

# **Quantendynamische Untersuchungen zur Exzitonenlokalisierung und linearen Spektroskopie in molekularen Oligomeren**

**Dissertation**

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

vorgelegt von

**CHRISTOPH BRÜNING**

aus Berlin

Würzburg 2016



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: .....

2. Gutachter: .....

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: .....

2. Prüfer: .....

3. Prüfer: .....

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am

.....

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>   | <b>5</b>  |
| 2.1      | Quantenmechanik . . . . .  | 5         |
| 2.1.1    | Zeitunabhängige Quantenmechanik . . . . .                                    | 5         |
| 2.1.2    | Zeitliche Entwicklung von quantenmechanischen Systemen . . . . .             | 8         |
| 2.2      | Moleküle und Molekülaggregate . . . . .                                      | 12        |
| 2.2.1    | Molekularer Hamiltonoperator . . . . .                                       | 12        |
| 2.2.2    | Aggregatmodell . . . . .   | 15        |
| 2.3      | Lineare Spektroskopie . . . . .  | 18        |
| 2.3.1    | Lineare Antwort und Autokorrelationsfunktion . . . . .                       | 20        |
| 2.3.2    | Absorptions- und Emissionsspektren von Aggregaten . . . . .                  | 23        |
| 2.3.3    | Numerische Bestimmung der Korrelationsfunktion . . . . .                     | 26        |
| <b>3</b> | <b>Numerische Methoden</b>   | <b>29</b> |
| 3.1      | Split-Operator . . . . .   | 30        |
| 3.2      | MCTDH . . . . .  | 33        |
| 3.2.1    | Bewegungsgleichungen . . . . .   | 34        |
| 3.2.2    | Das Constant Mean Field Integrationsschema . . . . .                         | 37        |
| 3.2.3    | Das DVR-Grid und Mode Combination . . . . .                                  | 38        |
| 3.3      | Propagation in imaginärer Zeit . . . . .                                     | 39        |
| 3.4      | Eingesetzte Software . . . . .   | 40        |
| <b>4</b> | <b>Absorption und Emission von <i>cis</i>-Indolenin-Squarain-Farbstoffen</b> | <b>41</b> |
| 4.1      | Analytische Betrachtung des rein elektronischen Falls . . . . .              | 44        |
| 4.2      | Ein-Moden-Modell . . . . .   | 46        |
| 4.3      | Zwei-Moden-Modell . . . . .  | 52        |
| 4.4      | Zusammenfassung . . . . .  | 56        |
| <b>5</b> | <b>Analyse der Absorptionsbanden von molekularen Aggregaten</b>              | <b>59</b> |
| 5.1      | Analytischer Ausdruck für die Korrelationsfunktion . . . . .                 | 63        |
| 5.2      | Variation der Parameter . . . . .  | 67        |
| 5.2.1    | Kopplungsstärke und Huang-Rhys-Faktor . . . . .                              | 68        |
| 5.2.2    | Einfluss der Aggregatgröße . . . . .   | 72        |

|                |  |            |
|----------------|--|------------|
| 5.3            | Identische Spektren bei verschiedenen Systemen . . . . .   | 74         |
| 5.4            | Zusammenfassung . . . . .  | 77         |
| <b>6</b>       | <b>Lokalisierung von Anregungsenergie in molekularen Aggregaten</b>                                    | <b>79</b>  |
| 6.1            | Lokalisierungseffekte in Oligomeren . . . . .  | 84         |
| 6.2            | Lokalisierung bei Anregung in einen Eigenzustand . . . . .   | 89         |
| 6.3            | Selbstlokalisierung durch eine vibrationsangeregte Startwellenfunktion . .                             | 96         |
| 6.3.1          | Populationsdynamik bei elektronischer Kopplung mit einer Null-<br>stelle am Potentialminimum . . . . . | 97         |
| 6.3.2          | Populationsdynamik bei konstanter elektronischer Kopplung . . .  | 104        |
| 6.4            | Zusammenfassung . . . . .  | 110        |
| <b>7</b>       | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>113</b> |
| <b>8</b>       | <b>Summary</b>   | <b>117</b> |
| <b>Anhänge</b> |  |            |
| <b>A</b>       | <b>Herleitung der MCTDH-Bewegungsgleichungen</b>   | <b>121</b> |
| <b>B</b>       | <b>Herleitung der Kopplungselemente für die Squarain-Spektren</b>                                      | <b>127</b> |
| <b>C</b>       | <b>Störungstheoretische Berechnung von Absorptionsspektren molekularer<br/>Aggregate</b>               | <b>133</b> |
| <b>D</b>       | <b>Numerische Details</b>  | <b>141</b> |
|                | <b>Literatur</b>   | <b>145</b> |

