektronische Basen der einfach angeregten Zustände eingeführt, die im Folgenden erläutert werden sollen: die adiabatische Basis, $\{\phi_n\}$, in der die Ausgangspotentialflächen vorliegen, eine diabatische Basis, $\{\xi_n\}$, in der

¹⁹Die nicht-adiabatischen Kopplungselemente $\hat{T}_{mn}^{(1)}$ und $\hat{T}_{mn}^{(2)}$ ergeben sich aus den ersten und zweiten Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten – beziehungsweise im vorliegenden Fall entlang der Reaktionskoordinate q der effektiven Deformationsmode, siehe Abschnitt 4.2.1. Die Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt gerade diese Terme und unterbindet damit derartige Übergänge, sodass wir von ihr im Folgenden keinen Gebrauch machen werden.

²⁰Zur Problematik von Mischtermen siehe Abschnitt 3.2.1.

die Dynamiksimulation durchgeführt wird, sowie eine zusätzliche diabatische Basis, $\{\zeta_n\}$, die ihren Ursprung im Molekülorbitalbild reiner Zustände hat.

Bei der folgenden Darstellung seien abstrakte Operatoren durch Zirkumflex \hat{A} , Vektoren durch Unterstrich \underline{A} , Matrizen durch den doppelten Unterstrich $\underline{\underline{A}}$ und die Einträge einer Matrix durch zwei Indizes A_{nm} gekennzeichnet. Die Koordinaten R und r stehen für die kollektiven Kern- beziehungsweise Elektronenkoordinaten.

a) Die adiabatische Basis $\{\phi_n\}$ ist durch die schrittweise für feste Geometrien R gefundenen Lösungen $\phi_n(R, r)$ der elektronischen Schrödingergleichung²¹ eindeutig definiert. Durch Herausprojizieren der elektronischen Komponente r kann der resultierende Kernhamiltonoperator des Systems $\hat{H}^{\text{tot}} = \hat{T} + \hat{H}^{\text{el}}$ dann in der adiabatischen Basis als Matrix dargestellt werden. Es gilt:

$$\underline{\underline{H}}^{\text{ad}} = \sum_{n,m} |\phi_n\rangle \underbrace{\langle \phi_n | \hat{H}^{\text{tot}} | \phi_m \rangle_r}_{H_{nm}^{\text{ad}}} \langle \phi_m | \quad (6.1)$$

Diese Projektion kann für den Operator der kinetischen Energie der Kerne \hat{T} und den elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}^{el} separat durchgeführt werden, sodass folgt:

$$\underline{\underline{H}}^{\text{ad}} = \underline{\underline{T}}^{\text{ad}} + \underline{\underline{V}}^{\text{ad}} \quad (6.2)$$

Die zu den Basisvektoren $|\phi_n\rangle$ zugehörigen Eigenenergien $\tilde{E}_n(R)$ entsprechen dann den Hauptdiagonalelementen der Potentialmatrix

$$V_{nn}^{\text{ad}}(R) \equiv \tilde{E}_n(R) = \langle \phi_n | \hat{H}^{\text{el}} | \phi_n \rangle_r(R). \quad (6.3)$$

Diese Potentialhyperflächen sind durch die quantenchemischen Rechnungen gegeben (Abbildung 6.4, links). Da $\{\phi_n\}$ ein Orthonormalsystem aus Eigenfunktionen zu \hat{H}^{el} darstellt, ist die Potentialmatrix diagonal:

$$V_{nm \neq n}^{\text{ad}}(R) = \langle \phi_n | \hat{H}^{\text{el}} | \phi_{m \neq n} \rangle_r(R) = 0 \quad (6.4)$$

Der Operator der kinetischen Energie der Kerne $\underline{\underline{T}}$ ist in der adiabatischen Basis im Allgemeinen nicht-diagonal:

$$T_{nm}^{\text{ad}} = \delta_{nm} \hat{T} + \hat{T}_{nm}^{(1)} + \hat{T}_{nm}^{(2)} \quad (6.5)$$

Damit lässt sich die Kernschrödingergleichung in der adiabatischen Basis folgendermaßen aufstellen:

$$\left(\underline{\underline{T}}^{\text{ad}} + \underline{\underline{V}}^{\text{ad}} \right) \underline{\underline{\chi}}^{\text{ad}} = E \underline{\underline{\chi}}^{\text{ad}}, \quad (6.6)$$

²¹Siehe Gleichung (4.40).

wobei $\underline{\chi}^{\text{ad}}$ der Kernwellenvektor ist, dessen n -te Komponente $\chi_n^{\text{ad}}(R)$ die Kernwellenfunktionen im n -ten elektronischen, adiabatischen Zustand meint.

b) Die diabatische Basis *gemischter Zustände* $\{\xi_n\}$ sei ein Orthonormalsystem, in dem die elektronischen Wellenfunktionen $\xi_n(r)$ unabhängig von den Kernkoordinaten sind. Wird der Gesamthamiltonoperator in diese Basis abgebildet, fallen daher die Terme, die Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten enthalten, weg²². Dadurch wird die Matrix der kinetischen Energie \underline{T}^{d} diagonal. Die Wellenfunktionen $\xi_n(r)$ sind jedoch nicht länger Eigenfunktionen zu \hat{H}^{el} , sodass nun die Potentialmatrix \underline{V}^{d} im Allgemeinen von Null verschiedene Nebendiagonalelemente aufweist:

$$\underline{H}^{\text{d}} = \underline{T}^{\text{d}} + \underline{V}^{\text{d}} \quad (6.7)$$

mit

$$T_{nm}^{\text{d}} = \delta_{nm} \hat{T}$$

sowie den *diabatischen* Potentialflächen

$$V_{nn}^{\text{d}}(R) = \langle \xi_n | \hat{H}_{\text{el}} | \xi_n \rangle_r (R)$$

und den *ortsabhängigen* diabatischen Kopplungen:

$$V_{nm \neq n}^{\text{d}}(R) = \langle \xi_n | \hat{H}_{\text{el}} | \xi_{m \neq n} \rangle_r (R) \stackrel{\text{i. A.}}{\neq} 0$$

Unter der Annahme, dass diese Basis vollständig – innerhalb des betrachteten Unterraums einfacher elektronischer Anregungen – ist, sind die adiabatische und die diabatische Beschreibung äquivalent und können mithilfe von unitären Transformationsmatrizen \underline{U} ineinander überführt werden:

$$\underline{H}^{\text{ad}} = \sum_{n,n'} |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \hat{H}^{\text{tot}} | \phi_{n'} \rangle_r \langle \phi_{n'} | \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \implies \underline{U} \underline{H}^{\text{ad}} \underline{U}^{-1} &= \sum_{n,n'} \sum_{m,m'} |\xi_m\rangle \overbrace{\langle \xi_m | \phi_n \rangle_r \langle \phi_n |}^{c_{mn}} \hat{H}^{\text{tot}} | \phi_{n'} \rangle_r \overbrace{\langle \phi_{n'} | \xi_{m'} \rangle_r}^{c_{m'n'}^*} \langle \xi_{m'} | \\ &= \sum_{m,m'} |\xi_m\rangle \underbrace{\langle \xi_m | \hat{H}^{\text{tot}} | \xi_{m'} \rangle_r}_{H_{mm'}^{\text{d}}} \langle \xi_{m'} | \\ &= \underline{H}^{\text{d}} \end{aligned} \quad (6.9)$$

²²Siehe Abschnitt 4.2.2.

Die Koeffizienten c_{mn} und $c_{m'n'}^*$ geben dabei den Überlapp der Basisvektoren $|\phi_n\rangle$ mit denen der Basis $\{\xi_m\}$ an, sodass ihr Betragsquadrat als *Mischung* der Zustände verstanden werden kann. Diese Interpretation wird im folgenden Abschnitt wieder aufgegriffen.

Analog lassen sich die Matrizen der kinetischen und der potentiellen Energie ineinander transformieren:

$$\underline{\underline{U}} \underline{\underline{T}}^{\text{ad}} \underline{\underline{U}}^{-1} = \underline{\underline{T}}^{\text{d}} \quad \text{und} \quad \underline{\underline{U}} \underline{\underline{V}}^{\text{ad}} \underline{\underline{U}}^{-1} = \underline{\underline{V}}^{\text{d}} \quad (6.10)$$

Unter Ausnutzen der Relationen $\underline{\underline{U}} \underline{\underline{U}}^{-1} = \underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{U}} = \mathbb{1}$ kann mit den Transformationsmatrizen auch die Rücktransformation durchgeführt werden:

$$\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{V}}^{\text{d}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{V}}^{\text{ad}} \quad (6.11)$$

In Abschnitt 6.1.4 werden die zugehörigen Matrixelemente bestimmt. Zunächst bleiben die Einträge $V_{nm}^{\text{d}}(R)$ der Potentialmatrix $\underline{\underline{V}}^{\text{d}}$ zu bestimmen. Dazu liefert Gleichung (6.11) die erste Bestimmungsgleichung. Die Elemente der rechten Seite der Gleichung sind bekannt (siehe Abbildung 6.4, links). Gesucht ist folglich eine Matrix $\underline{\underline{V}}^{\text{d}}$, deren Eigenwerte die Elemente von $\underline{\underline{V}}^{\text{ad}}$ reproduzieren. Die Transformationsmatrizen ergeben sich dann *eo ipso* eindeutig als diejenigen Matrizen, die $\underline{\underline{V}}^{\text{d}}$ diagonalisieren.

Ungünstigerweise ist jedoch die Forderung, als Eigenwerte die Elemente $V_{nn}^{\text{ad}}(R)$ zu besitzen, keine eindeutige Vorschrift, sodass mehrere Kombinationen aus Haupt- und Nebendiagonalelementen mit ihr in Einklang gebracht werden können. Um die Eindeutigkeit zu gewährleisten, hilft die zweite Eigenschaft der diabatischen Basis, nämlich dass die Matrix der kinetischen Energie $\underline{\underline{T}}^{\text{d}}$ diagonal wird²³. Das hat insbesondere zur Folge, dass sich die elektronischen Wellenfunktionen unter Variation der Kerngeometrie nicht verändern. Um diese Forderung ohne explizite Kenntnis der vollständigen elektronischen Wellenfunktion zu formulieren, wird auf den *Charge-Transfer*-Anteil, der repräsentativ für die elektronischen Eigenschaften der Zustände ist, zurückgegriffen und zu diesem Zweck eine weitere elektronische Basis eingeführt:

c) Die diabatische Basis *lokalisierter* Zustände $\{\zeta_n\}$ entstammt der *Molekülorbitalrepräsentation*. Die Bezeichnung *lokalisiert* – beziehungsweise *rein* – bezieht sich hier darauf, dass dem Anregungsprozess in diesem Bild ein eindeutiges Ausgangs- und Zielorbital zukommt, vergleiche Abbildung 6.2.

²³In der Praxis gilt es insbesondere für mehrdimensionale Systeme, die Nebendiagonalelemente in $\underline{\underline{T}}^{\text{d}}$ zu minimieren[70]. Wir vermeiden im Folgenden die explizite Berechnung dieser Elemente und greifen auf die Analyse der *Ab-initio*-Rechnung zurück.

Definieren wir einen Projektor, der nicht in die vollständige Basis $\{\zeta_n\}$ abbildet, sondern nur in den Unterraum der reinen *Charge-Transfer*-Zustände $\{\zeta_3, \zeta_4\}$, dann lässt sich durch Anwenden dieses Projektors auf einen beliebigen Zustand dessen *Charge-Transfer*-Charakter A_n bestimmen.

$$\text{Sei } \hat{A} = |\zeta_3\rangle\langle\zeta_3| + |\zeta_4\rangle\langle\zeta_4|. \quad (6.12)$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} A_n^{\text{ad}}(R) &= \langle\phi_n | \hat{A} | \phi_n\rangle_r \\ &= \langle\phi_n | \zeta_3\rangle_r \langle\zeta_3 | \phi_n\rangle_r + \langle\phi_n | \zeta_4\rangle_r \langle\zeta_4 | \phi_n\rangle_r \\ &= |\langle\zeta_3 | \phi_n\rangle_r|^2 + |\langle\zeta_4 | \phi_n\rangle_r|^2 \end{aligned} \quad (6.13)$$

und analog

$$A_n^{\text{d}} = |\langle\zeta_3 | \xi_n\rangle_r|^2 + |\langle\zeta_4 | \xi_n\rangle_r|^2 \quad (6.14)$$

Die *Charge-Transfer*-Anteile der adiabatischen Zustände – die Elemente $A_n^{\text{ad}}(R)$ – sind ebenfalls aus den quantenchemischen *Ab-initio*-Rechnungen bekannt (Abbildung 6.4, rechts). Es kann leicht gezeigt werden, dass die *Charge-Transfer*-Matrizen der jeweiligen Darstellung ebenso ineinander überführt werden können wie die zur selben Basis gehörenden Hamiltonoperatoren in Gleichung (6.9). Damit kann eine zweite Bestimmungsgleichung gewonnen werden:

$$\underline{U}^{-1} \underline{A}^{\text{d}} \underline{U} = \underline{A}^{\text{ad}} \quad (6.15)$$

Gilt diese Gleichung für R -unabhängige Elemente A_n^{d} , bedeutet dies, dass sich der elektronische Charakter der Wellenfunktion $\xi_n(r, R)$ nicht ändert und entsprechend die kinetischen Kopplungen verschwinden.

Die Vorgehensweise zur Diabatisierung der Zustände lässt sich demnach wie folgt zusammenfassen: Die Elemente der diabatischen Potentialmatrix $V_{nm}^{\text{d}}(R)$ müssen gerade so gewählt werden, dass zum einen die Eigenwerte der Matrix den Einträgen der diagonalen adiabatischen Potentialmatrix $V_n^{\text{ad}}(R)$ entsprechen und dass zum anderen die auf diese Weise eindeutig bestimmten Transformationsmatrizen \underline{U} und \underline{U}^{-1} bei der Transformation einer konstanten *CT*-Matrix die quantenchemisch ermittelten Werte A_n^{ad} , Abbildung 6.4, rechts, liefern.

Dieselbe Argumentation ließe sich analog auf weitere elektronische Eigenschaften, wie die Oszillatorstärke, erweitern: in einer wiederum anderen elektronischen Basis lässt sich zeigen, dass nur einer der vier Zustände über eine nennenswerte Oszillatorstärke verfügt, deren Verlauf in einer diabatischen Basis konstant ist und deren Transformierte dem theoretischen adiabatischen Verlauf entspricht.

Es ist wichtig, bei diesem Verfahren zu betonen, dass nur der *Charge-Transfer*-Anteil und der Neutral-Charakter konstant gehalten sind. Es könnte dennoch zur Änderung des Mischungsverhältnisses – siehe Gleichung (6.9) – zwischen den beiden neutralen elektronischen Anteilen sowie zwischen den beiden *Charge-Transfer*-Anteilen kommen. Im vorliegenden Fall wird der Verlauf entlang einer einzigen effektiven Koordinate q bestimmt, deren Bedeutung in Abbildung 6.3 illustriert ist; wir verwenden im Folgenden daher $R = q$ zur Kennzeichnung der Molekülstruktur. Im Potentialverlauf der *gemischten* Zustände $V_n^{\text{ad}}(q)$ in Abbildung 6.4, links, ist eine gegenseitige elektronische Wechselwirkung aufgrund des hohen Abstands der Kurven überwiegend neutralen Charakters (bei $q = 0$), $V_1^{\text{ad}}(q)$ und $V_2^{\text{ad}}(q)$, nicht auszumachen. Die vermiedene Kreuzung zwischen den beiden Kurven vornehmlichen *Charge-Transfer*-Charakters, $V_3^{\text{ad}}(q)$ und $V_4^{\text{ad}}(q)$, lässt jedoch auf genau diese Art Kopplung schließen. Da der *CT*-Anteil an beiden Zuständen aber unterschiedlich hoch ausfällt, äußert sich diese Wechselwirkung auch schwach im Verlauf des *CT*-Charakters.

Zusammen mit dem offensichtlichen Austausch elektronischen Charakters bei $q \approx 0,4$ und $q > 2$ zeichnet sich damit bereits ab, dass nur drei Kopplungsterme eine essentielle Rolle spielen werden. Die Ergebnisse der Diabatisierung werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Parameterbestimmung der Potentialmatrix

Der Verlauf der adiabatischen Potentialflächen lässt auf zwei vermiedene Kreuzungen zwischen $V_4^{\text{ad}}(q)$ und $V_3^{\text{ad}}(q)$ sowie zwischen $V_3^{\text{ad}}(q)$ und $V_2^{\text{ad}}(q)$ schließen, Abbildung 6.4, links. Dass in diesen Regionen ein starker Austausch aufgrund großer nicht-adiabatischer Kopplungen vorliegt, ist der raschen Änderung des elektronischen Charakters, in diesem Fall des *Charge-Transfer*-Anteils, mit Verzerrung der Kerngeometrie zu entnehmen, Abbildung 6.4, rechts. Der damit einhergehende wechselseitige Austausch an *Charge-Transfer*-Anteilen deutet ebenfalls auf eine starke Kopplung zwischen $V_2^{\text{ad}}(q)$ und $V_1^{\text{ad}}(q)$ für große Werte von q hin. Der elektronische Grundzustand ist energetisch weit entfernt und spielt in den hier betrachteten Wechselwirkungen keine Rolle. Er dient lediglich zur Bestimmung einer Startwellenfunktion.

Mit diesen Überlegungen lässt sich die gesuchte diabatische Potentialmatrix reduzieren zu:

$$\underline{V}^{\text{d}} = \begin{pmatrix} V_1^{\text{d}}(q) & 0 & 0 & V_{14}^{\text{d}}(q) \\ 0 & V_2^{\text{d}}(q) & 0 & V_{24}^{\text{d}}(q) \\ 0 & 0 & V_3^{\text{d}}(q) & V_{34}^{\text{d}}(q) \\ V_{41}^{\text{d}}(q) & V_{42}^{\text{d}}(q) & V_{43}^{\text{d}}(q) & V_4^{\text{d}}(q) \end{pmatrix} \quad (6.16)$$

Die diabatischen Potentialflächen werden dabei durch folgende Funktionen beschrieben:

$$V_i^{\text{d}}(q) = a_{0,i} + a_{1,i}q + a_{2,i}q^2 + a_{3,i}q^3 \quad (6.17)$$

Diese Funktionen wurden außerhalb der Kopplungsregionen an die entsprechenden Äste der adiabatischen Kurven $V_i^{\text{ad}}(q)$ angepasst. Aus Gründen der Hermitizität des Hamiltonoperators gilt für die diabatischen Kopplungselemente:

$$V_{ij}^{\text{d}}(q) = V_{ji}^{\text{d}}(q), \quad (6.18)$$

wobei ihr Verlauf als gaußförmig²⁴ angenommen wird:

$$V_{i4}^{\text{d}} = J_i e^{-\beta_i (q-q_{0,i})^2} \quad (6.19)$$

Die Kopplungen, siehe Abbildung 6.6, links, werden lokalisiert am Entartungspunkt $q_{0,i}$ der beiden wechselwirkenden diabatischen Potentialkurven. Die Stärke der Kopplung J_i wird durch den halben Abstand der adiabatischen Kurven an derselben Stelle ($q_{0,i}$) festgelegt²⁵.

²⁴Andere Diabatisierungsschemata[70] sind denkbar. Die präsentierte Dynamik findet im Wesentlichen aufgrund nicht zu vernachlässigender Kopplungsterme statt; ihrer ortsabhängigen Form kommt dabei nur eine untergeordnete Rolle zu.

²⁵Siehe auch Gleichung (4.61).