# 1 Einleitung

Viele Prozesse, die in der Natur ablaufen, oder die sich Menschen zunutze machen, benötigen Energie und eines der wichtigsten „Transportmittel“ für diese Energie ist Licht. Trifft Licht auf Materie wie etwa ein Molekül, so kann ein Lichtquant absorbiert werden. Die Energie liegt dann in Form eines veränderten Zustands des Moleküls vor und steht so für weitere physikalische und chemische Prozesse zur Verfügung. Der wohl bekannteste natürliche Vorgang dieser Art ist die Photosynthese, bei der mit Hilfe von Lichtenergie aus energiearmen Substanzen wie Wasser und Kohlenstoffdioxid energiereiche Stoffe wie etwa Zucker gebildet werden [1, 2]. Ein technologisches Beispiel für die Nutzung von Lichtenergie ist die Photovoltaik. Hier wird durch Lichtabsorption zunächst ein sogenanntes *Exziton* gebildet [3], das sich dann an einer Grenzfläche in freie Ladungsträger trennt, wodurch ein elektrischer Strom zustandekommt.

In vielen Fällen absorbiert nicht ein einzelnes Molekül das einfallende Photon, sondern eine Gruppe benachbarter Molekülen, die miteinander in Wechselwirkung stehen. So wird im viel diskutierten Beispiel des FMO-Lichtsammelkomplexes, der in grünen Schwefelbakterien der Gattung *Chlorobium* vorkommt, die aktive Einheit aus sieben oder acht Farbstoffmolekülen gebildet, deren räumliche Anordnung durch ein sie umgebendes Protein bestimmt wird [4]. Auch der Transport der Anregungsenergie zur Grenzfläche oder zum Reaktionszentrum erfolgt über die Wechselwirkung mehrerer Moleküle [5, 6]. Mit solchen Molekülaggregaten oder Molekül-Oligomeren (vom griechischen *ὀλίγος*, dt. „einige“ oder „wenige“), wenn auch nicht am illustrativen Beispiel der Photosynthese, beschäftigt sich diese Doktorarbeit. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf ihren Absorptionseigenschaften und auf der Dynamik des Energietransports nach der Absorption.

Die Prozesse in biologischen Systemen laufen sehr effizient ab, und diesem Vorbild versucht man mit Technologien wie Solarzellen aus organischen Farbstoffen zu folgen. Der Energietransport in organischen Solarzellen ist jedoch an verschiedenen Verlustmechanismen ausgesetzt, deren Ursachen auf molekularer Ebene zu suchen sind. Einer der Verlustkanäle ist das sogenannte *Self-trapping* der generierten Exzitonen. Dabei gehen die beteiligten Moleküle schnell in einen Zustand über, von dem aus die Anregungsenergie nicht mehr auf andere Moleküle übertragen werden kann [7]. Bei perylenbasierten Farbstoffen, die als aussichtsreiche Kandidaten für eine Anwendung in organischen Solarzellen gelten [8], wird dies darauf zurückgeführt, dass die Anregungsenergie, die zunächst auf mehrere Moleküle verteilt ist – für  $\alpha$ -Perylen wird eine Zahl von 16 Monomeren genannt [9] – auf einer Untereinheit aus zwei Monomeren lokalisiert [10]. Dieses Dimer geht dann durch eine schnelle Verzerrung der Monomere in einen Zustand über, in dem das Exziton „gefangen“ ist [11–14]. Ein weiterer Mechanismus, der zu einer Lokalisation von Anregungs-

energie führt, ist eine zeitabhängige Störung am Molekülaggregat, etwa durch den Stoß mit einem Lösemittelmolekül [15]. Dies lässt sich über eine durch die Störung gebrochene Symmetrie des Aggregats erklären.

Zur Untersuchung von molekularen Systemen werden oft spektroskopische Methoden angewandt. Die *linearen* Absorptions- und Emissionsspektren geben zunächst Aufschluss über die energetische Lage der Zustände, die das Molekül oder Molekülaggregat einnehmen kann. Mittels *Transienter Absorption* kann man die zeitliche Entwicklung eines Systems beobachten – etwa den Übergang in den Fallenzustand beim Exziton-Self-Trapping [12]. Die Kopplung zwischen Monomeren in einem Aggregat kann durch zweidimensionale Spektroskopie beobachtet werden [16]. Schließlich wird die Form von linearen Spektren auch dazu herangezogen, die Anzahl der Monomereinheiten zu bestimmen, über die sich ein Exziton erstreckt [17, 18].

Zur Analyse der experimentellen Daten sind oft theoretische Untersuchungen notwendig. Ein zentrales Element ist dabei die Beschreibung des Systems durch einen Hamiltonoperator, in den alle Energiebeiträge eingehen, die für das System und den betrachteten Prozess eine Rolle spielen. In Modellen wird durch das Identifizieren weniger einflussreicher Parameter die Komplexität der Beschreibung reduziert. Dies macht es möglich, die Auswirkungen von Änderungen der Eingangsgrößen auf spektrale oder Transporteigenschaften systematisch zu untersuchen. Dabei müssen jedoch die Grenzen der Modelle berücksichtigt werden. So kann ein Modell beispielsweise das Absorptionsspektrum eines Molekülaggregats sehr gut wiedergeben, aber gleichzeitig Effekte vernachlässigen, die für sein Emissionsspektrum relevant sind [11].

Die Zeitskala, auf denen die angesprochenen Transfer- und Trappingprozesse stattfinden, liegt im Bereich von Femto- bis Picosekunden. Dies ist auch die charakteristische Zeitskala für die Bewegung der Atomrümpfe in Molekülen, also für eine Schwingungsbewegung der Moleküle. Dadurch wird die Kernbewegung zu einem wichtigen Einfluss für die zunächst rein elektronisch erscheinenden Transferprozesse [19, 20], wie man auch an der erwähnten Verzerrungsbewegung beim Self-Trapping erkennen kann. Insbesondere sind an biologischen Lichtsammelkomplexen vibronische *Kohärenzen* zu beobachten [21]. Dies macht es prinzipiell notwendig, auch für die Beschreibung der Kernbewegung ein quantenmechanisches Modell zu verwenden.

Dabei muss jedoch beachtet werden, dass große Moleküle, und mehr noch Molekülaggregate, viele Schwingungsfreiheitsgrade aufweisen: Im Allgemeinen kommen für jedes zusätzliche Atom in einem Molekül drei Freiheitsgrade hinzu. Vor dem Hintergrund, dass das numerisch exakte Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung nur für wenige Freiheitsgrade praktisch möglich ist, müssen methodische Näherungen eingeführt werden.

Einen Ansatz stellen dabei semiklassische Methoden dar, in denen Quanteneffekte mit einem Phasenfaktor verknüpft werden, der entlang einer klassisch bestimmten Teilchenbahn berechnet wird [22]. Die quantenmechanische Wellenfunktion wird darüber hinaus durch einen Schwarm von einzelnen Trajektorien repräsentiert, deren Anfangswerte durch eine geeignete Verteilungsfunktion bestimmt werden [23, 24]. Das Berücksichtigen nichtadia-

---

batischer Effekte und externer Felder führt dann auf Methoden, die unter dem Stichwort „Surface Hopping“ zusammengefasst werden [25–27].