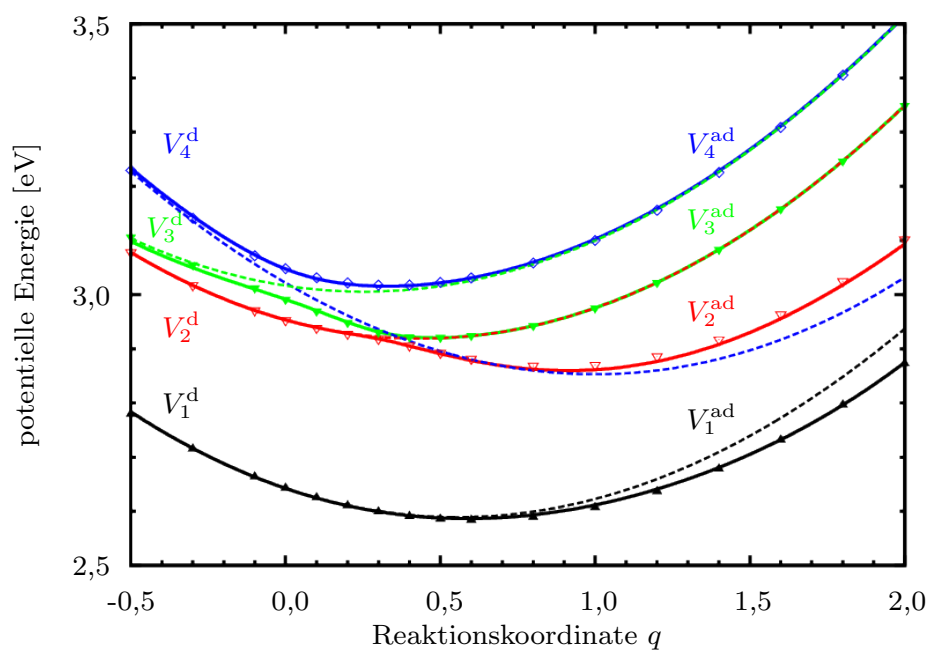


Abbildung 6.5: Potentialflächen der vier ersten angeregten Zustände im PBI.

Die diabatischen Potentialflächen $V_{n_d}^d(q)$ (gestrichelt) und ihre Kopplungselemente (hier nicht dargestellt, siehe Abbildung 6.6) werden derart parametrisiert, dass die Diagonalisierung der Potentialmatrix \underline{V}^d gerade die adiabatischen Potentialflächen $V_{n_a}^{ad}(q)$ liefert. Die durch Transformation erhaltenen adiabatischen PES (durchgezogene Linien) stimmen mit den quantenchemisch berechneten (Punkte, siehe auch Abbildung 6.4) sehr gut überein.

Damit bleibt die Breite der Kopplungsregion, bestimmt durch β_i , als freier Parameter. Er wird nach der im letzten Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise bestimmt, indem die Diagonalisierung[187] der Matrix \underline{V}^d die Matrix $\underline{V}^{\text{ad}}$ liefern muss, siehe Abbildung 6.5. Dies kann für verschiedene Kombinationen aus Haupt- und Nebendiagonalelementen in $\underline{V}^d(q)$ erreicht werden, sodass als zusätzliche Forderung erhoben wird, dass dieselbe Ähnlichkeitstransformation der Diagonalisierung von \underline{V}^d auch die folgende q -unabhängige Matrix $\underline{A}^d = \underline{A}^{\text{ad}}(q = -0,5)$ in die Matrix $\underline{A}^{\text{ad}}(q)$ transformiert:

$$\underline{A}^d = \begin{pmatrix} 0,16 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,06 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,88 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,86 \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

Die Stelle $q = -0,5$, der linke Rand des Grids, dient als Referenz, da hier die Lage der diabatischen Potentialflächen gerade jener der adiabatischen entspricht. Wir nehmen an, dass damit die elektronischen Charaktere an dieser Stelle ebenfalls übereinstimmen²⁶, wobei sich für andere Werte von q Mischungen ausbilden können. Der flach ansteigende Wechsel elektronischen Charakters zwischen $V_2^{\text{ad}}(q)$ und $V_1^{\text{ad}}(q)$ in der Umgebung von $q = 2$ erfordert eine sehr breite Wechselwirkungsregion, weshalb die entsprechenden diabatischen Verläufe in dieser Region deutlich von den adiabatischen abweichen. Der Verlauf der *Charge-Transfer*-Anteile wird trotz Vernachlässigung sämtlicher Nebendiagonalelemente der *CT*-Matrizen durch diesen Ansatz sehr gut reproduziert, wie in Abbildung 6.6, rechts, zu sehen ist.

Die auf diese Weise bestimmten Parameter sind in Tabelle 6.1 zu finden. Es ist noch wichtig anzumerken, dass es zahlreiche alternative Verfahren zur Diabatisierung gibt[70] und die hier verwendete Methode, die im Wesentlichen auf einem Anpassen der Parameter fußt, numerisch recht ungenau ist. Auf die wesentlichen stattfindenden dynamischen Prozesse und ihre Zeitskalen haben jedoch leichte Abweichungen von den präsentierten Parametern kaum einen Einfluss.

²⁶Damit entspricht dieser diabatische Ansatz einer *crude adiabatic basis*, siehe Abschnitt 4.2.2.

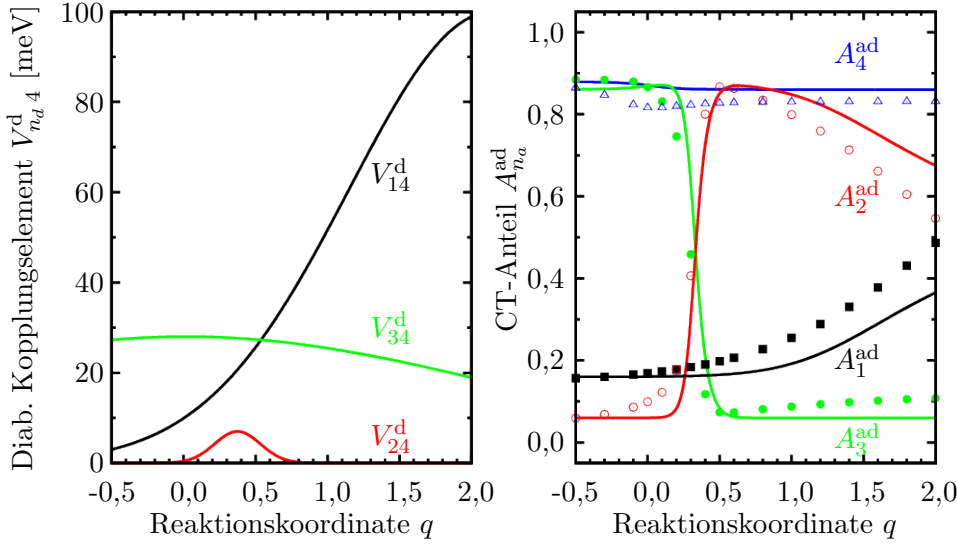


Abbildung 6.6: LINKS: Die Kopplungselemente $V_{nd,4}^d(q)$ zwischen den diabatischen Zuständen werden als gaußförmig angenommen. Mit ihnen lassen sich die quantenchemisch bestimmten Potentialflächen aus den konstruierten diabatischen Flächen durch Diagonalisierung reproduzieren (vergleiche Abbildung 6.5).

RECHTS: Die bei der Diagonalisierung erhaltenen Transformationsmatrizen überführen die diabatische (q -unabhängige) CT -Matrix \underline{A}^d in die adiabatische Matrix \underline{A}^{ad} , deren Hauptdiagonalelemente $A_{n_a}^{ad}(q)$ (durchgezogene Linien) den quantenchemisch bestimmten Werten (Punkte) entsprechen. Eine größere Übereinstimmung ließe sich vermutlich durch weitere Variation der Kopplungselemente $V_{nd,4}^d(q)$ und der diabatischen PES $V_{nd}^d(q)$ erzielen. Schwache numerische Änderungen haben jedoch nur marginalen Einfluss auf die hier präsentierte Dynamik.

Tabelle 6.1: Für die Potentialkurven und Kopplungselemente der diabatischen Potentialmatrix \underline{V}^d werden folgende Parameter ermittelt. Der Fall $i = 0$ steht für den elektronischen Grundzustand, dessen Potentialfläche sich in diabatischer Repräsentation nicht von der adiabatischen unterscheidet.

$i =$	0	1	2	3	4
$a_{0,i}$ in eV	0,0	2,64	2,95	3,02	3,02
$a_{1,i}$ in eV	0,020	-0,193	-0,158	-0,0875	-0,333
$a_{2,i}$ in eV	0,179	0,177	0,182	0,173	0,160
$a_{3,i}$ in meV	-1,11	-3,20	-2,10	-2,45	4,66
J_i in eV	-	0,1	0,007	0,028	-
β_i	-	0,5	20,0	0,1	-
$q_{0,i}$	-	2,15	0,37	0,02	-

6.1.4 Bestimmung der kinetischen Energie

Im letzten Abschnitt wurde ein Ausdruck für die diabatische Potentialmatrix samt Koppelungselementen bestimmt, anhand derer die Wellenpaketdynamik auf den diabatischen Potentialflächen simuliert werden kann. Über die Zeitskalen, auf denen sich die Deformationsbewegungen abspielen, entscheidet jedoch auch der kinetische Anteil des Hamiltonoperators. Hier ist die effektive Masse m_{eff} – beziehungsweise korrekter: *Trägheit* – des Systems entlang der betrachteten eindimensionalen Mode von entscheidender Bedeutung. Sie wird über den Operator der kinetischen Energie nach Podolsky[58]²⁷ in atomaren Einheiten[124] ermittelt:

$$\hat{T} = \sum_{\alpha} \sum_i -\frac{1}{2m_{\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha,i}^2} \quad (6.21)$$

Dabei gibt α den jeweiligen Atomkern an, dessen Position im dreidimensionalen Ortsraum durch $\vec{x}_{\alpha} = \sum_{i=x,y,z} x_{\alpha,i} \vec{e}_i$ beschrieben wird, wobei $\vec{e}_{\{x,y,z\}}$ den Einheitsvektor in die jeweilige Raumrichtung meint. Wir verwenden im Folgenden massenskalierte Koordinaten $\tilde{x}_{\alpha,i} = \sqrt{m_{\alpha}} x_{\alpha,i}$, sodass für den Beitrag jedes Kerns zur kinetischen Energie gilt:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\alpha} &= -\frac{1}{2m_{\alpha}} \sum_i \left(\frac{\partial \tilde{x}_{\alpha,i}}{\partial x_{\alpha,i}} \right)^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{x}_{\alpha,i}} \right)^2 \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{x}_{\alpha,i}} \right)^2 \end{aligned} \quad (6.22)$$

Die Bewegung der Atomkerne erfolgt linear zwischen der Molekülgeometrie des neutralen Zustands $\{\tilde{x}_{\alpha}^{(q=0)}\}$ und der der relaxierten Anion-Kation-Struktur $\{\tilde{x}_{\alpha}^{(q=1)}\}$. Die effektive Koordinate der Deformationsmode q lässt sich damit als Parameter jeder Atombewegung $\vec{b}_{\alpha}(q)$ dieser Richtung wie folgt einführen:

$$\vec{b}_{\alpha}(q) = \tilde{x}_{\alpha}^{(q=0)} + q \cdot \left(\tilde{x}_{\alpha}^{(q=1)} - \tilde{x}_{\alpha}^{(q=0)} \right) \quad (6.23)$$

Damit ist die Positionsänderung jedes Atomkerns in Richtung von $\vec{b}_{\alpha}(q)$ durch die Wahl von q eindeutig bestimmt. Es folgt für die kinetische Energie:

²⁷Vergleiche Abschnitt 4.1.3.

$$\begin{aligned}
\hat{T} &= \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial b_{\alpha,i}}{\partial \tilde{x}_{\alpha,i}^{(0)}} \right)^2}_{=1} \left(\frac{\partial}{\partial b_{\alpha,i}} \right)^2 \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial b_{\alpha,i}} \right)^2 \tag{6.24}
\end{aligned}$$

Der Ausdruck der kinetischen Energie entlang der Kernpositionen \vec{b}_{α} lässt sich nun unter Ausnutzen der Relation (4.18), durch die sich die kovariante Form des metrischen Tensors g_{qq} in die kontravariante Form g^{qq} transformiert, wiederum auf den Parameter q überführen:

$$\begin{aligned}
\hat{T} &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial q}{\partial b_{\alpha,i}} \right)^2}_{g_{qq}} \left(\frac{\partial}{\partial q} \right)^2 \\
&= -\frac{1}{2} \underbrace{\left[\sum_{\alpha} \sum_i \left(\frac{\partial b_{\alpha,i}}{\partial q} \right)^2 \right]^{-1}}_{g^{qq}} \left(\frac{\partial}{\partial q} \right)^2 \\
&= -\frac{1}{2} \underbrace{\left[\sum_{\alpha} \sum_i \left\{ m_{\alpha} (x_{\alpha,i}^{(q=1)} - x_{\alpha,i}^{(q=0)})^2 \right\} \right]^{-1}}_{m_{\text{eff}}} \left(\frac{\partial}{\partial q} \right)^2 \tag{6.25}
\end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{2 m_{\text{eff}}} \left(\frac{\partial}{\partial q} \right)^2 = \frac{\hat{p}_q^2}{2 m_{\text{eff}}} \tag{6.26}$$

Bei dieser vereinfachten Herleitung wurde bereits ausgenutzt, dass ausschließlich lineare Bewegungen auftreten. Aufgrund der linearen Beziehung zwischen den Atomkoordinaten und dem Parameter q sind die Größen g und g^{qq} in der exakten Herleitung, Gleichung (4.35), von q unabhängig, sodass die metrischen Tensoren g mit \hat{p}_q kommutieren und sich gegenseitig wegheben. Der abgeleitete Ausdruck der kinetischen Energie ist damit nicht von der Geometrie abhängig; die Trägheit nimmt entlang q überall denselben Wert an, was uns die Interpretation als effektive Masse m_{eff} erlaubt. In diesem Bild ergibt sich für die effektive Masse in inversen atomaren Einheiten[124] der Energie:

$$m_{\text{eff}} = 973 \text{ a.u.}_{\text{Energie}}^{-1} \tag{6.27}$$

Damit ist der Operator der kinetischen Energie \hat{T} eindeutig und vollständig bestimmt und das Problem auf eine effektive Dimension reduziert. Diese Dimension wird charakterisiert über die *Koordinate* q , die einheitenlos ist und als *Anteil der Verzerrung zur Anion-Kation-Struktur von der Grundzustandsgeometrie aus* interpretiert werden kann.

6.1.5 Dissipationsmodell

Die experimentellen Ergebnisse der transienten Absorptionsspektroskopie zeigen eine rapide, irreversible Depopulation des angeregten Zustands, siehe Abbildung 6.1. Dies deutet auf einen starken Einfluss dissipativer Effekte hin. Dabei gibt das betrachtete Teilsystem Energie an die Umgebung ab. Als Umgebung gilt in diesem Fall jeder Freiheitsgrad, der Energie aufnehmen kann – also sowohl sämtliche internen Freiheitsgrade, mit Ausnahme von q , als auch die Freiheitsgrade der Lösungsmittelmoleküle.

Dieser Energiefluss lässt sich üblicherweise quantenmechanisch durch eine *reduzierte Dichtematrix* beschreiben. In diesem Formalismus wird das Gesamtsystem in das betrachtete Teilsystem projiziert, das mit einem *Bad*, das die übrigen Freiheitsgrade umfasst, in Wechselwirkung tritt[132]. Als Bewegungsgleichung für die Zeitentwicklung dieses statistischen Gemisches wird im Grenzfall schwacher System-Bad-Kopplungen gemeinhin die *Redfield-Gleichung*[188, 189] verwendet. Diese Herangehensweise ist jedoch numerisch sehr aufwendig. Wir verfolgen stattdessen einen wellenfunktionsbasierten Ansatz.

In der *stochastischen Schrödingergleichung*[190, 191] wird der Systemhamiltonoperator um einen fluktuierenden Term, der stochastisch auftretende Ereignisse umfasst, und einen dissipativen Term erweitert[192]. Da in unserer Betrachtung die Vereinbarkeit des theoretischen Modells mit den spektroskopischen Befunden im Vordergrund steht, verzichten wir auf die Zufälligkeit thermischer Effekte und berücksichtigen im Folgenden ausschließlich den dissipativen Term:

$$\hat{H}_{n_d}^{\text{diss}} = -i \lambda \hat{H}_{n_d}^{\text{d}}, \quad (6.28)$$

wobei λ die Stärke der Dissipation festlegt und damit die Zeitskala der Relaxation determiniert. $\hat{H}_{n_d}^{\text{d}}$ steht für die Hauptdiagonalelemente des Hamiltonoperators in der Basis der diabatischen Zustände. Durch den rein-imaginären Beitrag zum Hamiltonoperator wird die Unitarität des Propagators aufgehoben, der zusätzliche Term wirkt dämpfend auf die Norm und die Energie des Systems[193]²⁸. Die Abweichung der Norm wird im konventionellen Ansatz durch den hier vernachlässigten fluktuierenden Term wieder ausgeglichen, sodass es lediglich zur Abnahme der Gesamtenergie kommt. Wir führen stattdessen nach jedem Zeitschritt Δt die folgende Renormierung der *gedämpften*, diabatischen Wellenfunktion $\bar{\Psi}_{n_d}^{\text{d}}(q, t + \Delta t)$ ein:

$$\Psi_{n_d}^{\text{d}}(q, t + \Delta t) = \frac{\bar{\Psi}_{n_d}^{\text{d}}(q, t + \Delta t)}{\sqrt{\sum_{n=1}^4 \int (\bar{\Psi}_n^{\text{d}}(q, t + \Delta t))^* \bar{\Psi}_n^{\text{d}}(q, t + \Delta t) dq}} \quad (6.29)$$

²⁸Analog zur Imaginären Zeitpropagation, Abschnitt 3.2.2.

Mit dem im letzten Abschnitt bestimmten Operator der kinetischen Energie kann nun der vollständige Hamiltonoperator der angeregten Zustände $\hat{H}_{\text{tot}}^{\text{ex}}$ formuliert werden. Er nimmt in der Matrixform in der Basis der diabatischen Zustände $\{\xi_{n_d}\}$ folgende Gestalt an:

$$\underline{\underline{H}}_{\text{tot}}^{\text{ex}} = \begin{pmatrix} (1 - i\lambda) \hat{H}_1^{\text{d}} & 0 & 0 & V_{14}^{\text{d}}(q) \\ 0 & (1 - i\lambda) \hat{H}_2^{\text{d}} & 0 & V_{24}^{\text{d}}(q) \\ 0 & 0 & (1 - i\lambda) \hat{H}_3^{\text{d}} & V_{34}^{\text{d}}(q) \\ V_{14}^{\text{d}}(q) & V_{24}^{\text{d}}(q) & V_{34}^{\text{d}}(q) & (1 - i\lambda) \hat{H}_4^{\text{d}} \end{pmatrix} \quad (6.30)$$

mit

$$\hat{H}_{n_d}^{\text{d}} = V_{n_d}^{\text{d}}(q) + \frac{\hat{p}_q^2}{2m_{\text{eff}}}.$$

6.1.6 Ergebnisse

Die Simulation wird auf dem Grid $q \in [-2,5 : 3,5]$ über 1024 Stützstellen mithilfe von Kurzzeitpropagatoren der Schrittweite $\Delta t = 0,25$ fs und der Split-Operator-Methode durchgeführt, wobei nach jedem berechneten Zeitschritt die Norm der Gesamtwellenfunktion wieder hergestellt wird. Die Startwellenfunktion wird mittels Imaginärer Zeitpropagation im Potential des elektronischen Grundzustands $V_0^{\text{ad}}(q)$ bestimmt und nach dem Prinzip des senkrechten Übergangs²⁹ in den Zustand höchster Oszillatorstärke – den Zustand $\Psi_2^{\text{d}}(q)$, der vornehmlich neutralen Charakter aufweist – gesetzt und die Propagation mit der Hamiltonmatrix $\underline{H}_{\text{tot}}^{\text{ex}}$ durchgeführt. Für die Dämpfungskonstante wird unter Berücksichtigung der spektroskopischen Ergebnisse ein Wert von $\lambda = 0,07$ angenommen.