Im Gegensatz zu solchen semiklassischen Ansätzen, die am Skalierungsverhalten des Problems angreifen, stehen quantenmechanische Methoden, die die Skalierung der numerisch exakten Lösung beibehalten, jedoch durch ihre Näherungen zu einer kleinen Basisgröße führen. Dadurch lassen sich Systeme mit bis zu etwa 50 Freiheitsgraden noch effizient berechnen. Darüber hinaus werden mit ihnen nichtadiabatische Effekte wie etwa die Dynamik an konischen Durchschneidungen oder vermiedenen Kreuzungen und weitere quantenmechanische Besonderheiten intrinsisch korrekt beschrieben. Ein prominenter Vertreter dieser Gruppe ist die MCTDH-Methode [28–30] (*Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*). Darin wird die Reduktion der Basisgröße durch zeitlich veränderliche, nicht notwendigerweise orthogonale [31], Basisfunktionen erreicht. Dies ermöglicht zu jedem Zeitpunkt die Verwendung einer optimierten Basis für die numerische Rechnung.

Die effiziente Lösung der im MCTDH-Ansatz auftretenden Differentialgleichungen erfordert, dass der Hamiltonoperator des untersuchten Systems eine bestimmte Form aufweist oder sich entsprechend umformen lässt [32]. Diese Form liegt in konstruierten Modellsystemen, anders als in der Beschreibung vollständiger Moleküle, häufig ohne weiteres vor. Die MCTDH-Methode eignet sich somit besonders für Untersuchungen an solchen Modellen. Sie kommt daher in dieser Arbeit für größere Aggregatmodelle zum Einsatz, neben einem numerisch exakten Verfahren bei kleineren Systemen.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die Grundlagen, die für das Verständnis der Arbeit nötig sind, kurz zusammengefasst. Dabei wird auch das Modell begründet, das in den folgenden Kapiteln zur Beschreibung der Molekülaggregate benutzt wird. Die Untersuchung solcher Aggregat-Modellsysteme erfolgt anhand von Daten, die durch die numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung gewonnen werden. Kapitel 3 beschreibt die dabei verwendeten numerischen Methoden. Besonderes Augenmerk liegt hier auf der Herleitung der MCTDH-Bewegungsgleichungen, denn an ihr können die Charakteristika und Stärken dieser Methode am besten verdeutlicht werden.

Kapitel 4 befasst sich mit den Absorptions- und Emissionsspektren von Makrozyklen aus Squarain-Farbstoffmolekülen. Die Aggregate bestehen aus drei oder vier Monomereinheiten, die in einer ringförmigen Struktur kovalent gebunden sind. Ihre Spektren zeigen zum einen einen großen Stokes-Shift und ein Emissionsmaximum im nahen Infrarot, was sie zu einem vielversprechenden Material für viele praktische Anwendungen macht, und weisen zum anderen eine ungewöhnliche vibronische Struktur auf. Ziel der Untersuchung ist, diese Spektren sowohl in ihrer Form als auch in ihrer Lage anhand von Modellrechnungen zu erklären [33].

Solche Untersuchungen werfen die Frage nach der Eindeutigkeit ihrer Ergebnisse auf. Daher wird in Kapitel 5 am Beispiel von PBI-Aggregaten der Einfluss verschiedener Parameter auf die Form des Absorptionsspektrums untersucht [34]. Hierbei zeigt sich, dass vor allem die Aggregatgröße eine wichtige Grundlage für die Interpretation spektroskopischer Daten darstellt.

Kapitel 6 behandelt die Populationsdynamik von angeregten molekularen Aggregaten, hier wieder am Beispiel von PBI-Farbstoffen, die einer äußeren Störung ausgesetzt sind [35]. Diese Störung führt zu einer Lokalisation der Anregungsenergie auf einem Teil des Aggregats. Das Lokalisierungsverhalten lässt sich dabei durch die gezielte Präparation eines Anfangszustands steuern. Außerdem zeigt sich, dass es bei einer Kombination verschiedener Anregepulse auch ohne externe Störung zu einem Lokalisationseffekt kommen kann. Eine abschließende Zusammenfassung der Arbeit in deutscher bzw. englischer Sprache findet sich in den Kapiteln 7 und 8.



# 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zusammengefasst, die für das Verständnis dieser Arbeit relevant sind. Den Rahmen für alle folgenden Untersuchungen bildet die Quantenmechanik. Daher befasst sich Abschnitt 2.1 zunächst mit ihren grundlegenden Zusammenhängen. In Abschnitt 2.2 folgt dann eine quantenmechanische Beschreibung von Molekülen und molekülähnlichen Systemen sowie insbesondere von Aggregaten solcher Systeme. Abschnitt 2.3 befasst sich schließlich mit der linearen Spektroskopie zur Untersuchung von molekularen Aggregaten.

## 2.1 Quantenmechanik

### 2.1.1 Zeitunabhängige Quantenmechanik

Das mathematische Modell für ein quantenmechanisches System ist ein Zustandsvektor  $\Psi$  in einem komplexen Hilbertraum [36, 37]. Dabei wird häufig die sogenannte *Dirac-Notation* benutzt, in der ein Vektor im Hilbertraum als  $|\Psi\rangle$  notiert wird. Das Skalarprodukt zwischen zwei Vektoren  $\Psi$  und  $\Phi$  schreibt man als  $\langle\Phi|\Psi\rangle$ , wobei für das Vertauschen der Vektoren  $\langle\Phi|\Psi\rangle = \langle\Psi|\Phi\rangle^*$  gilt. In Anlehnung an das englische Wort „bracket“, deutsch „Klammer“, wird  $\langle\Psi|$  als *Bra*- und  $|\Psi\rangle$  als *Ket*-Vektor bezeichnet.

Eine beobachtbare Größe oder *Observable*  $O$  wird dann durch einen hermiteschen Operator  $\hat{O}$  in diesem Hilbertraum beschrieben: Wenn ein klassisches Gegenstück zu einer quantenmechanischen Observablen existiert, entspricht der Erwartungswert des Operators  $\langle\hat{O}\rangle$  dem klassischen Messwert. In Dirac-Notation gilt  $\langle\hat{O}\rangle = \langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle$ , wenn sich das System im Zustand  $|\Psi\rangle$  befindet. Die Beschreibung der Messung an sich und ihrer Wirkung auf das Quantensystem ist jedoch kompliziert. So führen verschiedene Lösungsansätze zu unterschiedlichen Interpretationen der Quantenmechanik [38, 39].

Ein wichtiger Operator ist der *Hamiltonoperator* oder *Hamiltonian*  $\hat{H}$ . Sein Erwartungswert  $\langle\hat{H}\rangle$  entspricht der klassischen Gesamtenergie des Systems. Der Hamiltonoperator besteht aus dem Operator der kinetischen Energie  $\hat{T}$  und dem Operator der potentiellen Energie  $\hat{V}$ :

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

In Analogie zur klassischen Hamiltonfunktion gilt

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}), \quad (2.2)$$

wenn das Potential  $\hat{V}$  nur eine Funktion des Ortes ist, und nicht von der Zeit oder dem Impuls abhängt. Dabei bezeichnet  $\hat{p}$  den Impulsoperator und  $\hat{x}$  den Ortsoperator, und  $m$  beschreibt als effektive Masse die Trägheit des Systems.

Den Hamiltonoperator hat Eigenwerte oder *Eigenenergien*  $E_i$  und dazugehörige Eigenvektoren oder *Eigenzustände*  $|\psi_i\rangle$ . Die entsprechende Eigenwertgleichung

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \quad (2.3)$$

wird als *zeitunabhängige Schrödingergleichung* bezeichnet. Sie ist eine der grundlegenden Gleichungen der Quantenmechanik. Die Eigenzustände des Hamiltonoperators heißen analog dazu *stationäre Zustände*. Der Grund für die Bezeichnungen „zeitunabhängig“ und „stationär“ wird in Absatz 2.1.2 deutlich.