Die Ergebnisse der resultierenden Dynamik sind in Abbildung 6.7 zu sehen. Das erzeugte Wellenpaket oszilliert zunächst auf der Potentialfläche $V_2^{\text{d}}(q)$ mit einer *klassischen Umlaufzeit* von etwa 41,3 fs. Die raschen Oszillationen haben ihren Ursprung in der äußerst geringen Trägheit der Deformationsmode, die sich in den sehr kleinen Distanzen begründet, die jeder Atomkern im Zuge dieser Bewegung zurücklegt (von $q = 0$ bis $q = 1$ sind dies im Durchschnitt nur 0,013 Å).

Nach wenigen Umläufen kommt es über die vermiedene Kreuzung zur kurzfristigen Besetzung des *Charge-Transfer-Zustands* $\Psi_4^{\text{d}}(q)$. Dieser Zustand koppelt über das Matrixelement $V_{14}^{\text{d}}(q)$ an den niedrigsten der vier angeregten Zustände $\Psi_1^{\text{d}}(q)$, der aus den bisher geleisteten Vorarbeiten als *optisch dunkel* bekannt ist und vornehmlich neutralen Charakter aufweist. Da sich diese Wechselwirkung über einen breiten Bereich durch große Kopplungsstärken (Größenordnung von etwa 0,1 eV) auszeichnet, hält sich das Wellenpaket gerade so kurzzeitig im *Charge-Transfer-Zustand* auf, dass es zu keinem Zeitpunkt zu einer signifikanten Besetzung von $\Psi_4^{\text{d}}(q)$ kommt, wie im Verlauf der Populationen $\langle \Psi_{n_d}^{\text{d}} | \Psi_{n_d}^{\text{d}} \rangle_q(t)$ in Abbildung 6.7, oberes Feld, zu erkennen ist.

Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der transienten Absorptionsspektroskopie, die keine anionischen oder kationischen Banden im Spektrum aufweisen³⁰. Innerhalb des Zustands $\Psi_1^{\text{d}}(q)$ relaxiert das Wellenpaket schnell in den Vibrationsgrundzustand der Deformationsmode, von dem ausgehend die Torsionsbewegung einsetzt, mit der zuvor das rotverschobene Emissionsspektrum erklärt werden konnte (siehe Abschnitt 6.1.1). Diese anschließende Dynamik ist nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit.

²⁹Dieses Prinzip ist bei spektral hinreichend breiten Pulsen im Rahmen der Condon-Näherung gültig. Für eine Kritik siehe Mustruph und Ernst[104].

³⁰Anders verhält es sich in hochpolaren Lösungsmitteln, in denen die *Charge-Transfer-Zustände* stabilisiert werden. Hier konnten Wasielewski *et al.* die Bildung von Anion-Kation-Paaren durch Photoanregung mittels transienter Absorptionsspektroskopie nachweisen[159].

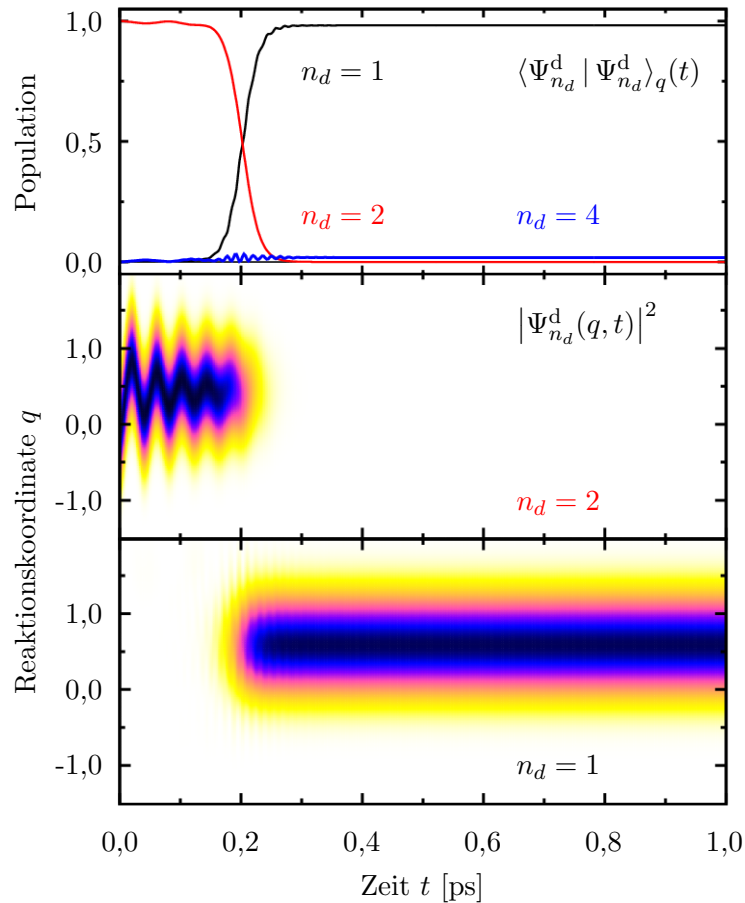


Abbildung 6.7: Wellenpaketdynamik nach Photoanregung im PBI.

OBEN: Der Verlauf der Populationen zeigt den raschen Zerfall des optisch angeregten Zustands Ψ_2^d (rot). Dabei dient der *Charge-Transfer*-Zustand Ψ_4^d (blau) als Brückenzustand, der nur vorübergehend besetzt ist. Seine Population geht in den neutralen Zustand Ψ_1^d (schwarz) über. Der Zustand Ψ_3^d liegt energetisch höher und bleibt im Zuge der Dynamik unbesetzt (hier nicht gezeigt).

MITTE UND UNTEN: Die Wahrscheinlichkeitsdichte zeigt die Oszillationen des Wellenpakets im angeregten Zustand Ψ_2^d (rot), bevor es in den Vibrationsgrundzustand des Zustands Ψ_1^d (schwarz) relaxiert.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass das hier verwendete Modell keine unmittelbare Kopplung der beiden neutralen Zustände, $\Psi_2^d(q)$ und $\Psi_1^d(q)$, beinhaltet. Der *Charge-Transfer*-Zustand $\Psi_4^d(q)$ erfüllt demnach eine Brückenfunktion, welche die rasche Depopulation des angeregten Zustands erst ermöglicht.

Die Zeitskala, auf der die Entvölkerung des angeregten Zustands realisiert wird, hängt empfindlich vom Dämpfungsparameter λ sowie von dessen Auswirkung auf die anschließende Renormierung ab, der die Energiedissipation in sämtliche Freiheitsgrade simuliert und der gerade so gewählt wird, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands von $\tau = 215$ fs reproduziert wird. Dazu ist allerdings Voraussetzung, dass das Wellenpaket die entsprechenden Regionen vermiedener Kreuzungen hinreichend schnell erreicht und die dortigen lokalen Kopplungselemente letztlich den angeregten Zustand $\Psi_2^d(q)$ mit dem langlebigen, emittierenden Zustand $\Psi_1^d(q)$ barrierenlos verbinden, was erst durch die Absenkung des *Charge-Transfer*-Zustands $\Psi_4^d(q)$ realisiert wird.

Zur Steigerung der Effizienz PBI-basierter optoelektronischer Bauteile müsste die Geometrie der Dimere daher durch funktionelle Gruppen derart angepasst werden, dass die *Charge-Transfer*-Zustände von den neutralen Zuständen energetisch stärker getrennt werden um derartige Mischungen zu vermeiden. Quantenchemische Rechnungen am PTCDA, das über eine dem PBI sehr ähnliche elektronische Struktur verfügt[145], legen nahe, dass dies durch eine Vergrößerung der Monomerabstände oder durch eine deutliche Verschiebung einer Monomereinheit in der Molekülebene erzielt werden kann.

Der in der Simulation bestimmte Verlauf der Populationen (Abbildung 6.7, oben) genügt mit oben genanntem Dissipationsansatz dem *logistischer Funktionen*[62] und fällt steiler aus, als aus den experimentellen Daten hervorgeht. Hier wäre eine Erweiterung des Modells auf mehrere Dimensionen und gegebenenfalls eine aufwendige Berechnung der Kopplungselemente erforderlich, um das Verhalten in den Kopplungsregionen präziser beschreiben zu können. Darüber hinaus geht aus den quantenchemischen Analysen nicht hervor, dass der hier aufgezeigte Weg den steilsten Gradienten besitzt und damit den wahrscheinlichsten Pfad³¹ von der Franck-Condon-Geometrie ($q = 0$) aus darstellt. Es ist zu erwarten, dass durch einen veränderten Pfad beziehungsweise eine mehrdimensionale vermiedene Kreuzung auch das Verhalten der Depopulationsgeschwindigkeit des angeregten Zustands beeinflusst wird.

³¹Den sogenannten *Pfad niedrigster Energie*, engl. *Minimum energy path*[194]. Die Interpretation des steilsten Gradienten als wahrscheinlichster Pfad gilt streng genommen nur in quasistatisch evolvierenden Systemen. Diese Annahme ist bei den vorliegenden hohen Geschwindigkeiten zweifelhaft. Für eine Kritik siehe z. B. Quapp und Heidrich[195].

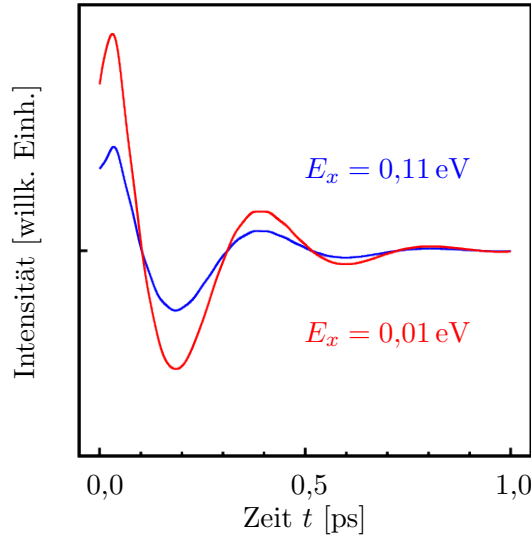


Abbildung 6.8: Unter der Annahme der kohärenten Anregung einer weiteren, unbekannt Mode der Energie ΔE_x innerhalb der spektralen Breite des anregenden Laserpulses kann mithilfe der Deformationsmode $\Delta E_q = 0,10$ eV das periodische Verhalten des spektroskopischen Signals (siehe Abbildung 6.1) reproduziert werden. Dieses *Quantum Beating* stellt sich jedoch sowohl für eine Mode der Energie $\Delta E_x = 0,11$ eV (blau) als auch für eine der Energie $\Delta E_x = 0,01$ eV (rot) ein.

Neben dem reinen Zerfall des angeregten Zustands weisen die Ergebnisse der transienten Absorptionsspektroskopie, Abbildung 6.1, noch eine periodische Substruktur auf, deren Oszillationsperiode von $T_{\text{QB}} = 381$ fs nicht der Wellenpaketdynamik im hier beobachteten angeregten Zustand entspricht. Dessen Oszillation liegt mit $T_q = 41,3$ fs unter dem zeitlichen Auflösungsvermögen des Experiments. Die periodischen Strukturen legen viel mehr die Vermutung nahe, dass es sich bei der Oszillation im spektralen Signal um *Quantum Beats* (siehe Abschnitt 4.3.4) handelt. Diese lägen vor, wenn durch das elektrische Feld des Laserpulses zusätzlich zur betrachteten Mode mindestens eine weitere Vibration kohärent angeregt wird. Da hier ein Differenzspektrum betrachtet wird, können wir auf die konstanten Terme in Gleichung (4.101) verzichten und schreiben für die Oszillation $S_{\text{QB}}(t)$ der Differenz der optischen Dichten ΔOD :

$$S_{\text{QB}}(t) = 2 \cos [\Delta E_x t / \hbar] + 2 \cos [\Delta E_q t / \hbar] + \cos [(\Delta E_x + \Delta E_q) t / \hbar] + \cos [|\Delta E_x - \Delta E_q| t / \hbar], \quad (6.31)$$

wobei $\Delta E_q = 0,10$ eV der Energie einer Vibrationsanregung im elektronisch angeregten Zustand $V_2^{\text{d}}(q)$ entspricht und ΔE_x den Abstand der Vibrationslevel in der unbekannt Mode meint.

Dem zeitlichen Auflösungsvermögen des Experiments wird durch eine Faltung der periodischen Funktion mit Gaußkurven einer Breite (FWHM) von 50 fs Rechnung getragen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Experiment wird zudem ein exponentieller Abfall mit einer Zerfallskonstante von $\gamma = 190$ fs anmultipliziert, vergleiche Gleichung (4.90). Damit lässt Gleichung (6.31) zwei Lösungen zu, die den zeitlichen Verlauf des Signals reproduzieren: eine hochfrequente mit $\Delta E_x = 0,11$ eV sowie eine niederfrequente mit $\Delta E_x = 0,01$ eV. Beide Vibrationsenergien liefern einen nahezu identischen Verlauf der zeitabhängigen Signalfunktion, wie in Abbildung 6.8 zu sehen ist. Die Amplitudenunterschiede sind willkürlich und dienen der besseren Unterscheidung in der Abbildung. Beide Modenenergien liegen innerhalb der spektralen Breite des anregenden Laserpulses von 0,12 eV, sodass auch dieses zeitliche Verhalten mit dem präsentierten Modell vereinbar ist.

6.2 Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA)

6.2.1 Vorarbeit: Elektronische Struktur im PTCDA-Kristall

Nachdem in den bisherigen Betrachtungen Dimereinheiten als Subsysteme in Aggregaten behandelt wurden, steht in den folgenden Abschnitten die photoinduzierte Dynamik in kristallinen organischen Halbleitern im Vordergrund. Die Vorgehensweise erfolgt jedoch zu großen Teilen analog. Das System wird erneut durch einen quantenmechanischen Dimeransatz beschrieben. Die hier betrachteten Freiheitsgrade des Systems sind die Verschiebungen der beiden PTCDA-Monomereinheiten von der Grundzustandsstruktur³² gegeneinander entlang der Longitudinal- (R_L) und Transversalachse (R_T), wie in Abbildung 6.9 illustriert. Für verschiedene Kombinationen von R_L und R_T wurden von V. Settels durch Lösen der stationären elektronischen Schrödingergleichung durch quantenchemische *Ab-initio*-Methoden die Potentialflächen des Grundzustands und der angeregten Zustände bestimmt³³.

Eine Analyse des elektronischen Charakters der Flächen nach Liu *et al.*[157, 186], bei der eine Projektion der vier ersten angeregten Zustände in die *lokalisierten* Zustände des Molekülorbitalbilds (Abbildung 6.2) vorgenommen wird, zeigt, dass für die Geometrien, in denen sich die unten beschriebene Dynamik abspielt, die relevanten Zustände vornehmlich neutralen (*Frenkel*-)Charakter besitzen[148]. Vergleichbar der Situation im PBI (Abschnitt 6.1.1) weisen die beiden Zustände sehr unterschiedliche Oszillatorstärken auf, sodass der in der Grundzustandsgeometrie energetisch niedrigere Zustand als *dunkel* und der energetisch höhere als *hell* bezeichnet werden kann.

Die Zustände mit überwiegendem *Charge-Transfer*-Anteil sind energetisch klar von diesen beiden Frenkel-Zuständen getrennt, sodass sie nicht mit ihnen in Wechselwirkung treten, und können in der folgenden Diskussion, da sie auch nicht durch Photoanregung bevölkert werden[163], außer Acht gelassen werden³⁴. Wir konzentrieren uns daher im Folgenden auf

³²Die Grundzustandsgeometrien der Monomere wurden mit dem Ansatz der dispersionskorrigierten Dichtefunktionaltheorie DFT-D2[165–169] und dem BLYP-Funktional[170–172] in Kombination mit der TZV- und TZVP-Basis[173–175] mit Hilfsbasen[176] ermittelt. Vergleiche Abschnitt 6.1.2.

³³Wie in Abschnitt 6.1.2 wurde auch hier ein Algorithmus basierend auf der *Møller-Plesset*-Methode verwendet, der auf das *Spin-Component-Scaling* und die *Resolution-of-Identity*-Näherung zurückgreift: RI-SCS-MP2[177–179]. Als Basissatz wurde SVP[180] mit Hilfsbasis[181] verwendet. Die Berechnung angeregter Zustände erfolgte mit der genäherten *Coupled-Cluster*-Methode mit *Resolution-of-Identity*-Näherung und *Spin-Component-Scaling*: RI-SCS-CC2[179, 182]. Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mithilfe des *Turbomole*-Programmpakets[164] durchgeführt. Für weitere Details siehe Settels[148].

³⁴Die Vernachlässigung dieser beiden adiabatischen Potentialflächen impliziert nicht die des Einflusses der *reinen Charge-Transfer*-Zustände des diabatischen Bildes. Tatsächlich variiert das Verhältnis aus

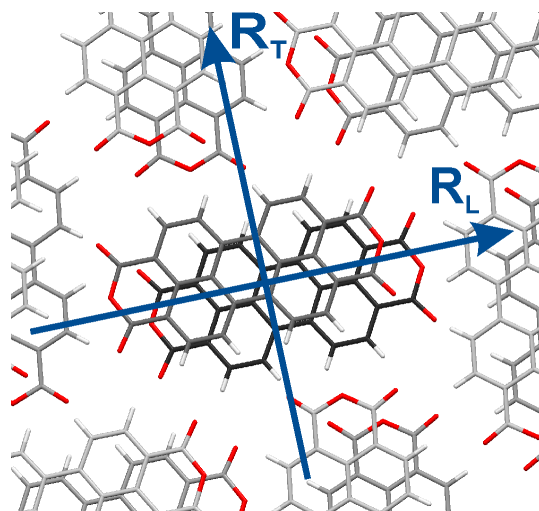


Abbildung 6.9: Anordnung des PTCDA-Dimers in seiner Kristallumgebung. Die quantenchemischen und -dynamischen Analysen werden unter Variation der Longitudinalverschiebung R_L und der Transversalverschiebung R_T der beiden Monomereinheiten gegeneinander durchgeführt. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von V. Settels.

den elektronischen Grundzustand sowie die beiden ersten angeregten Zustände vornehmlich neutralen Charakters.

Der kristallinen Umgebung wird durch zwei Modifikationen der drei Potentialflächen Rechnung getragen: Zunächst gilt es zu berücksichtigen, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung angeregter Zustände, die unter anderem für den Förster-Transfer von großer Bedeutung ist, mit R^{-3} abnimmt[136], wobei R für den Abstand zweier Moleküle steht. Das hat zur Folge, dass auch fernere Nachbarmoleküle entlang des π -Stacks zur Davydov-Aufspaltung[150, 154] der beiden neutralen Dimerzustände beitragen können[196]. Weitere benachbarte Moleküle jenseits des π -Stacks werden für diesen Effekt vernachlässigt.

Wird die Davydov-Aufspaltung des Dimersystems – bestimmt aus der Differenz der Anregungsenergien des isolierten Dimers $\Delta E_{\text{Dimer}}^i$ ($i = 1, 2$) und des Monomers $\Delta E_{\text{Monomer}}$ – als Grundlage für die Wechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn genommen, kann die Abstandsabhängigkeit des Einflusses weiterer H-Aggregatmoleküle auf die elektronischen Energieeigenwerte der beiden angeregten Dimerzustände durch die sogenannte

neutralem Charakter und CT -Anteil des hellen Zustands entlang des Pfades vom Franck-Condon-Punkt zur konischen Durchschneidung.

Eine quantenchemische Analyse der Auswirkung einer geometrischen Verzerrung zur Stabilisierung der CT -Zustände, wie sie im vorigen Abschnitt am PBI durchgeführt wurde, steht zum jetzigen Zeitpunkt noch aus.

Apéry-Konstante $\zeta(3)$ – der Riemannsches ζ -Funktion an der Stelle 3 – näherungsweise erfasst werden. Die Anregungsenergien ΔE_{ex}^i der beiden Zustände ergeben sich mit dieser Näherung wie folgt:

$$\Delta E_{\text{ex}}^i \approx 2 \cdot \zeta(3) \cdot (\Delta E_{\text{Dimer}}^i - \Delta E_{\text{Monomer}}) + \Delta E_{\text{Monomer}}, \quad (6.32)$$

wobei

$$\zeta(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\alpha}, \quad \implies \quad \zeta(3) \approx 1,202 \quad (6.33)$$

Die Davydov-Aufspaltung wird demnach um einen Faktor von etwa 2,4 vergrößert. Zusammen mit der Grundzustandsenergie führt der Ausdruck der Anregungsenergien $\Delta E_{\text{ex}}^{1,2}$ auf die Potentialfläche des jeweiligen angeregten Zustands. Bei dieser Näherung ist jedoch zu beachten, dass die quantenchemisch bestimmte zugrundeliegende Energiedifferenz zwischen Dimer- und Monomerenergie auch geringe Beiträge aus dem Überlapp der Monomerwellenfunktionen nach Dexter[137] enthält. Diese Wechselwirkung fällt mit $\exp\{-R\}$ deutlich schneller ab als die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. In der Apéry-Konstante werden diese Anteile – und damit die Aufspaltung – demnach überschätzt.

Die zweite Modifikation der Potentialflächen wird durch die *sterische Hinderung* der Kristallumgebung, welche die freie Bewegung der beiden Monomereinheiten stark einschränkt, verursacht. Ihr Einfluss auf die elektronischen Energieeigenwerte des Grundzustands wurde von M. Tafipolski durch einen klassischen *MM*-Ansatz (für *Molekulare Mechanik*) ermittelt[140]³⁵. Dazu wird der Kristall durch ein polarisiertes Kraftfeld beschrieben, das die Atompositionen von 250 Monomereinheiten berücksichtigt. Für eine vorgegebene, eingefrorene Dimergeometrie (R_L, R_T) wird die umgebende Kristallstruktur in die energetisch günstigste Konfiguration relaxiert und dessen Grundzustandsenergie $E_{\text{MM,Kristall}}$ bestimmt[197]. Nach Korrektur mit der klassischen Grundzustandsenergie des reinen Dimers $E_{\text{MM,Dimer}}$ lässt sich mit den quantenmechanischen Ergebnissen (siehe oben) $E_{\text{QM,Dimer}}$ die Gesamtenergie E_{gr} des elektronischen Grundzustands des Dimersystems in relaxierter Kristallumgebung angeben:

$$E_{\text{gr}} = E_{\text{QM,Dimer}} + E_{\text{MM,Kristall}} - E_{\text{MM,Dimer}} \quad (6.34)$$

³⁵Dazu werden unter Verwendung des Programmpakets *Tinker*[197] polarisierbare *AMOEBA*-Kraftfelder (*Atomic multipole optimized energetics for biomolecular applications*[198, 199]) mit angepasster Parametrisierung verwendet, siehe Referenz [140]. Die elektrostatische Wechselwirkung wird dabei durch Multipolentwicklung an jeder Atomposition bis zur Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung mit dem *GDMA*-Programmpaket (*Distributed Multipole Analysis of Gaussian wavefunctions*[200, 201]) bestimmt.

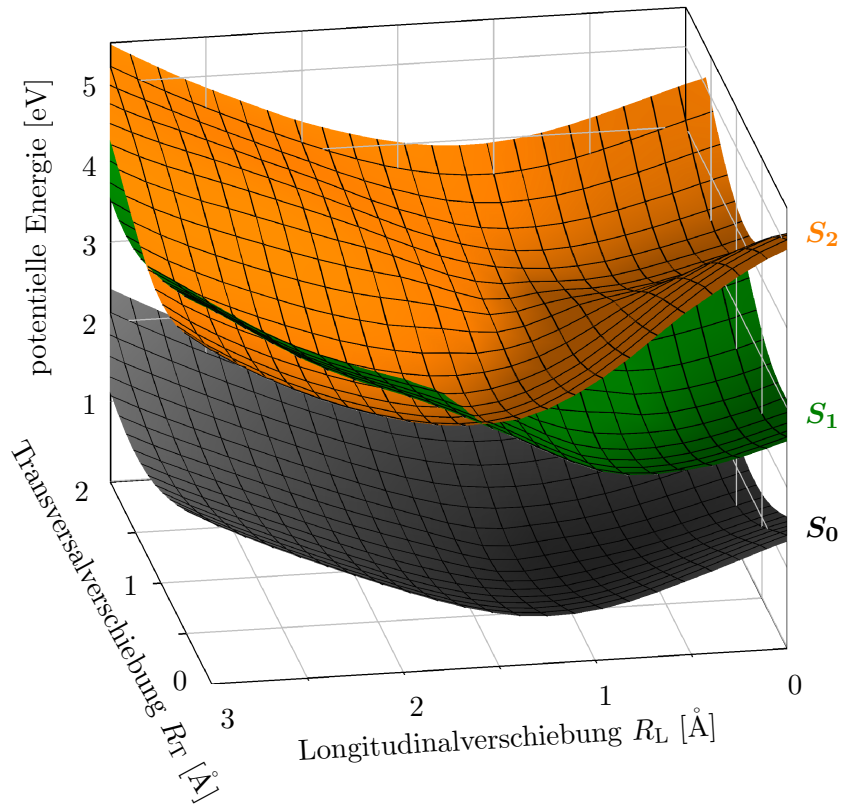


Abbildung 6.10: Potentialflächen (PES) des Grundzustands S_0 (grau) und der ersten beiden angeregten Frenkel-Zustände S_1 (grün) und S_2 (orange) des PTCDA-Dimers unter Berücksichtigung der Kristallumgebung in Abhängigkeit der Longitudinalverschiebung R_L und der Transversalverschiebung R_T . Der Nullpunkt der Energieskala liegt im Minimum von S_0 . Hier ist die Startwellenfunktion lokalisiert, wobei durch Photoanregung überwiegend der helle Zustand (mit PES S_2) populiert wird. Von der Franck-Condon-Region aus propagiert das Wellenpaket zur konischen Durchschneidung, wo durch den elektronischen Übergang ein *Self-Trapping*-Prozess initiiert wird. Daten und Abbildung mit freundlicher Genehmigung von V. Settels.

Die aus diesem Ansatz erhaltenen Potentialflächen für den Grundzustand $S_0(R_L, R_T)$ und die beiden neutralen angeregten Zustände $S_1(R_L, R_T)$ (dunkel) und $S_2(R_L, R_T)$ (hell) sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Der Nullpunkt der Skala der potentiellen Energie liegt im Minimum des Grundzustands (dem *Franck-Condon-Punkt* bei $R_L = 1,19 \text{ \AA}$ und $R_T = 1,05 \text{ \AA}$).

Von dieser Geometrie aus führt ein Potentialgefälle in die Richtung einer konischen Durchschneidung, die ein Wellenpaket ohne Überwindung einer Potentialbarriere erreichen kann. Da der Übergang an konischen Durchschneidungen sehr schnell vonstatten geht [70, 78], kann das Wellenpaket bei Erreichen dieser Region sehr effizient in den dunklen, energetisch niedrigeren Zustand (mit dem Potential S_1) übergehen, was einen weiteren Exzitonen-Energie-Transfer verhindert.

Um die Lebensdauer des Exzitons im hellen Zustand zu bestimmen, wird mithilfe des Grundzustandspotentials $S_0(R_L, R_T)$ eine Startwellenfunktion bestimmt und eine quantendynamische Wellenpaketpropagation auf der Potentialfläche $S_2(R_L, R_T)$ des hellen – und daher bei Photoanregung vornehmlich populierten – Zustands durchgeführt. Dazu ist es, analog zu Abschnitt 6.1.4, nötig, den Operator der kinetischen Energie zu bestimmen. Dissipative Effekte werden dabei nur indirekt durch den Einfluss der bei jeder Geometrie *relaxierten* Kristallstruktur auf die Trägheit des Systems im Operator der kinetischen Energie berücksichtigt. Diese Annahme gilt für den Grenzfall ausreichend schnell relaxierender Systeme. Die eigentliche Wellenpaketpropagation wird mit obigem Potential und dem im folgenden Abschnitt bestimmten Operator der kinetischen Energie ohne dissipative Terme durchgeführt und kann daher als *quasikohärent* bezeichnet werden.

6.2.2 Bestimmung des Operators der kinetischen Energie

Die Berechnung der effektiven Masse m_{eff} dieses Systems basiert auf demselben Verfahren wie in Abschnitt 6.1.4 beschrieben. Dazu wird die Position \vec{R}_α jedes Atoms α in massenskalierten Koordinaten unter Verwendung atomarer Einheiten [124] im \mathbb{R}^3 beschrieben. Die Trägheit für eine bestimmte Bewegung ergibt sich nach wie vor durch die Betrachtung der Differenz zweier Grenzgeometrien (vergleiche Gleichung (6.25)). Die Geometrien können – anders als im Falle der Reaktionskoordinate q des PBI-Dimers – nicht als lineare Interbeziehungsweise Extrapolation entlang einer festgelegten Richtung für jeden Atomkern betrachtet werden, da zu jeder verwendeten Dimergeometrie (R_L, R_T) die Atome des Kristalls in den Zustand niedrigster Energie relaxiert wurden, wie im vorigen Abschnitt erläutert.

Wird nun im PTCDA-Dimer eine lineare Verschiebung entlang R_L beziehungsweise R_T vorgenommen, reagiert das Kristallsystem darauf mit im Allgemeinen nicht-linearen Atombewegungen. Dadurch wird der metrische Tensor g der Bewegung, sowie die zugehörigen Minoren g^{jk} und g_{jk} , ortsabhängig und kommutieren nicht länger mit den Ableitungsoperatoren (siehe Gleichung (4.35)). Das hätte zur Folge, dass die Dynamik nicht mehr mit den gewohnten Ansätzen (Split-Operator-Methode mit Fouriertransformation) durchführbar ist. Um dennoch an dem bisherigen Propagationsschema festhalten zu können, gehen wir folgendermaßen vor:

Während die Verschiebung in eine der beiden Richtungen (wir wählen zunächst R_L) konstant gehalten wird, wird für zwei benachbarte berechnete Geometrien der anderen Verschiebungsachse, $\{\tilde{R}_\alpha^{j_T}\}$ und $\{\tilde{R}_\alpha^{j_T+1}\}$, die effektive Masse nach dem linearen Ansatz in Gleichung (6.25) berechnet:

$$m_{\text{eff},j_T}^T = \sum_{\alpha} \sum_{i=x,y,z} \left(\tilde{R}_{\alpha,i}^{j_T+1} - \tilde{R}_{\alpha,i}^{j_T} \right)^2 \quad (6.35)$$

Bei festgehaltener Longitudinalverschiebung erhält man durch diesen Ansatz für jeden Schritt entlang der Transversalverschiebung eine individuelle Masse, die der Trägheit des Systems für die (lineare) Dimerverschiebung und der (für einen einzelnen Schritt ebenfalls linear angenommenen) Kristallrelaxation entspricht. Die korrespondierende Reaktionskoordinate q_{T,j_T} ändert sich mit jeder betrachtete Geometriedifferenz (j_T bis $j_T + 1$) um 1 (entsprechend einer Verschiebung von 1 Å der beiden Monomere gegeneinander).

Auf diese Weise werden nun Massenberechnungen für alle benachbarten Geometrien bei jedem berechneten Wert von R_L durchgeführt³⁶. Dadurch ergibt sich in R_T -Richtung ein äquidistantes Grid der Koordinate q_T mit ortsabhängigen Massen m_{eff,j_T}^T .

Analog wird für festgehaltene Transversalverschiebung R_T ein Longitudinalgrid mit den ortsabhängigen Massen m_{eff,j_L}^L konstruiert, wobei dieselben Geometrien wie für die Transversalverschiebung verwendet werden; lediglich die Zählweise für benachbarte Geometrien (j_L und $j_L + 1$) wird der veränderten Bewegung angepasst, siehe Abbildung 6.11. So wird ein zweidimensionales Grid definiert, das entlang der jeweiligen Reaktionskoordinaten äquidistant ist, jedoch für jeden Schritt variierende Massen aufweist. Eine erneute Transformation zu massenskalierten Koordinaten, die durch anschließende kubische Interpolation (*Splining*) wieder in ein äquidistantes Grid überführt werden können, – wie bei eindimensionalen

³⁶Zur besseren Übersicht definieren wir den Index j_T dabei fortlaufend über alle berechneten Geometrien (für verschiedene festgehaltene R_L) und beachten, dass nur direkt benachbarte Geometrien zur Differenzbildung herangezogen werden.

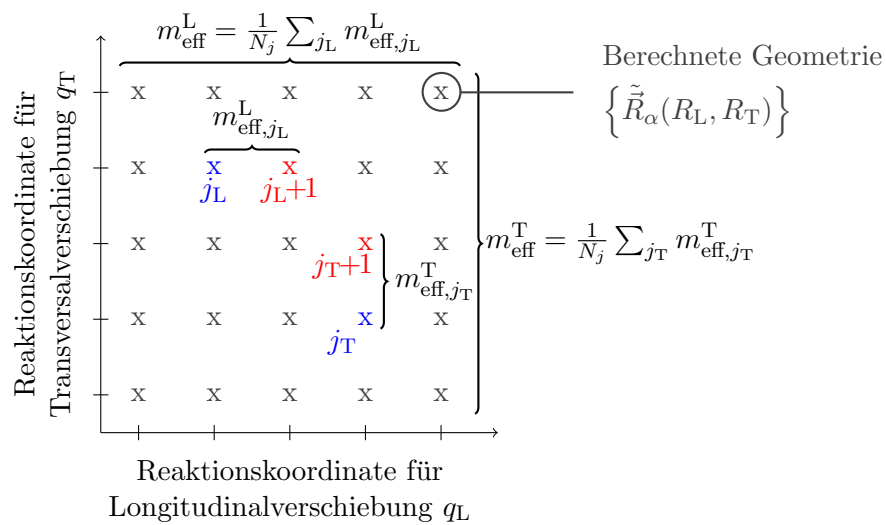


Abbildung 6.11: Schema zur Massenberechnung im PTCDA-Kristall. Zu jeder betrachteten Geometrie (x) liegt ein Satz massenskalierter Koordinaten für alle α Atome, $\{\tilde{R}_\alpha\}$, vor. Aus benachbarten Geometrien, die sich in der Reaktionskoordinate $q_{L,T}$ gerade um 1 (entsprechend einer relativen Monomerverschiebung von 1 \AA) unterscheiden, werden für Longitudinalverschiebung (Index L) und Transversalverschiebung (Index T) jeweils effektive Massen berechnet: $m_{\text{eff},j_{L,T}}^{L,T}$. Die derart bestimmten Massen variieren in der jeweiligen Richtung nur schwach, sodass sich die Dynamiksimulation mit den beiden Mittelwerten – gemittelt über alle N_j Geometriepaarungen – durchführen lässt.

Systemen leicht möglich – ist in zwei Dimensionen aufgrund in der Regel unvereinbarer Abstandsangaben benachbarter Geometrien nicht ohne Weiteres durchführbar. Es zeigt sich jedoch, dass sich die berechneten Massen entlang der jeweiligen Richtungen nur schwach ändern (die Variation liegt unter 10 %), sodass wir im Folgenden auf dem gesamten Grid konstante Massen $m_{\text{eff}}^{\text{T}}$ und $m_{\text{eff}}^{\text{L}}$ annehmen. Die berechneten Größen (hier mit Standardabweichung angegeben) in inversen atomaren Einheiten[124] der Energie betragen:

$$m_{\text{eff}}^{\text{L}} = (1,59 \pm 0,14) \cdot 10^6 \quad \text{und} \quad m_{\text{eff}}^{\text{T}} = (1,80 \pm 0,12) \cdot 10^6 \quad (6.36)$$

Da die zugrundeliegenden Schrittweiten für R_{L} und R_{T} gleich sind, ist zu erwarten, dass die effektiven Massen in q_{L} - und q_{T} -Richtung für das reine PTCDA-Dimersystem ebenfalls gleich sind. Dass die hier bestimmten Trägheiten unterschiedlich ausfallen, spiegelt den Einfluss der Kristallumgebung wider: Da die Monomere in Longitudinalrichtung ausgedehnt sind, *verdrängen* sie bei einer Transversalverschiebung fester Schrittweite mehr Atome in der Kristallumgebung als bei einer Longitudinalverschiebung.

Es gilt außerdem zu beachten, dass die Bewegungsrichtungen der Atome der Kristallumgebung für Verschiebungen entlang q_{T} und q_{L} nicht senkrecht aufeinander stehen, da sie teilweise entlang beider Reaktionskoordinaten dieselben Richtungen einschlagen. Streng genommen ist es daher nicht möglich, die beiden Freiheitsgrade q_{T} und q_{L} voneinander zu separieren. Wir erachten diesen Effekt jedoch als äußerst gering und verwenden die beiden Koordinaten in der Dynamik-Simulation als zwei zueinander orthogonale Raumrichtungen. Dadurch wird für Bewegungen, die diagonal in der zweidimensionalen Ebene verlaufen, die Trägheit – und damit die bestimmten Zeitskalen – leicht überschätzt.

Auf der anderen Seite führt der umgebende Kristall entlang jedem Pfad in der zweidimensionalen Ebene aufgrund der relaxierten Kristallstrukturen eine Bewegung auf dem Pfad minimaler Energie[194] aus. Diese Näherung ist sehr gut für stark dissipative Systeme, die auf sehr schnellen Zeitskalen relaxieren, wovon wir im Falle der vorliegenden ultraschnellen Femtosekundendynamik nicht ausgehen können[195]. Wird die nicht-lineare Bewegung der Kristallatome zur effektiven Masse zugerechnet, trägt sie trotz zugrundeliegender dissipativer Struktur zur dissipationsfreien, *quasikohärenten* Wellenpaketdynamik auf den optimierten Dimerpotentialflächen bei. Es ist daher davon auszugehen, dass im Kristall stattfindende retardierende Prozesse hier außer Acht gelassen werden, wodurch die Massen $m_{\text{eff}}^{\text{T}}$ und $m_{\text{eff}}^{\text{L}}$ wiederum unterschätzt werden, was dem zuvor beschriebenen Effekt entgegen wirkt.

Mit diesen Überlegungen lassen sich die Operatoren der kinetischen Energie in die unabhängigen Raumrichtungen q_T und q_L wie gewohnt definieren. Es gilt:

$$\hat{T} = \hat{T}_T + \hat{T}_L$$

mit

$$\hat{T}_T = -\frac{1}{2m_{\text{eff}}^T} \frac{\partial^2}{\partial q_T^2} \quad \text{und} \quad \hat{T}_L = -\frac{1}{2m_{\text{eff}}^L} \frac{\partial^2}{\partial q_L^2} \quad (6.37)$$

Da zur Bestimmung der Massen Schrittweiten in R_L und R_T von 1 \AA verwendet werden, kann die dimensionslose Größe q_L beziehungsweise q_T unmittelbar mit der jeweiligen Verschiebung der Dimereinheiten (mit relaxierter Kristallumgebung) in \AA ström assoziiert werden.

6.2.3 Ergebnisse

Die Simulation wird auf einem $(q_L \times q_T)$ -Grid der Größe 2048×2048 in den Grenzen $q_L, q_T \in [-2 : 5]$ mithilfe der Split-Operator-Methode durchgeführt. Dabei entspricht eine Distanz von $\Delta q = 1$ einer Monomerverschiebung von 1 \AA in R_L - oder R_T -Richtung. Die verwendeten Kurzzeitpropagatoren besitzen eine Schrittweite von $0,1 \text{ fs}$.

Die Grundzustandswellenfunktion wird mittels Imaginärer Zeitpropagation bestimmt und anschließend von der Franck-Condon-Region ($R_L = 1,19 \text{ \AA}$, $R_T = 1,05 \text{ \AA}$) beginnend in der Potentialhyperfläche S_2 des hellen Zustands propagiert. Aufgrund der hohen beteiligten Massen ist das Wellenpaket mit einer Breite (FWHM) von etwa $0,04 \text{ \AA}$ sehr scharf lokalisiert. Die Wellenpaketpropagation ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Das Wellenpaket wird dem Potentialgefälle entsprechend beschleunigt und bewegt sich in Richtung der konischen Durchschneidung. Die ersten Anteile erreichen die konische Durchschneidung bei etwa 400 fs . Nach ungefähr 580 fs hat das Wellenpaket die Durchschneidung nahezu vollständig durchlaufen.

Die Kopplungen, die zum Populationstransfer an konischen Durchschneidungen führen, sind komplexer Natur und erfordern weitere Kenntnisse über zusätzliche Vibrationsmoden bei den Geometrien energetischer Entartung[78, 202, 203], die in diesem Ansatz nicht vorliegen. Aufgrund des in der Regel enorm schnell erfolgenden Übergangs[70, 78], gehen wir davon aus, dass der Trappingprozess bereits beim erstmaligen Überqueren der Wellenfunktion, also bei etwa 500 fs , vollständig erfolgt. Bis zu diesem Zeitpunkt kann die Exzitonwanderung, die vornehmlich via Förstertransfer abläuft[138], auftreten.

Das lässt erwarten, dass die Lebensdauer des Exzitons im α -PTCDA deutlich unter der des kristallinen Diindenoperylen (DIP) liegt, bei dem die Region der konischen Durch-

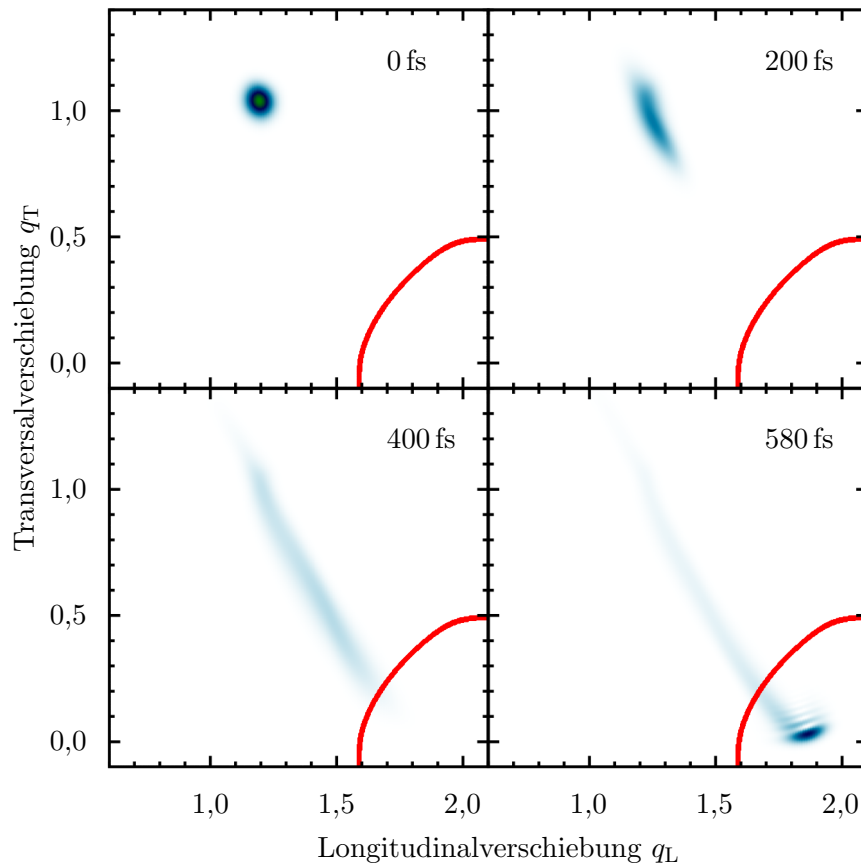


Abbildung 6.12: Wellenpaketdynamik im α -PTCDA. Nach Photoanregung propagiert das Wellenpaket im hellen Zustand auf der Potentialfläche $S_2(R_L, R_T)$ (vergleiche Abbildung 6.10). Das anfänglich in der Franck-Condon-Region lokalisierte Wellenpaket (blau) wird dabei in Richtung einer konischen Durchschneidung (rot) beschleunigt, die es nach etwa 580 fs erstmals passiert hat.

schneidung durch energetisch hohe Barrieren von der Franck-Condon-Region getrennt ist³⁷. Diese Erwartung findet ihre Bestätigung in experimentellen Messungen der Exzitonendiffusionslängen L_D von α -PTCDA ($L_D = 22$ nm[138]) und DIP ($L_D = 100$ nm[204]).

Während die Exzitonwanderung im PTCDA-Kristall stark beschränkt ist, erreicht sie für DIP Werte in der Größenordnung der Kristallausdehnung. Quantenchemische Analysen zeigen, dass ohne den Einfluss der Kristallumgebung – also an Grenzflächen des Kristalls – die Barrieren abnehmen, wodurch unserem Ansatz gemäß *Self-Trapping* effizient wird[140]. Wie eingangs bereits erwähnt, müsste daher im Zuge der Effizienzsteigerung PTCDA-basierter optoelektronischer Bauteile die Kristallgeometrie derart angepasst werden, dass entweder die Region der konischen Durchschneidung aufgrund von Barrieren nicht zugänglich ist oder dass die Potentialflächen der beiden Frenkel-Zustände S_1 und S_2 energetisch stärker voneinander getrennt werden. Letzteres kann beispielsweise durch Vergrößerung des Abstandes der beiden Monomereinheiten realisiert werden: überschreitet er den Wert von $3,7$ Å[148], tritt keine konische Durchschneidung mehr zwischen den beiden Zuständen auf, wodurch die Lebensdauer des Exzitons drastisch erhöht werden sollte. Aufgrund der Abstandsabhängigkeit der Dipolwechselwirkung wäre jedoch im Gegenzug der Exzitonenergie-Transfer weniger effizient.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass die hier präsentierte Dynamik gänzlich auf Temperatureinflüsse verzichtet. Unterliegt die Ausgangsgeometrie des Grundzustands bei Photoanregung des sehr scharfen Wellenpakets beispielsweise einer Deformation durch thermische Einflüsse, kann sich entsprechend die Übergangsregion verschieben beziehungsweise ausdehnen. Da die Franck-Condon-Region in der Nähe eines Sattelpunktes von S_2 liegt, ist es schon für leichte Verzerrungen ($\delta R_{L,T} \approx 0,1$ Å) möglich, Anteile der Wellenfunktion auf der anderen Seite des Potentialwalls (siehe Abbildung 6.10) zu erzeugen. In diesem Fall werden sich diese Anteile des Wellenpakets von der konischen Durchschneidung entfernen und sich vorerst zu einem lokalen Minimum von S_2 bewegen, wodurch sie weiterhin am Förstertransfer teilnehmen können.

³⁷Zur Diskussion des Einflusses der Kristallgeometrie auf diese Barriere siehe Settels[148] und Referenz [140].

7 Zusammenfassung

Unter dem Gesichtspunkt kohärenter Wellenpaketdynamik wurden in dieser Arbeit zwei Themenfelder untersucht: Zum einen die Auswirkungen von Kernfreiheitsgraden auf die zweidimensionale vibronische Spektroskopie (2D-Spektroskopie) und zum anderen photoinduzierte Energieverlustmechanismen in organischen Halbleitern. Während im ersten Abschnitt prinzipielle Einflüsse auf 2D-Spektren auf Grundlage sehr einfacher Beispielsysteme abstrakt diskutiert werden, stehen im zweiten Abschnitt Verfahren im Vordergrund, die auf organische Moleküle angewandt werden, um experimentelle Beobachtungen zu erklären und um daraus Anforderungen an ein verbessertes Moleküldesign zum effizienteren Energietransport in optoelektronischen Bauteilen ableiten zu können.

Im ersten Part erfolgt die Simulation der 2D-Spektren durch die nicht-lineare Wechselwirkung einer Probe mit drei Laserpulsen. Sie induzieren elektronische Übergänge, die zu elektromagnetischen Emissionen des Systems in unterschiedliche Raumrichtungen führen. Die Analyse des Signals in eine bestimmte Richtung erlaubt in den hier behandelten Fällen die Rückführung der komplexwertigen Spektralfunktion auf einen einzelnen störungstheoretischen Beitrag der zeitabhängigen Polarisationsfunktion. In einem wellenfunktionsbasierten Ansatz wird dieser Beitrag numerisch bestimmt, um die spektralen Charakteristika anschaulich durch die zugrundeliegende Wellenpaketdynamik zu erklären. Verschiedene Pulsanordnungen (α , β und γ), die sich bezüglich Eigenschaften und Zeitverzögerung der Pulse voneinander unterscheiden, führen zu 2D-Spektren, deren beiden Energieachsen E_τ und E_ν unterschiedliche Informationen über das betrachtete System zugänglich machen. In der vorliegenden Arbeit wurde dies am numerischen Beispiel des Natriumdimers mit zwei berücksichtigten elektronischen Zuständen gezeigt. Der Hauptunterschied der drei Konfigurationen liegt in der Bedeutung der E_τ -Achse: In einer Konfiguration (α) weist das Spektrum bei Energiedifferenzen zwischen den Vibrationsniveaus des elektronisch angeregten Zustands und denen des elektronischen Grundzustandes Peaks auf, während diese in den anderen beiden Konfigurationen bei Differenzen zwischen den Vibrationsniveaus eines elektronischen Zustands (β : Grundzustand, γ : angeregter Zustand) auftreten. Die Spektren unterscheiden sich zudem bezüglich der Entartung der *Peaks*, die

sich – im Gegensatz zu linearen Spektren – sowohl verstärkend, als auch abschwächend auf die Intensität auswirken kann.

Im Fall der β -Konfiguration gewährt die Lage der Intensitätsverteilung im 2D-Spektrum bereits grobe Informationen über den Aufenthaltsort des Wellenpakets zu bestimmten Zeitpunkten. Ein deutlich präziseres Bild der Wellenpaketdynamik zeichnen die Phasenverhältnisse benachbarter Peaks im komplexwertigen 2D-Spektrum: Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Form einzelner Peaks im Real- und Imaginärteil des Spektrums in Abhängigkeit der Verzögerungszeit der Pulse periodisch variiert, was hier als *Phase des Peaks* bezeichnet wird. Dieses Zeitverhalten steht in unmittelbarem Zusammenhang zu den Quantenphasen, die sich die Vibrationszustandskoeffizienten eines Wellenpakets in Spektraldarstellung im Zuge kohärenter Zeitentwicklung aneignen. Die relativen Phasen benachbarter Peaks spiegeln damit eindeutig die Dynamik eines Wellenpakets wider und erlauben so eine rein harmonische Bewegung, die näherungsweise für kurze Zeiträume nach einer Photoanregung vorliegt, von Anharmonizitätseffekten abzugrenzen. Dies wurde am Beispiel des Natriumdimers anhand eindeutiger Signaturen von (*fractional revivals*) sowohl im angeregten Zustand (sichtbar im Spektrum der α -Konfiguration) als auch im Grundzustand (β -Konfiguration) gezeigt.

In einem weiteren Abschnitt wurde ein Modellsystem, angelehnt an zweiatomige Interhalogenverbindungen, betrachtet, das zwei einfach angeregte Zustände besitzt, von denen einer bindenden Charakter – vergleichbar der Situation im Natriumdimer – besitzt und der andere dissoziativen. Beide Zustände weisen charakteristische Signaturen im 2D-Spektrum auf. Aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauer hängt damit das erhaltene Spektrum deutlich von den betrachteten Zeiträumen ab. Bei geeigneter Wahl der Pulsparameter treten Mischterme in Erscheinung, die sowohl Übergänge vom Grundzustand zum gebundenen, als auch zum dissoziativen Zustand beinhalten. Diese Interferenzbeiträge zeigen Substrukturen, die weder charakteristisch für gebundene, noch für dissoziative Zustände sind und unter Umständen das Gesamtspektrum maßgeblich bestimmen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die betrachteten Kernfreiheitsgrade große Auswirkungen auf Form und Lage des Signals in einem komplexwertigen 2D-Spektrum haben. Bei hinreichender energetischer Auflösung lassen sich damit im Umkehrschluss – neben energetischen Informationen – aus dem zeitaufgelösten Verhalten der Quantenphasen detaillierte Kenntnisse über die zugrundeliegende Wellenpaketdynamik ableiten.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wurde ein theoretischer Ansatz präsentiert, der es erlaubt, die Effizienz organischer Halbleiter zum Exzitonentransport zuverlässig abzuschätzen. Dabei gilt ein Material gerade dann als vielversprechender Kandidat für optoelektronische Bauteile, wenn seine intrinsischen Eigenschaften dazu führen, dass eine photoinduzierte

Anregung – das Exziton – für einen möglichst langen Zeitraum den anfänglich besetzten elektronischen Zustand beibehalten kann und die hier stattfindende Dynamik keinen *Self-Trapping*-Prozess zulässt, also weder zu einem deutlichen Energieverlust noch zu einer starken Geometrieverzerrung führt. In diesem Fall ist es dem System möglich, die Anregungsenergie effizient an Nachbarmoleküle zu transferieren.

Der Ansatz nutzt dazu aufwendige quantenchemische *Ab-initio*-Verfahren um ausgehend von einem Dimer-System die Potentialflächen und die elektronischen Eigenschaften (wie *Charge-Transfer*-Anteile und Oszillatorstärken) relevanter elektronischer Zustände zu ermitteln. Lassen diese Daten auf nicht-adiabatische Wechselwirkungen mit dem photoangeregten Zustand schließen, ist von unerwünschten Übergängen auszugehen. Um die Zeitskalen bestimmen zu können, auf denen ein derartiger Populationstransfer vonstatten geht, und sie mit denen des Exziton-Energie-Transports (EET) vergleichen zu können, werden quantendynamische Simulationen durchgeführt. Dieser Part des Ansatzes sowie seine Anwendung auf zwei perylenbasierte, repräsentative Systeme stellt den zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Die Ergebnisse sollen hier kurz skizziert werden:

- Für das 3,4,9,10-*Perylentetracarbonsäurediimid* (Perylenbisimid / PBI), das in Lösung selbstständig Aggregate ausbildet, wurde im Dimermodell eine photoinduzierte Deformationsmode mit einer linearen Reaktionskoordinate ausfindig gemacht, entlang derer ein *Charge-Transfer*-Zustand (*CT*) des Systems energetisch unter das Niveau des absorbierenden Frenkel-Zustands abgesenkt wird. Eine Diabatisierung der Zustände, die auf den Verlauf der *Charge-Transfer*-Anteile zurückgreift, zeigt zudem eine starke Kopplung des *CT*-Zustands an den zweiten, energetisch niedriger gelegenen Frenkel-Zustand, der in Vorarbeiten bereits als finaler Zustand des *Self-Trapping*-Prozesses identifiziert wurde.

Der Operator der kinetischen Energie lässt sich bestimmen, indem die atomaren Bewegungen entlang der Reaktionskoordinate der Deformationsmode in Form einer effektiven Masse berücksichtigt werden. Zusammen mit der diabatischen Potentialmatrix gelingt es, die Dynamik des Systems zu simulieren. Mit einem einfachen Dissipationsansatz können die experimentellen Daten aus der transienten Absorptionsspektroskopie sehr gut reproduziert werden. Dadurch kann der gesamte Verlauf, der zum *Self-Trapping* führt, erklärt werden: Das Wellenpaket oszilliert nach Photoanregung für etwa 200 fs im hellen Frenkel-Zustand, wobei Anteile durch eine vermiedene Kreuzung in einen *Charge-Transfer*-Zustand übergehen, der jedoch aufgrund seiner sehr starken und räumlich ausgedehnten Wechselwirkung mit dem energetisch niedrigeren, dunklen Frenkel-Zustand nahezu instantan irreversibel entvölkert wird.

Damit schließt unser Modell die Lücke der bisherigen Beschreibung, die ausgehend von Absorptions- und Emissionsspektren sowohl die Anregung, als auch den finalen *Trapping*-Zustand gut beschrieben, den verbindenden Mechanismus jedoch bisher nicht zufriedenstellend aufklären konnten. Darüber hinaus erlaubt der gezeichnete Ablauf den Rückschluss, dass ohne die Stabilisierung des *CT*-Zustands nicht mit einer derart schnellen Depopulation des hellen Frenkel-Zustands zu rechnen ist. Da die auftretenden atomaren Bewegungen zu klein sind, um sie durch sterische Hinderung effizient zu unterdrücken, sollte ein verbessertes Materialdesign darauf ausgerichtet sein, die *Charge-Transfer*-Zustände in der Grundzustandsgeometrie energetisch deutlicher von den Frenkel-Zuständen zu trennen.

- Im 3,4,9,10-*Perylentetracarbonsäuredianhydrid*-Kristall (α -PTCDA) führte die quantenchemische Analyse eines Dimersystems in einer durch klassische Kraftfelder beschriebenen Kristallumgebung für laterale zweidimensionale Verschiebungen der beiden Monomereinheiten gegeneinander zu sich kreuzenden Potentialflächen der beiden Frenkel-Zustände. Die hier auftretenden konischen Durchschneidungen erlauben einen noch effizienteren strahlungslosen Übergang als die vermiedenen Kreuzungen im vorigen Fall. *Charge-Transfer*-Zustände spielen in den relevanten Geometrien nur eine untergeordnete Rolle für die stattfindende Dynamik, die im Rahmen dieser Arbeit simuliert wurde. Die Propagation wird im Fall des α -PTCDA dissipationfrei auf der zweidimensionalen Potentialhyperfläche des hellen Frenkel-Zustands mit einem eigens bestimmten Operator der kinetischen Energie durchgeführt. In die Bestimmung der effizienten Masse dieser zweidimensionalen Bewegung findet die induzierte, nicht-lineare Relaxationsbewegung der Kristallumgebung Einzug, die für verschiedene Raumrichtungen unterschiedlich stark ausfällt.

Die Simulation liefert eine Zeitspanne von etwa 500 fs, die das Wellenpaket nach Photoanregung auf seinem Weg von der Franck-Condon-Region bis zur konischen Durchschneidung benötigt, wo es in den finalen *Self-Trapping*-Zustand übergeht. Während dieser begrenzten Dauer ist ein effizienter Exzitonen-Energie-Transport, der in der Regel auf ähnlichen Zeitskalen abläuft, möglich. Eine Effizienzsteigerung ließe sich demnach durch Variation der Kristallstruktur erzielen, indem entweder die beiden Frenkel-Zustände in den relevanten Geometrien energetisch klarer voneinander getrennt werden oder indem der Pfad von der Franck-Condon-Region zur konischen Durchschneidung durch Potentialbarrieren blockiert wird, wie im Falle der *Diindenoperylen*-Kristallstruktur (DIP) durch quantenchemische Methoden in weiterführenden Arbeiten des Arbeitskreises von Prof. Dr. B. Engels, Universität

Würzburg, gezeigt wurde. Ohne den Einfluss der spezifischen Kristallstruktur verschwinden diese Barrieren und ermöglichen wiederum ein effizientes *Self-Trapping*. Diese Interpretation steht im Einklang mit Messungen der Exzitonendifusionslängen in beiden Systemen, die für DIP-Kristalle deutlich höhere Werte liefern als für α -PTCDA, die zudem in der Größenordnung der typischen Einkristallgrößen liegen, was den Ergebnissen unseres Ansatzes entspricht.

Zusammenfassend wurde mit den vorliegenden Untersuchungen ein quantendynamischer Beitrag zu einem Modell geliefert, das die photoinduzierten Prozesse, die in Aggregaten und Kristallen organischer Halbleiter zu *Self-Trapping*-Effekten führen, in sehr guter Übereinstimmung mit verfügbaren experimentellen Daten erklären kann. Die Anwendung beschränkte sich zwar auf PBI-Aggregate und α -PTCDA-Kristalle, aufgrund der hohen Ähnlichkeit elektronischer Eigenschaften perylenbasierter Systeme ist jedoch davon auszugehen, dass die hier gewonnenen Kenntnisse für eine sehr große Klasse organischer Halbleiter Gültigkeit besitzen. Aus der Aufklärung über die Ursachen der *Trapping*-Effekte lassen sich darüber hinaus auch konkrete Anleitungen für ein verbessertes Materialdesign ableiten, das zur Weiterentwicklung günstiger und flexibel einsetzbarer organischer Solarzellen mit deutlich größerem Wirkungsgrad von hohem Wert ist.

Summary

In the present work two topics were examined within the framework of coherent wave packet dynamics: First, the appearance of fingerprints of nuclear degrees of freedom in two-dimensional vibronic spectra (2D spectra), and second, photoinduced energy quenching processes in organic semi-conductors. In the first part, fundamental features in 2D spectra are discussed using very simple systems – namely diatomic molecules – while the second part concentrates on methods applied to organic molecules which are promising compounds for efficient organic solar cells. The latter considerations include the interpretation of experimental observations and aim to improve the molecular design to prevent energy loss mechanisms in such devices.

The simulation of the 2D spectra results from the non-linear interaction of the studied system with three laser pulses. These pulses induce electronic transitions leading to the emission of electromagnetic radiation in different directions in space. The analysis of the complex valued signal in one specific direction is based on the induced third order polarization function which is calculated numerically within a wave function approach employing time-dependent perturbation theory. This ansatz enables the explanation of occurring features in vibronic 2D spectra by means of a time-resolved picture of wave packet dynamics.

Three pulse configurations (α , β , and γ) are investigated deviating from each other by different pulse ordering, delay times and pulse frequencies. They give rise to different interpretations of the energy axes, E_τ and $E_{t'}$. While $E_{t'}$ is basically the same for all configurations, E_τ exhibits signal peaks at energy differences between the vibrational levels of the first excited electronic state and those of the electronic ground state, in the α -configuration, whereas in the β -configurations (γ -configuration) these peaks arise at the energetical differences between the vibrational states within the electronic ground state (excited state). Furthermore the corresponding spectra deviate in the degeneracy of the peaks as shown in the present work using the numerical example of the sodium dimer, where the two lowest potential energy curves were taken into account. In contrast to linear spectroscopy, the appearance of several peaks at the same position can, under certain circumstances, lead to a weakening of the signal's intensity.

In the case of the β -configuration it was revealed that the intensity distribution in the modulus of the 2D spectrum already sheds light on the position of a nuclei wave packet. However, the time-resolved real (as well as the imaginary) part of the complex valued spectrum illustrates a much more precise picture of the underlying wave packet dynamics. In the present work it is shown that the real and imaginary parts of a single peak exhibit a periodic oscillating shape, which is directly correlated to the quantum phase of a specific vibrational state acquired during coherent time-evolution. Therefore, these *peak phases*—or more precisely, the phase *relation* between neighboring peaks—map the coherent wave packet dynamics, and allow to distinguish between harmonic motions and anharmonic effects. The latter are examined for the sodium-dimer by means of unambiguous fingerprints of (fractional) revivals of the wave packet in the electronically excited state (using the α -configuration) as well as in the ground state (β -configuration).

In addition, the simulation of 2D spectra for a model system of diatomic interhalogen compounds was performed to clarify the influence of a second electronically excited state within the spectral width of the laser field. Here, one excited state possesses binding character (comparable to the situation in the sodium dimer) while the other one is dissociative. These characters turn out to have a significant influence on the shape of a 2D spectrum. Due to different lifetimes after photoabsorption the resulting total spectra are highly dependent on the time interval of detection. Moreover, the spectrum contains mixed terms originating from the interaction of the ground state with both electronic states. These interference contributions exhibit ambiguous substructures, which are in some cases dominant in the total 2D spectra.

To summarize, in this first part of the presented thesis it is shown that nuclear degrees of freedom have indeed a high impact on the intensity shape and distribution in the complex valued 2D spectra. Provided a sufficient energy resolution is achieved, the spectra can give rise to detailed knowledge about the underlying wave-packet dynamics in terms of its time-resolved quantum-phase evolution, besides the energetical information about stationary states.

In the second part of this work a theoretical approach is introduced to estimate the efficiency of organic semiconductors for excitation energy transfer. In this picture a material is considered as promising for optoelectronic devices if its intrinsic properties assure a high excitonic lifetime of the initially excited state without significant energy loss or geometry deformation. In this case an efficient energy transfer to neighbouring molecules is possible.

The approach uses as an input potential energy curves and electronic properties (like the charge transfer character or likewise the oscillator strengths) obtained from high-level

quantum chemical *ab initio* methods. If there is non-adiabatic coupling between relevant electronic states, radiationless transitions are possible which would hamper an efficient energy transfer. In order to determine the transition timescale and compare it to the one of excitation energy transfer (EET) quantum dynamical simulations were employed. The development of these component of the combined approach as well as its application to two perylene-based representative systems is the second main topic of this thesis. The results are discussed in the following:

- For the self-assembly 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid bisimide (perylene bisimide / PBI) aggregates a dimermodel was employed to explain experimental evidences for an ultrafast depopulation of the initially excited state after photoabsorption. A deformational motion was identified causing an energetical lowering of one charge transfer state so that it shifts below the initially populated (bright) neutral state. A diabaticization scheme based on the progression of the charge transfer characters of the involved states was used to locate crossing regions and determine coupling strengths. It shows not only an interaction between the lowered charge transfer state and the bright neutral state but reveals also a very strong connection to the dark neutral state, which was identified as the final state in the self-trapping process in previous work.

The kinetic energy operator was determined by an effective mass approach by taking the atomic motions along the reaction coordinate of the deformational mode into account. In combination with the diabatic potential energy matrix and a simple dissipation scheme the results from the wave-packet dynamics are in very good agreement with the available experimental data gained by transient absorption spectroscopy. Thereby, the photoinduced processes leading to a self-trapping are completely understood and constitute the following picture: After photoabsorption the wave packet oscillates in the bright excited state for about 200 fs, whereby it is partially transferred via an avoided crossing to the lowered charge transfer state. Here, the transition to the energetically even lower-lying dark state is very efficient due to a broad and strong coupling. Therefore, the charge transfer state is almost immediately and irreversibly depopulated. Reaching the dark state a slow torsional motion is initiated which leads to further energy loss and a significant geometry deformation, as already known from previous analysis.

The found reaction pathway indicates that the energy loss mechanism is made possible by the stabilization of the charge transfer state due to tiny deformational motions, which are too small to be suppressed efficiently by sterical hinderance.

However, to avoid the radiationless transitions it should be sufficient to increase the energetical separation between neutral and charge transfer states in the ground state geometry.

- In the crystalline 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride (α -PTCDA) the quantum chemical analysis for dimer subsystems yields, in combination with classical force field approaches accounting for the crystalline surrounding, a two-dimensional lateral shift motion leading to a conical intersection seam between the two lowest neutral excited states. Conical intersections are known to represent highly efficient funnels facilitating very fast radiationless transitions. In the relevant regions of configuration space, the charge transfer states are energetically well-separated and don't play an essential role for the dynamics investigated in the present work. The wave-packet propagation is carried out within a dissipation-free model upon the two-dimensional potential-energy surface of the bright neutral state, which is initially populated by photoabsorption. The two-dimensional motion of the dimer system and the induced non-linear crystallite response involves two individual effective masses for the two degrees of freedom regarded in the kinetic energy operator.

As a key result, the time of the wave packet's propagation from the Franck-Condon region to the conical intersection where the final self-trapping state is reached, is determined to be about 500 fs. During this time span, excitation energy transfer which happens on comparable timescales is possible. In order to increase the energy transfer efficiency a crystal structure should be achieved which either leads to a stronger separation between the two neutral states or where the path connecting the Franck-Condon region with the conical intersection is blocked by arising barriers. As quantum chemical *ab initio* calculations (performed in the workgroup of Prof. Dr. B. Engels, University of Würzburg) reveal, the latter situation is achieved in the crystal structure of diindeno perylene (DIP). Without its specific crystal surrounding these barriers disappear and open the way for a fast self-trapping process. These predictions are in line with experimental values of the exciton diffusion lengths which are considerable larger in DIP than in α -PTCDA and reach, furthermore, the typical dimension of the size of DIP mono-crystals.

To conclude, within the framework of the present thesis a quantum dynamical contribution to a theoretical approach was elaborated to unravel the photoinduced dynamics in aggregates and crystals of organic semi-conductors, which lead to exciton self-trapping, on an atomistic resolution. This approach was successfully applied to two representative systems, PBI aggregates and α -PTCDA crystals, yielding a consistent picture of the origins of

energy loss mechanisms, which is in perfect agreement with available experimental data. Moreover, the insights into the origins of trapping mechanics allow concrete instructions to be derived for an improved material design, which is valuable for the development of low priced, flexible, and highly efficient organic solar cells.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Diskrete und kontinuierliche Energiezustände	10
3.1	Periodizität des Impulsraums	26
3.2	Definition des Impulsgrids	28
4.1	Adiabatische und diabatische Potentialflächen	52
4.2	Ortserwartungswertverhalten im harmonischen Potential	60
4.3	Schematische Darstellung des Revivaleffekts	66
5.1	α -Konfiguration der Pulsfolge	78
5.2	Bestimmung der Emissionsrichtung	80
5.3	Resonante Übergänge im Zweizustandssystem	81
5.4	Anregungsschema in der α -Konfiguration	84
5.5	β/γ -Konfiguration der Pulsfolge	90
5.6	Anregungsschemata in der β - und γ -Konfiguration	92
5.7	Na_2 -Potentialflächen	94
5.8	2D-Spektrum, Betrag in der α -Konfiguration	98
5.9	2D-Spektrum, Betrag in der α -Konfiguration, Detail	99
5.10	2D-Spektren, Betrag in den β - und γ -Konfigurationen	100
5.11	2D-Spektrum, Betrag in der β -Konfiguration, Detail	101
5.12	2D-Spektrum, Betrag in der γ -Konfiguration, Detail	103
5.13	2D-Spektrum, Schnelle Phasenoszillation im Realteil	107
5.14	2D-Spektrum, klassische Umlaufzeit	108
5.15	Revivaleffekte im elektronisch angeregten Zustand	110
5.16	2D-Spektrum, Revivalzeit im angeregten Zustand (α -Konfiguration)	112
5.17	2D-Spektrum, Revivalzeit im Grundzustand (β -Konfiguration)	114
5.18	Revivaleffekte im elektronischen Grundzustand	115
5.19	2D-Anregungsschemata im Dreizustandssystem	122
5.20	Spektralfunktion des gebundenen Zustands	124

5.21	Gemittelte Polarisationsfunktionen	125
5.22	Vergleich von 2D-Spektren gebundener und dissoziativer Zustände	126
5.23	Realteil der Gesamtspektralfunktion und des reinen Interferenzterms	127
6.1	Transiente Absorption von PBI-Dimeren	136
6.2	Schematische Darstellung der Anregungszustände	138
6.3	Beschreibung der Deformationsmode	139
6.4	<i>Ab-initio</i> -Potentialflächen und <i>CT</i> -Anteile des PBI-Dimersystems	141
6.5	Diabatische Potentialflächen des PBI-Dimersystems	149
6.6	Kopplungselemente und <i>CT</i> -Anteile des PBI-Dimersystems	151
6.7	Wellenpaketdynamik des angeregten PBI-Dimersystems	158
6.8	Simulation der Quantum Beats nach Photoanregung des PBI-Dimersystems	160
6.9	Verschiebungsrichtungen der Monomereinheiten im PTCDA-Kristall	163
6.10	Potentialflächen des PTCDA-Dimersystems in Kristallumgebung	165
6.11	Schema zur Massenberechnung im α -PTCDA-Kristall	168
6.12	Wellenpaketdynamik im α -PTCDA-Kristall	171

Literaturverzeichnis

- [1] LONG, A. A. (Hg.): *Handbuch Frühe Griechische Philosophie – Aus dem Engl. von K. HÜLSER* (Verlag J.B. Metzler Stuttgart Weimar, 2001).
- [2] ROMERO-ISART, O.; JUAN, M. L.; QUIDANT, R. & CIRAC, J. I.: Toward quantum superposition of living organisms. In: *New J. Phys.*, **12**, Nr. 3, S. 033015 (2010).
- [3] BALL, P.: Physics of life: The Dawn of Quantum Biology. In: *Nature*, **474**, S. 272–274 (2011).
- [4] BLANKENSHIP, R. E.; TIEDE, D. M.; BARBER, J.; BRUDVIG, G. W.; FLEMING, G.; GHIRARDI, M.; GUNNER, M. R.; JUNGE, W.; KRAMER, D. M.; MELIS, A.; MOORE, T. A.; MOSER, C. C.; NOCERA, D. G.; NOZIK, A. J.; ORT, D. R.; PARSON, W. W.; PRINCE, R. C. & SAYRE, R. T.: Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement. In: *Science*, **332**, S. 805 (2011).
- [5] FENNA, R. E. & MATTHEWS, B. W.: Chlorophyll arrangement in a bacteriochlorophyll protein from *Chlorobium limicola*. In: *Nature*, **258**, S. 573 – 577 (1975).
- [6] BRIXNER, T.; STENGER, J.; VASWANI, H. M.; CHO, M.; BLANKENSHIP, R. E. & FLEMING, G. R.: Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis. In: *Nature*, **434**, S. 625–628 (2005).
- [7] ENGEL, G. S.; CALHOUN, T. R.; READ, E. L.; AHN, T.-K.; MANČAL, T.; CHENG, Y.-C.; BLANKENSHIP, R. E. & FLEMING, G. R.: Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. In: *Nature*, **446**, S. 782 – 786 (2007).
- [8] CHRISTENSSON, N.; KAUFFMANN, H. F.; PULLERITS, T. & MANČAL, T.: Origin of Long-Lived Coherences in Light-Harvesting Complexes. In: *J. Phys. Chem. B*, **116**, Nr. 25, S. 7449–7454 (2012).
- [9] MISHRA, A. & BÄUERLE, P.: Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch – Ausblick auf künftige Solartechniken. In: *Angew. Chem.*, **124**, Nr. 9, S. 2060–2109 (2012).
- [10] PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R. & PALMISANO, G.: Flexible Solar Cells. In: *Chem. Sus. Chem.*, **1**, Nr. 11, S. 880–891 (2008).
- [11] LI, C. & WONNEBERGER, H.: Perylene Imides for Organic Photovoltaics: Yesterday, Today, and Tomorrow. In: *Adv. Mat.*, **24**, Nr. 5, S. 613–636 (2012).
- [12] HILDEBRANDT, S.: *Analysis 1*. Springer-Lehrbuch (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006).
- [13] FORSTER, O.: *Analysis 3 - Maß- und Integrationstheorie, Integralsätze im \mathbb{R}^n und Anwendung*. Springer Spektrum (Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2012).

- [14] BORN, M.: Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge. In: *Zeitschr. f. Phys. A*, **37**, Nr. 12, S. 863–867 (1926).
- [15] BOHM, D.: A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of "Hidden" Variables. I. In: *Phys. Rev.*, **85**, Nr. 2, S. 166–179 (1952).
- [16] GHIRARDI, G. C.; RIMINI, A. & WEBER, T.: Unified dynamics for microscopic and macroscopic systems. In: *Phys. Rev. D*, **34**, Nr. 2, S. 470–491 (1986).
- [17] EVERETT III., H.: "Relative State" Formulation of Quantum Mechanics. In: *Rev. Mod. Phys.*, **29**, Nr. 3, S. 454–462 (1957).
- [18] GRIFFITHS, R. B.: Consistent histories and the interpretation of quantum mechanics. In: *J. Stat. Phys.*, **36**, Nr. 1, S. 219–272 (1984).
- [19] PUTNAM, H.: A Philosopher Looks at Quantum Mechanics (Again). In: *Brit. J. Phil. Sci.*, **56**, Nr. 4, S. 615–634 (2005).
- [20] ALLORI, V.; GOLDSTEIN, S.; TUMULKA, R. & ZANGHI, N.: On the common structure of Bohmian mechanics and the Ghirardi-Rimini-Weber theory. In: *Brit. J. Phil. Sci.*, **59**, Nr. 3, S. 353–389 (2008).
- [21] ALBERT, D. & LOEWER, B.: Interpreting the many worlds interpretation. In: *Synthese*, **77**, Nr. 2, S. 195–213 (1988).
- [22] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik - Band 2: Analytische Mechanik*. 7. Aufl. (Springer Verlag, 2006).
- [23] FEYNMAN, R. P. & HIBBS, A. R.: *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill Book Company, 1965).
- [24] BRIGGS, J. S. & ROST, J. M.: On the derivation of the time-dependent equation of Schrödinger. In: *Foundations of Physics*, **31**, S. 693 (2001).
- [25] DIRAC, P. A. M.: *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1930).
- [26] SAKURAI, J. J.: *Modern Quantum Mechanics*. überarb. Aufl. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1994).
- [27] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem I. In: *Ann. Phys.*, **79**, S. 361–376 (1926).
- [28] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem II. In: *Ann. Phys.*, **79**, S. 489–527 (1926).
- [29] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem III. In: *Ann. Phys.*, **80**, S. 734–756 (1926).
- [30] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem IV. In: *Ann. Phys.*, **81**, S. 109–139 (1926).
- [31] BORN, M. & JORDAN, P.: Zur Quantenmechanik. In: *Zeitschr. f. Phys. A*, **34**, Nr. 1, S. 858–888 (1925).

-
- [32] BORN, M.; HEISENBERG, W. & JORDAN, P.: Zur Quantenmechanik II. In: *Zeitschr. f. Phys. A*, **35**, Nr. 8-9, S. 557–615 (1926).
- [33] PAULI, W.: Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. In: *Zeitschr. f. Phys. A*, **36**, Nr. 5, S. 336–363 (1926).
- [34] ROSENFELD, L.: Über eine mögliche Fassung des Diracschen Programms zur Quantenelektrodynamik und deren formalen Zusammenhang mit der Heisenberg-Paulischen Theorie. In: *Zeitschr. f. Phys. A*, **76**, Nr. 11-12, S. 729–724 (1932).
- [35] TANNOR, D. J.: *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective* (University Science Books, 2007).
- [36] PECHUKAS, P. & LIGHT, J. C.: On the Exponential Form of Time-Displacement Operators in Quantum Mechanics. In: *J. Chem. Phys.*, **44**, Nr. 10, S. 3897–3912 (1965).
- [37] SCRIBA, C. J. & SCHREIBER, P.: Geometrie im 20. Jahrhundert. In: *5000 Jahre Geometrie, Vom Zählstein zum Computer*, S. 487–568 (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [38] KOSLOFF, R.: Quantum Molecular Dynamics on Grids. In: *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, (Herausgegeben von R. E. WYATT & J. Z. ZHANG), S. 185–230 (Marcel Dekker Inc, 1996).
- [39] LIGHTS, J. C. & CARRINGTON JR., T.: Discrete variable representations and their utilization. In: *Adv. Chem. Phys.*, **114**, S. 263 (2000).
- [40] FRIGO, M. & JOHNSON, S. G.: The Design and Implementation of FFTW3. In: *Proc. IEEE*, **93**, Nr. 2, S. 216 (2005).
- [41] SHANNON, C. E.: Communications in the presence of noise. In: *Proc. IRE*, **37**, Nr. 1, S. 10–21 (1949).
- [42] FEIT, M. D.; FLECK, J. A. & STEIGER, A.: Solution of the Schrödinger-Equation by a Spectral Method. In: *J. Comput. Phys.*, **47**, Nr. 3, S. 412 (1982).
- [43] KOSLOFF, R. & TAL-EZER, H.: A direct Relaxation Method for Calculating Eigenfunctions and Eigenvalues of The Schrödinger Equation on a Grid. In: *Chem. Phys. Lett.*, **127**, Nr. 3, S. 223–230 (1986).
- [44] STOER, J. & BULIRSCH, R.: *Numerische Mathematik 2: Eine Einführung- unter Berücksichtigung von Vorlesungen von F.L.Bauer*. Springer-Lehrbuch (Springer, 2005).
- [45] BANDRAUK, A. D. & SHEN, H.: Exponential Split Operator Methods for Solving Coupled Time-Dependent Schrödinger-Equations. In: *J. Chem. Phys.*, **99**, Nr. 2, S. 1185 (1993).
- [46] TAL-EZER, H. & KOSLOFF, R.: An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation. In: *J. Chem. Phys.*, **81**, Nr. 9, S. 3967–3971 (1984).
- [47] LANCZOS, C.: An Iteration Method for the Solution of the Eigenvalue Problem of Linear Differential and Integral Operators. In: *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **45**, Nr. 4 (1950).

- [48] PARK, T. J. & LIGHT, J. C.: Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction. In: *J. Chem. Phys.*, **85**, Nr. 10, S. 5870–5876 (1986).
- [49] LEFORESTIER, C.; BISSELING, R. H.; CERJAN, C.; FEIT, M. D.; FRIESNER, R.; GOLDBERG, A.; HAMMERICH, A.; JOLICARD, G.; KARRLEIN, W.; MEYER, H.-D.; LIPKIN, N.; RONCERO, O. & KOSLOFF, R.: A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation. In: *J. Comput. Phys.*, **94**, Nr. 1, S. 59–80 (1991).
- [50] KOSLOFF, R.: Propagation Methods for Quantum Molecular Dynamics. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **45**, Nr. 1, S. 145–178 (1994).
- [51] WICK, G. C.: Properties of Bethe-Salpeter Wave Functions. In: *Phys. Rev.*, **96**, Nr. 4, S. 1124 (1954).
- [52] EISFELD, A.; BRAUN, L.; STRUNZ, W. T.; BRIGGS, J. S.; BECK, J. & ENGEL, V.: Vibronic energies and spectra of molecular dimers. In: *J. Chem. Phys.*, **122**, S. 134103 (2005).
- [53] SEIBT, J.; DEHM, V.; WÜRTHNER, F. & ENGEL, V.: Absorption spectroscopy of molecular trimers. In: *J. Chem. Phys.*, **126**, S. 164308 (2007).
- [54] SEIBT, J.; DEHM, V.; WÜRTHNER, F. & ENGEL, V.: Circular dichroism spectroscopy of small molecular aggregates: Dynamical features and size effects. In: *J. Chem. Phys.*, **128**, S. 204303 (2008).
- [55] SEIBT, J.; LOHR, A.; WÜRTHNER, F. & ENGEL, V.: Circular dichroism and absorption spectroscopy of merocyanine dimer aggregates: molecular properties and exciton transfer dynamics from time-dependent quantum calculations. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, Nr. 47, S. 6214–6218 (2007).
- [56] NAUTS, A. & LAUVERGNAT, D.: Exact numerical computation of kinetic energy operator in curvilinear coordinates. In: *J. Chem. Phys.*, **116**, Nr. 19, S. 8560 (2002).
- [57] NDONG, M.; JOUBERT-DORJOT, L.; MEYER, H.-D.; NAUTS, A.; GATTI, F. & LAUVERGNAT, D.: Automatic computer procedure for generating exact and analytic kinetic energy operators based on the polyspherical approach. In: *J. Chem. Phys.*, **136**, S. 034107 (2012).
- [58] PODOLSKY, B.: Quantum-Mechanically Correct Form of Hamiltonian Function for Conservative Systems. In: *Phys. Rev.*, **32**, Nr. 5, S. 812–816 (1928).
- [59] SCHAAD, L. J. & HU, J.: The Schrödinger Equation in Generalized Coordinates. In: *J. Mol. Struct.*, **185**, S. 203 (1989).
- [60] KÜHNEL, W.: *Differentialgeometrie: Kurven - Flächen - Mannigfaltigkeiten*. 4. Aufl. (Friedr. Vieweg und Sohn Verlag | GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2008).
- [61] MEYBERG, K. & VACHENAUER, P.: *Höhere Mathematik 1: Differential- und Integralrechnung, Vektor- und Matrizenrechnung*. 6. Aufl. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001).
- [62] MEYBERG, K. & VACHENAUER, P.: *Höhere Mathematik 2: Differentialgleichungen, Funktionentheorie, Fourier-Analysis, Variationsrechnung*. 4. Aufl. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001).
- [63] BORN, M. & OPPENHEIMER, R.: Zur Quantentheorie von Molekeln. In: *Ann. Phys.*, **84**, S. 457 (1927).

-
- [64] BORN, M. & HUANG, K.: *The Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford, UK: Oxford University Press, 1954).
- [65] FAIST, M.; JOHNSON, B. & LEVINE, R.: Ionization in Alkali-Halogen Atom Collisions - Comparison of Landau-Zener-Stückelberg Approximation with JWKB Calculations. In: *Chem. Phys. Lett.*, **32**, Nr. 1, S. 1–5 (1975).
- [66] ENGEL, V.; METIU, H.; ALMEIDA, R.; MARCUS, R. A. & ZEWAİL, A. H.: Molecular state evolution after excitation with an ultra-short laser pulse: A quantum analysis of NaI and NaBr dissociation. In: *Chem. Phys. Lett.*, **152**, Nr. 1, S. 1 – 7 (1988).
- [67] LICHTEN, W.: Resonant Charge Exchange in Atomic Collisions. In: *Phys. Rev.*, **131**, Nr. 1, S. 229–238 (1963).
- [68] SMITH, F. T.: Diabatic and Adiabatic Representations for Atomic Collision Problems. In: *Phys. Rev.*, **179**, Nr. 1, S. 111–123 (1969).
- [69] WORTH, G. A. & CEDERBAUM, L. S.: Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **55**, Nr. 1, S. 127–158 (2004).
- [70] DOMCKE, W.; YARKONY, D. R. & KÖPPEL, H.: *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004).
- [71] MATSIKA, S. & KRAUSE, P.: Nonadiabatic Events and Conical Intersections. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **62**, Nr. 1, S. 621–643 (2011).
- [72] VON NEUMANN, J. & WIGNER, E.: Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen. In: *Phys. Z.*, **30**, S. 467 (1929).
- [73] LANDAU, L. D. & LIFSHITZ, E. M.: *Quantum Mechanics - Non-relativistic Theory*. Course of Theoretical Physics, Vol. 3, 3. Aufl. (Pergamon Press Ltd., 1977).
- [74] TELLER, E.: The crossing of potential energy surfaces. In: *J. Phys. Chem.*, **41**, S. 109 (1937).
- [75] BERNARDI, F.; OLIVUCCI, M. & ROBB, M. A.: Potential energy surface crossings in organic photochemistry. In: *Chem. Soc. Rev.*, **25**, Nr. 5, S. 321–328 (1996).
- [76] MIDDLETON, C. T.; DE LA HARPE, K.; SU, C.; LAW, Y. K.; CRESPO-HERNÁNDEZ, C. E. & KOHLER, B.: DNA Excited-State Dynamics: From Single Bases to the Double Helix. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **60**, Nr. 1, S. 217–239 (2009).
- [77] BERRY, M. V.: Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes. In: *Proc. R Soc. Lond. A*, **392**, Nr. 1802, S. 45 (1984).
- [78] DOMCKE, W. & YARKONY, D. R.: Role of Conical Intersections in Molecular Spectroscopy and Photoinduced Chemical Dynamics. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **63**, Nr. 1, S. 325–352 (2012).
- [79] ZEWAİL, A. H.: Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. In: *J. Phys. Chem. A*, **104**, Nr. 24, S. 5660–5694 (2000).

- [80] DOMCKE, W. & STOCK, G.: Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic Detection in real Time. In: *Adv. Chem. Phys.*, **100**, S. 1–169 (1997).
- [81] JAYNES, E. T. & CUMMINGS, F. W.: Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser. In: *Proc. IEEE.*, **51**, Nr. 1, S. 1323–1326 (1963).
- [82] EBERLY, J. H.; NAROZHNY, N. B. & SANCHEZ-MONDRAGON, J. J.: Periodic Spontaneous Collapse and Revival in a Simple Quantum Model. In: *Phys. Rev. Lett.*, **44**, Nr. 20, S. 1323–1326 (1980).
- [83] AVERBUKH, I. S. & PERELMAN, N. F.: Fractional revivals: Universality in the long-term evolution of quantum wave packets beyond the correspondence principle dynamics. In: *Phys. Lett. A*, **139**, Nr. 9, S. 449 (1989).
- [84] YEAZELL, J. A. & STROUD, C. R.: Observation of fractional revivals in the evolution of a Rydberg atomic wave packet. In: *Phys. Rev. A*, **43**, Nr. 9, S. 5153–5156 (1991).
- [85] BAUMERT, T.; ENGEL, V.; RÖTTGERMANN, C.; STRUNZ, W. T. & GERBER, G.: Femtosecond pump-probe study of the spreading and recurrence of a vibrational wave packet in Na₂. In: *Chem. Phys. Lett.*, **191**, Nr. 6, S. 639 (1992).
- [86] ROBINETT, R. W.: Quantum Wave packet revivals. In: *Phys. Rep.*, **392**, Nr. 1-2, S. 1 (2004).
- [87] EHRENFEST, P.: Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. In: *Z. Phys.*, **45**, Nr. 7-8, S. 455 (1927).
- [88] MEIER, C. & ENGEL, V.: Electron kinetic energy distributions from multiphoton ionization of Na₂ with femtosecond laser pulses. In: *Chem. Phys. Lett.*, **212**, Nr. 6, S. 691 (1993).
- [89] CARTER, R. T. & HUBER, J. R.: Quantum beat spectroscopy in chemistry. In: *Chem. Soc. Rev.*, **29**, Nr. 5 (2000).
- [90] OCHI, N.; WATANABE, H.; TSUCHIYA, S. & KODA, S.: Rotationally resolved laser-induced fluorescence and Zeeman quantum beat spectroscopy of the V ¹B₂ state of jet-cooled CS₂. In: *Chem. Phys.*, **113**, Nr. 2, S. 271 – 285 (1987).
- [91] LANGE, W. & MLYNEK, J.: Quantum Beats in Transmission by Time-Resolved Polarization Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.*, **40**, Nr. 21, S. 1373–1375 (1978).
- [92] CARTER, R. T.; POVEY, I. M.; BITTO, H. & HUBER, J. R.: Quantum beat study of the nuclear hyperfine structure of OD and Ar·OD in their A²Σ⁺ electronic states. In: *J. Chem. Phys.*, **104**, Nr. 14, S. 5365–5373 (1996).
- [93] BITTO, H. & HUBER, J. R.: Molecular quantum beats. High-resolution spectroscopy in the time domain. In: *Acc. Chem. Res.*, **25**, Nr. 2, S. 65–71 (1992).
- [94] ERNST, R. R.; BODENHAUSEN, G. & WOKAUN, A.: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions* (Oxford University Press, 1990).
- [95] LEICHTLE, C.; AVERBUKH, I. S. & SCHLEICH, W. P.: Multilevel quantum beats: An analytical approach. In: *Phys. Rev. A*, **54**, Nr. 6, S. 5299–5312 (1996).

-
- [96] LEE, S.-Y.: Wave-Packet Model of Dynamic Dispersed and Integrated Pump-Probe Signals in Femtosecond Transition-State Spectroscopy. In: *Femtosecond Chemistry*, (Herausgegeben von J. MANZ & L. WÖSTE), S. 273–298 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008).
- [97] MAXWELL, J. C.: A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field. In: *Roy. Soc. Trans.*, **155**, S. 459–512 (1865).
- [98] COURVOISIER, F.; MATHIS, A.; FROEHLI, L.; GIUST, R.; FURFARO, L.; LACOURT, P. A.; JACQUOT, M. & DUDLEY, J. M.: Sending femtosecond pulses in circles: highly nonparaxial accelerating beams. In: *Opt. Lett.*, **37**, Nr. 10, S. 1736–1738 (2012).
- [99] KAMINER, I.; BEKENSTEIN, R.; NEMIROVSKY, J. & SEGEV, M.: Nondiffracting Accelerating Wave Packets of Maxwell's Equations. In: *Phys. Rev. Lett.*, **108**, Nr. 16, S. 163901 (2012).
- [100] EHLLOTZKY, F.: *Quantenmechanik und ihre Anwendungen*. Springer-Lehrbuch (Springer, 2004).
- [101] OREAR, J. & FERMI, E.: *Nuclear Physics: A Course Given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. Midway Reprints (University of Chicago Press, 1950).
- [102] DIRAC, P. A. M.: The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation. In: *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **114**, S. 243 (1927).
- [103] WENTZEL, G.: Über strahlungslose Quantensprünge. In: *Zeitschr. Phys. A*, **43**, Nr. 8, S. 524–530 (1927).
- [104] MUSTROPH, H. & ERNST, S.: Das Franck-Condon-Prinzip. In: *Chem. i. u. Z.*, **45**, Nr. 4, S. 256–269 (2011).
- [105] BRIXNER, T.; MANČAL, T.; STIOPKIN, I. V. & FLEMING, G. R.: Phase-stabilized two-dimensional electronic spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.*, **121**, Nr. 9, S. 4221–4236 (2004).
- [106] COWAN, M.; OGILVIE, J. & MILLER, R.: Two-dimensional spectroscopy using diffractive optics based phased-locked photon echoes. In: *Chem. Phys. Lett.*, **386**, Nr. 13, S. 184 – 189 (2004).
- [107] BLOEMBERGEN, N.: Recent Progress in Four-Wave Mixing Spectroscopy. In: *Laser Spectroscopy IV*, (Herausgegeben von H. WALTHER & K. W. ROTHE), S. 340 (1979).
- [108] CHO, M.: Coherent Two-Dimensional Optical Spectroscopy. In: *Chem. Rev.*, **108**, Nr. 4, S. 1331–1418 (2008).
- [109] MUKAMEL, S.: Multidimensional Femtosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and Vibrational Excitations. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, Nr. 1, S. 691–729 (2000).
- [110] JONAS, D. M.: Two-dimensional femtosecond spectroscopy. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **54**, Nr. 1, S. 425–463 (2003).
- [111] SEIBT, J.; RENZIEHAUSEN, K.; VORONINE, D. V. & ENGEL, V.: Probing the geometry dependence of molecular dimers with two-dimensional-vibronic spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.*, **130**, Nr. 13, S. 134318 (2009).

- [112] KULLMANN, M.; RUETZEL, S.; BUBACK, J.; NUERNBERGER, P. & BRIXNER, T.: Reaction Dynamics of a Molecular Switch Unveiled by Coherent Two-Dimensional Electronic Spectroscopy. In: *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, Nr. 33, S. 13074–13080 (2011).
- [113] SCHUBERT, A.; RENZIEHAUSEN, K. & ENGEL, V.: Mapping of quantum phases by two-dimensional vibronic spectroscopy of wave-packet revivals. In: *Phys. Rev. A*, **82**, Nr. 1 (2010).
- [114] SCHUBERT, A. & ENGEL, V.: Two-dimensional vibronic spectroscopy of coherent wave-packet motion. In: *J. Chem. Phys.*, **134**, Nr. 10 (2011).
- [115] SCHUBERT, A. & ENGEL, V.: Interference Effects in Vibronic 2D-Spectra of Diatomic Molecules. In: *Z. Phys. Chem.*, **225**, Nr. 6-7, S. 703–713 (2011).
- [116] SEIDNER, L.; STOCK, G. & DOMCKE, W.: Nonperturbative Approach to Femtosecond Spectroscopy - General Theory and Application to Multidimensional Nonadiabatic Photoisomerization Processes. In: *J. Chem. Phys.*, **103**, Nr. 10, S. 3998–4011 (1995).
- [117] EBEL, G. & SCHINKE, R.: Molecular spectroscopy with light pulses of arbitrary pulse shape and field strength: A nonperturbative approach. In: *J. Chem. Phys.*, **101**, Nr. 3, S. 1865–1877 (1994).
- [118] MEYER, S. & ENGEL, V.: Non-perturbative wave-packet calculations of time-resolved four-wave-mixing signals. In: *Appl. Phys. B*, **71**, S. 293–297 (2000).
- [119] MUKAMEL, S.: *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford University Press, 1995).
- [120] KUSCH, P. & HESSEL, M. M.: An Analysis of the $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ band system of Na_2 . In: *J. Chem. Phys.*, **68**, Nr. 6, S. 2591–2606 (1978).
- [121] GERBER, G. & MÖLLER, R.: Optical-optical double-resonance spectroscopy of high vibrational levels of the Na_2 $A^1\Sigma_u^+$ state in a molecular beam. In: *Chem. Phys. Lett.*, **113**, Nr. 6, S. 546–553 (1985).
- [122] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T. & FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. 3 Aufl. (Cambridge University Press, 2007).
- [123] AHMED, E.; HANSSON, A.; QI, P.; KIROVA, T.; LAZOUZIS, A.; KOTOCHIGOVA, S.; LYYRA, A. M.; LI, L.; QI, J. & MAGNIER, S.: Measurement of the electronic transition dipole moment by Autler-Townes splitting: Comparison of three- and four-level excitation schemes for the Na_2 $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ system. In: *J. Chem. Phys.*, **124**, Nr. 8 (2006).
- [124] MOHR, P. J.; TAYLOR, B. N. & NEWELL, D. B.: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. In: *Rev. Mod. Phys.*, **80**, Nr. 2, S. 633–730 (2008).
- [125] WIESER, M. E. & COPLEN, T. B.: Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). In: *Pure Appl. Chem.*, **83**, Nr. 2, S. 359–396 (2011).
- [126] POIRIER, B. & CARRINGTON JR., T.: Semiclassically optimized complex absorbing potentials of polynomial form. I. Pure imaginary case. In: *J. Chem. Phys.*, **118**, Nr. 1, S. 17–28 (2003).
- [127] MEYER, S. & ENGEL, V.: Femtosecond time-resolved CARS and DFWM spectroscopy on gas-phase I_2 : a wave-packet description. In: *J. Raman Spectr.*, **31**, Nr. 1-2, S. 33–39 (2000).

-
- [128] BAIERL, P. & KIEFER, W.: Continuum Resonance Raman Effect in Halogen Gases. In: *J. Raman Spectrosc.*, **11**, Nr. 5, S. 393–405 (1981).
- [129] GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W. & DUNLOP, E. D.: Solar cell efficiency tables (version 40). In: *Prog. Photovoltaics*, **20**, Nr. 5, S. 606–614 (2012).
- [130] SCHULTZ, O.; GLUNZ, S. W. & WILLEKE, G. P.: Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **12**, Nr. 7, S. 553–558 (2004).
- [131] FRENKEL, J.: On the Transformation of Light into Heat in Solids. I. In: *Phys. Rev.*, **37**, Nr. 1, S. 17–44 (1931).
- [132] MAY, V. & KÜHN, O.: *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley-VCH, 2004).
- [133] BRÉDAS, J.-L.; BELJONNE, D.; COROPCEANU, V. & CORNIL, J.: Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. In: *Chem. Rev.*, **104**, Nr. 11, S. 4971–5004 (2004).
- [134] FÖRSTER, T.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Ann. Phys.*, **437**, Nr. 1-2, S. 55–75 (1948).
- [135] FÖRSTER, T.: Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Naturwissenschaften*, **Heft 6**, S. 166–175 (1946).
- [136] SCHOLES, G. D.: Long-Range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **54**, Nr. 1, S. 57–87 (2003).
- [137] DEXTER, D. L.: A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. In: *J. Chem. Phys.*, **21**, Nr. 5, S. 836–850 (1953).
- [138] LUNT, R. R.; BENZIGER, J. B. & FORREST, S. R.: Relationship between Crystalline Order and Exciton Diffusion Length in Molecular Organic Semiconductors. In: *Adv. Mat.*, **22**, Nr. 11, S. 1233–1236 (2010).
- [139] WILLIAMS, R. T. & SONG, K. S.: The Self-Trapped Exciton. In: *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, Nr. 7, S. 679–716 (1990).
- [140] SETTELS, V.; SCHUBERT, A.; TAFIPOLSKI, M.; LIU, W.; STEHR, V.; TOPCZAK, A. K.; PFLAUM, J.; DEIBEL, C.; ENGEL, V.; FINK, R. & ENGELS, B.: Ultra-fast self-trapping in organic semiconductors caused by conical intersections (2012), in Vorbereitung.
- [141] SETTELS, V.; SCHUBERT, A.; LIU, W.; WÜRTHNER, F.; MEIER, C.; FINK, R.; SCHINDLBECK, S.; LOCHBRUNNER, S.; ENGELS, B. & ENGEL, V.: Ultrafast exciton self-trapping upon geometry deformation in molecular aggregates of organic semiconductors (2012), eingereicht.
- [142] WÜRTHNER, F.: Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. In: *Chem. Commun.*, **14**, S. 1564–1579 (2004).

- [143] HOWARD, I. A.; LAQUAI, F.; KEIVANIDIS, P. E.; FRIEND, R. H. & GREENHAM, N. C.: Perylene Tetracarboxydiimide as an Electron Acceptor in Organic Solar Cells: A Study of Charge Generation and Recombination. In: *J. Phys. Chem. C*, **113**, Nr. 50, S. 21225–21232 (2009).
- [144] SEIBT, J.; WINKLER, T.; RENZIEHAUSEN, K.; DEHM, V.; WÜRTHNER, F.; MEYER, H.-D. & ENGEL, V.: Vibronic Transitions and Quantum Dynamics in Molecular Oligomers: A Theoretical Analysis with an Application to Aggregates of Perylene Bisimides. In: *J. Phys. Chem. A*, **113**, Nr. 48, S. 13475–13482 (2009).
- [145] SETTELS, V.; LIU, W.; PFLAUM, J.; FINK, R. F. & ENGELS, B.: Comparison of the electronic structure of different perylene-based dye-aggregates. In: *J. Comput. Chem.*, **33**, Nr. 18, S. 1544–1553 (2012).
- [146] WEST, B. A.; WOMICK, J. M.; MCNEIL, L. E.; TAN, K. J. & MORAN, A. M.: Influence of Vibronic Coupling on Band Structure and Exciton Self-Trapping in α -Perylene. In: *J. Phys. Chem. B*, **115**, Nr. 18, S. 5157–5167 (2011).
- [147] WEHNER, J.; SCHUBERT, A. & ENGEL, V.: Vibronic energy localization in weakly coupled small molecular aggregates. In: *Chem. Phys. Lett.*, **541**, Nr. 0, S. 49 – 53 (2012).
- [148] SETTELS, V.: *Quantum chemical description of ultrafast exciton self-trapping in perylene based materials*. Dissertation, Universität Würzburg (2012).
- [149] PETELENZ, P.: Mixing of frenkel excitons with charge transfer states in the neighbourhood of a charged defect. In: *Chem. Phys. Lett.*, **47**, Nr. 3, S. 603 – 605 (1977).
- [150] KASHA, M.; RAWLS, H. R. & EL-BAYOUMI, M. A.: The exciton model in molecular spectroscopy. In: *Pure Appl. Chem.*, **11**, Nr. 3-4, S. 371–392 (1965).
- [151] SEIBT, J.; MARQUETAND, P.; ENGEL, V.; CHEN, Z.; DEHM, V. & WÜRTHNER, F.: On the geometry dependence of molecular dimer spectra with an application to aggregates of perylene bisimide. In: *Chem. Phys.*, **328**, Nr. 13, S. 354 – 362 (2006).
- [152] CHEN, Z.; STEPANENKO, V.; DEHM, V.; PRINS, P.; SIEBBELES, L. D. A.; SEIBT, J.; MARQUETAND, P.; ENGEL, V. & WÜRTHNER, F.: Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled π - π Stacks of Perylene Bisimide Dyes. In: *Chem. Eur. J.*, **13**, Nr. 2, S. 436–449 (2007).
- [153] SADRAI, M.; HADEL, L.; SAUERS, R. R.; HUSAIN, S.; KROGH-JESPERSEN, K.; WESTBROOK, J. D. & BIRD, G. R.: Lasing action in a family of perylene derivatives: singlet absorption and emission spectra, triplet absorption and oxygen quenching constants, and molecular mechanics and semiempirical molecular orbital calculations. In: *J. Phys. Chem.*, **96**, Nr. 20, S. 7988–7996 (1992).
- [154] DAVYDOV, A. S.: Teoriya spektrov pogloshcheniya molekulyarnykh. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **18**, Nr. 2, S. 210–218 (1948).
- [155] ZHAO, H.-M.; PFISTER, J.; SETTELS, V.; RENZ, M.; KAUPP, M.; DEHM, V. C.; WÜRTHNER, F.; FINK, R. F. & ENGELS, B.: Understanding Ground- and Excited-State Properties of Perylene Tetracarboxylic Acid Bisimide Crystals by Means of Quantum Chemical Computations. In: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, Nr. 43, S. 15660–15668 (2009).

-
- [156] FINK, R. F.; SEIBT, J.; ENGEL, V.; RENZ, M.; KAUPP, M.; LOCHBRUNNER, S.; ZHAO, H.-M.; PFISTER, J.; WÜRTHNER, F. & ENGELS, B.: Exciton Trapping in π -Conjugated Materials: A Quantum-Chemistry-Based Protocol Applied to Perylene Bisimide Dye Aggregates. In: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, Nr. 39, S. 12858–12859 (2008).
- [157] LIU, W.; SETTELS, V.; HARBACH, P. H. P.; DREUW, A.; FINK, R. F. & ENGELS, B.: Assessment of TD-DFT- and TD-HF-based approaches for the prediction of exciton coupling parameters, potential energy curves, and electronic characters of electronically excited aggregates. In: *J. Comput. Chem.*, **32**, Nr. 9, S. 1971–1981 (2011).
- [158] WÜRTHNER, F.; CHEN, Z. J.; DEHM, V. & STEPANENKO, V.: One-dimensional luminescent nanoaggregates of perylene bisimides. In: *Chem. Commun.*, **11**, S. 1188–1190 (2006).
- [159] GIAIMO, J. M.; GUSEV, A. V. & WASIELEWSKI, M. R.: Excited-State Symmetry Breaking in Cofacial and Linear Dimers of a Green Perylenediimide Chlorophyll Analogue Leading to Ultrafast Charge Separation. In: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, Nr. 29, S. 8530–8531 (2002).
- [160] SEIBT, J. & EISFELD, A.: Intermolecular torsional motion of a π -aggregated dimer probed by two-dimensional electronic spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.*, **136**, Nr. 2 (2012).
- [161] DREUW, A. & HEAD-GORDON, M.: Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zinobacteriochlorin-Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll-Spheroidene Complexes. In: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, Nr. 12, S. 4007–4016 (2004).
- [162] DREUW, A. & HEAD-GORDON, M.: Comment on: 'Failure of time-dependent density functional methods for excitations in spatially separated systems' by Wolfgang Hieringer and Andreas Görling. In: *Chem. Phys. Lett.*, **426**, Nr. 13, S. 231 – 233 (2006).
- [163] HERNANDEZ, J. P. & CHOI, S.-I.: Optical Absorption by Charge-Transfer Excitons in Linear Molecular Crystals. In: *J. Chem. Phys.*, **50**, Nr. 4, S. 1524–1532 (1969).
- [164] TURBOMOLE GMBH: Turbomole V6.1 2009, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007 (since 2007).
- [165] HÄSER, M. & AHLRICHS, R.: Improvements on the direct SCF method. In: *J. Comput. Chem.*, **10**, Nr. 1, S. 104–111 (1989).
- [166] DIRAC, P. A. M.: Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. In: *Proc. R. Soc. Lond. A*, **123**, S. 714–733 (1929).
- [167] SLATER, J. C.: A Simplification of the Hartree-Fock Method. In: *Phys. Rev.*, **81**, Nr. 3, S. 385–390 (1951).
- [168] GRIMME, S.: Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. In: *J. Comput. Chem.*, **25**, Nr. 12, S. 1463–1473 (2004).
- [169] GRIMME, S.: Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. In: *J. Comput. Chem.*, **27**, Nr. 15, S. 1787–1799 (2006).

- [170] BECKE, A. D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.*, **98**, Nr. 7, S. 5648–5652 (1993).
- [171] LEE, C.; YANG, W. & PARR, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B*, **37**, Nr. 2, S. 785–789 (1988).
- [172] CIVALLERI, B.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; VALENZANO, L. & UGLIENGO, P.: B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D*) as applied to molecular crystals. In: *Cryst. Eng. Comm.*, **10**, Nr. 4, S. 405–410 (2008).
- [173] SCHÄFER, A.; HUBER, C. & AHLRICHS, R.: Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. In: *J. Chem. Phys.*, **100**, Nr. 8, S. 5829–5835 (1994).
- [174] DUNNING JR., T. H.: Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. III. In: *J. Chem. Phys.*, **55**, Nr. 2, S. 716–723 (1971).
- [175] MCLEAN, A. D. & CHANDLER, G. S.: Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. In: *J. Chem. Phys.*, **72**, Nr. 10, S. 5639–5648 (1980).
- [176] WEIGEND, F.: Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, Nr. 9, S. 1057–1065 (2006).
- [177] MØLLER, C. & PLESSET, M. S.: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. In: *Phys. Rev.*, **46**, Nr. 7, S. 618–622 (1934).
- [178] WEIGEND, F. & HÄSER, M.: RI-MP2: first derivatives and global consistency. In: *Theo. Chem. Acc.*, **97**, Nr. 1, S. 331–340 (1997).
- [179] GRIMME, S.: Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies. In: *J. Chem. Phys.*, **118**, Nr. 20, S. 9095–9102 (2003).
- [180] SCHÄFER, A.; HORN, H. & AHLRICHS, R.: Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. In: *J. Chem. Phys.*, **97**, Nr. 4, S. 2571–2577 (1992).
- [181] WEIGEND, F.; HÄSER, M.; PATZELT, H. & AHLRICHS, R.: RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency. In: *Chem. Phys. Lett.*, **294**, Nr. 13, S. 143 – 152 (1998).
- [182] HÄTTIG, C. & WEIGEND, F.: CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. In: *J. Chem. Phys.*, **113**, Nr. 13, S. 5154–5161 (2000).
- [183] CHRISTIANSEN, O.; KOCH, H. & JØRGENSEN, P.: The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. In: *Chem. Phys. Lett.*, **243**, Nr. 56, S. 409 – 418 (1995).
- [184] HELLWEG, A.; GRÜN, S. A. & HÄTTIG, C.: Benchmarking the performance of spin-component scaled CC2 in ground and electronically excited states. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, Nr. 28, S. 4119–4127 (2008).

-
- [185] LÖWDIN, P.-O.: Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. In: *Phys. Rev.*, **97**, Nr. 6, S. 1474–1489 (1955).
- [186] LIU, W.: *Exciton Coupling in Valence and Core Excited Aggregates of π -Conjugated Molecules*. Dissertation, Universität Würzburg (2011).
- [187] WOLFRAM RESEARCH INC.: *Mathematica, Version 6.0* (Wolfram Research, Inc., IL-Champaign, 2007).
- [188] REDFIELD, A. G.: The theory of the relaxation processes. In: *Adv. Magn. Resonance*, **1**, S. 1–32 (1966).
- [189] ISHIZAKI, A. & FLEMING, G. R.: On the adequacy of the Redfield equation and related approaches to the study of quantum dynamics in electronic energy transfer. In: *J. Chem. Phys.*, **130**, Nr. 23, S. 234110 (2009).
- [190] DALIBARD, J.; CASTIN, Y. & MØLMER, K.: Wave-function approach to dissipative processes in quantum optics. In: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, Nr. 5, S. 580–583 (1992).
- [191] MØLMER, K.; CASTIN, Y. & DALIBARD, J.: Monte Carlo wave-function method in quantum optics. In: *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, Nr. 3, S. 524–538 (1993).
- [192] VAN KAMPEN, N. G.: *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (Elsevier, Amsterdam, 1992).
- [193] WALTER, C.; KRITZER, R.; SCHUBERT, A.; MEIER, C.; DOPFER, O. & ENGEL, V.: Dissipative Wave Packet Dynamics of Hydrophobic \rightarrow Hydrophilic Site Switching in Phenol-Ar Clusters. In: *J. Phys. Chem. A*, **114**, Nr. 36, S. 9743–9748 (2010).
- [194] DE VICO, L.; OLIVUCCI, M. & LINDH, R.: New General Tools for Constrained Geometry Optimizations. In: *J. Chem. Theory Comput.*, **1**, Nr. 5, S. 1029–1037 (2005).
- [195] QUAPP, W. & HEIDRICH, D.: Analysis of the concept of minimum energy path on the potential energy surface of chemically reacting systems. In: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **66**, S. 245–260 (1984).
- [196] GIERSCHNER, J.; HUANG, Y.-S.; VAN AVERBEKE, B.; CORNIL, J.; FRIEND, R. H. & BELJONNE, D.: Excitonic versus electronic couplings in molecular assemblies: The importance of non-nearest neighbor interactions. In: *J. Chem. Phys.*, **130**, Nr. 4, S. 044105 (2009).
- [197] PONDER, J. W. & RICHARDS, F. M.: An efficient newton-like method for molecular mechanics energy minimization of large molecules. In: *J. Comput. Chem.*, **8**, Nr. 7, S. 1016–1024 (1987).
- [198] REN, P. & PONDER, J. W.: Consistent treatment of inter- and intramolecular polarization in molecular mechanics calculations. In: *J. Comput. Chem.*, **23**, Nr. 16, S. 1497–1506 (2002).
- [199] PONDER, J. W.; WU, C.; REN, P.; PANDE, V. S.; CHODERA, J. D.; SCHNIEDERS, M. J.; HAQUE, I.; MOBLEY, D. L.; LAMBRECHT, D. S.; DIStASIO, R. A.; HEAD-GORDON, M.; CLARK, G. N. I.; JOHNSON, M. E. & HEAD-GORDON, T.: Current Status of the AMOEBA Polarizable Force Field. In: *J. Phys. Chem. B*, **114**, Nr. 8, S. 2549–2564 (2010).

- [200] STONE, A. J.: Distributed Multipole Analysis: Stability for Large Basis Sets. In: *J. Chem. Theo. Comput.*, **1**, Nr. 6, S. 1128–1132 (2005).
- [201] FRISCH, M. J. *et al.*: Gaussian 03, Revision C.02 (2004), Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [202] FERRETTI, A.; GRANUCCI, G.; PERSICO, M. & VILLANI, G.: Quantum-Mechanical and Semiclassical Dynamics at a Conical Intersection. In: *J. Chem. Phys.*, **104**, Nr. 14, S. 5517–5527 (1996).
- [203] CATTANEO, P. & PERSICO, M.: Wave Packet Dynamics in the Presence of a Conical Intersection. In: *J. Phys. Chem. A*, **101**, Nr. 19, S. 3454–3460 (1997).
- [204] KURRLE, D. & PFLAUM, J.: Exciton diffusion length in the organic semiconductor diindenoperylene. In: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, Nr. 13, S. 133306 (2008).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit sowie der hier präsentierten Projekte beigetragen haben. Das gilt allen voran dem Betreuer dieser Arbeit, Prof. Dr. Volker Engel, für die Bereitstellung der spannenden Themen und der durchgehend hilfreichen Unterstützung und Förderung durch die Teilnahme an Tagungen und Workshops sowie durch die lehrreichen Mitarbeiterseminare. Für die Chance, auch eigene Ideen verfolgen zu können, sowie für das entgegengebrachte Vertrauen u. a. bei der Vorbereitung der Graduiertenkollegkonferenz bin ich sehr dankbar. Des Weiteren gilt mein Dank

- allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Engel – Dr. Joachim Seibt (Uni Lund, SE), Robert Kritzer, Klaus Renziehausen, Dr. Mirjam Falge, Jost Henkel, Kilian Hader, Christoph Brüning, Johannes Wehner, Martin Keß, Christopher Postler und Julian Albert – für abwechslungsreiche, spannende Diskussionen zu vielfältigen Themen, für eine tolle Atmosphäre inner- und außerhalb der Büros, für eine wirklich schöne Zeit und jede Menge Spaß. Joachim und Klaus danke ich insbesondere für die Einführung in das komplexe Thema der zweidimensionalen Spektroskopie und Christoph für den unverzichtbaren technischen Support.
- Prof. Dr. Ingo Fischer für die Betreuung meiner Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs 1221 und der Begutachtung der vorliegenden Dissertation, sowie seinem gesamten Arbeitskreis, vor allem Dr. Juliane Köhler, für eine tolle gemeinsame Zeit im 2. Stock der PC.
- dem Sprecher des Graduiertenkollegs 1221, Prof. Dr. Bernd Engels für die Aufnahme ins GRK sowie für eine super Zusammenarbeit bei den in Kapitel 6 vorgestellten Projekten, für konstruktive Gespräche und nicht zuletzt auch für die vielen Exkursionen, die den wissenschaftlichen Austausch ebenso förderten wie das super Arbeitsklima in der TC. Für die stets gute Stimmung und für viele gemeinsame Aktionen neben der Arbeit möchte ich mich beim gesamten AK Engels und für seinen Einsatz vor allem bei Johannes Becker bedanken. Besonders hervorheben möchte ich Volker Settels,

auf dessen quantenchemischen Rechnungen an PBI und PTCDA die in Kapitel 6 präsentierten Arbeiten basieren. Die gute, freundschaftliche Zusammenarbeit, die zahlreichen Auseinandersetzungen und gemeinsamen Besuche von Konferenzen haben wesentlich zur Ausarbeitung der verwendeten Ansätze beigetragen. Dr. Maxim Tafipolski danke ich für die Bereitstellung der relaxierten Kristallgeometrien in Abschnitt 6.2 sowie für die vielen interessanten Literaturhinweise.

- Prof. Dr. Christoph Meier (Uni Toulouse, FR) für einen tollen Aufenthalt mit interessanten Einblicken an der Université Paul Sabatier in Toulouse im Rahmen des PROCOTE Förderprogramms und für die Einführung in die Berechnung des Operators der kinetischen Energie in beliebigen Koordinaten.
- Prof. Dr. Stefan Lochbrunner (Uni Rostock) für die zur Verfügung gestellten experimentellen Daten sowie für die hilfreichen Hinweisen und grundlegenden Diskussionen über die in Abschnitt 6.1 vorgestellten Ansätze.
- ebenfalls für sehr hilfreichen Austausch und spannende Gespräche und gute Ideen zur Dynamik in Aggregaten Prof. Dr. Reinhold F. Fink (Uni Tübingen) sowie Prof. Dr. Jens Pflaum und Priv.-Doz. Dr. Carsten Deibel. Für seine konstruktive Kritik, wertvolle Hinweise und unvergessliche Debatten in Würzburg und Dresden danke ich ganz besonders Dr. Alexander Eisfeld (MPIPKS Dresden).
- Prof. Dr. Frank Würthner und Dr. Matthias Stolte für hilfreiche Informationen zu Spektren perylenbasierter Aggregate.
- Prof. Dr. Tobias Brixner und seinem Arbeitskreis für die Einladung zur gemeinsamen Exkursion und – insbesondere Dr. Dmitri Voronine (Texas A&M University, USA), Ulrike Selig und Martin Kullmann – für informative Einblicke in die experimentelle 2D-Spektroskopie.
- Priv.-Doz. Dr. Achim Schöll, Markus Scholz und Carol Arantes (Uni Rio de Janeiro, BR) für die Betreuung während eines kurzen Exkurses in die Experimentalphysik zum Thema Inverse Photoelektronenspektroskopie im Rahmen des Graduiertenkollegpraktikums.
- Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer (Uni Heidelberg) für die hilfreiche Einführung in das MCTDH-Programmpaket bei meinem Besuch in Heidelberg.

Vor allem möchte ich mich aber bei Johannes Wehner für sein zuverlässiges Engagement in allen Arbeitsbereichen bedanken: unter vielem anderen für das akribische und aus-

dauernde Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit sowie für zahlreiche Hilfestellungen bei der Verwendung von Lua^AT_EX, PGF/TikZ und gnuplot. Ein ganz großes, herzliches Dankeschön gilt auch Uschi Rüppel für ihre tolle Arbeit und ihre enorme Ausdauer bei allen Organisationsfragen der TC und des GRKs.

Abschließend gilt meine größte Dankbarkeit meinen Eltern, Dittlind und Reinhard, sowie meiner Schwester Sabrina, die mich zu jedem Zeitpunkt meines Studiums und der Promotion ermutigt und unterstützt haben und mir stets hilfreich zur Seite standen.