Die Menge  $\{|\psi_k\rangle\}$  aller normierten Eigenzustände von  $\hat{H}$  stellt eine *Basis* des Hilbertraums dar. Das heißt, die Zustände bilden ein vollständiges Orthonormalsystem mit den Eigenschaften

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}, \quad (2.4a)$$

mit dem Kronecker-Delta  $\delta_{ij}$ , und

$$\sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| = \mathbf{1}. \quad (2.4b)$$

Dies erlaubt es, einen beliebigen Zustandsvektor  $|\Psi\rangle$  als Linearkombination der stationären Zustände mit komplexwertigen Koeffizienten  $c_i$  zu schreiben:

$$|\Psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \underbrace{\langle\psi_i|\Psi\rangle}_{c_i}. \quad (2.5)$$

Eine weitere häufig genutzte Basis sind die Eigenzustände  $|x\rangle$  des Ortsoperators  $\hat{x}$ :

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle. \quad (2.6)$$

Dieser Operator hat ein kontinuierliches Spektrum, so dass die Orthonormalitätsbedingungen hier

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x-x'), \quad (2.7a)$$

mit  $\delta(x-x')$  als Dirac-Deltafunktion, und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle\langle x| = \mathbf{1} \quad (2.7b)$$

lauten. Stellt man nun einen Zustand  $|\Psi\rangle$  in dieser Basis dar, also

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle\langle x|\Psi\rangle, \quad (2.8)$$

treten Koeffizienten der Form  $\langle x | \Psi \rangle$  auf. Sie werden als *Ortswellenfunktion*  $\Psi(x)$  bezeichnet. Wenn ein Zustand  $|\Phi\rangle$  ein Eigenzustand zu einem Operator ist, dann heißt seine Ortsdarstellung  $\Phi(x) = \langle x | \Phi \rangle$  auch *Eigenfunktion* dieses Operators.

Analog zum Ortsoperator werden die Eigenzustände  $|p\rangle$  des Impulsoperators  $\hat{p}$  als Basis genutzt. Für sie gilt

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle, \quad (2.9a)$$

$$\langle p | p' \rangle = \delta(p - p'), \quad (2.9b)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p| = \mathbf{1} \quad (2.9c)$$

und

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p | \Psi \rangle. \quad (2.10)$$

Die Koeffizienten dieser Entwicklung heißen *Impulswellenfunktion*  $\tilde{\Psi}(p) = \langle p | \Psi \rangle$ . Orts- und Impulswellenfunktion können ineinander überführt werden, denn sie tragen die gleiche Information über das System.

Um die genaue Form der Transformation zu bestimmen ist noch ein Zusammenhang zwischen verschiedenen Observablen nötig. In der klassischen Mechanik wird dieser durch die Poissonklammer  $\{A, B\}$  der Phasenraumfunktionen  $A$  und  $B$  bestimmt [40]. Das Korrespondenzprinzip zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik verlangt nun, dass die mathematische Struktur hinter beiden Formalismen die gleiche ist. Dazu wird in der Quantenmechanik die Poissonklammer durch den *Kommutator*  $\frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]$  ersetzt, wobei

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.11)$$

gilt. Für die Größen Ort und Impuls ist die Poissonklammer  $\{x, p\} = 1$ . In der Quantenmechanik bedeutet dies für den Kommutator von Orts- und Impulsoperator

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (2.12)$$

Aus dem Satz von Stone [41] folgt, dass ein unitärer Operator  $U_s(\hat{p}) = e^{-\frac{is\hat{p}}{\hbar}}$  existiert, da der Impulsoperator  $\hat{p}$  hermitesch ist. Man kann nun mithilfe des Kommutators (2.12) zeigen (Abschnitt 2.11 in Ref. [36]), dass das Anwenden von  $U_s(\hat{p})$  auf eine Wellenfunktion eine Translation um den Betrag  $s$  entlang der  $x$ -Achse bewirkt. Daraus folgt die Form des Impulsoperators in Ortsdarstellung:

$$\hat{p}\Psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x). \quad (2.13)$$

Die Eigenfunktionen des Impulsoperators in Ortsdarstellung sind ebene Wellen der Form

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}. \quad (2.14)$$

Damit kann man nun Wellenfunktionen von der Impuls- in die Ortsdarstellung transformieren, denn unter Ausnutzung von (2.9c) gilt

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= \langle x | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle x | p \rangle \langle p | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar} p x} \tilde{\Psi}(p). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die inverse Transformation von der Orts- in die Impulsdarstellung lautet analog

$$\tilde{\Psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \Psi(x). \quad (2.16)$$

Orts- und Impulsdarstellung eines quantenmechanischen Zustands sind also durch eine Fourier-Transformation [42] miteinander verknüpft.

## 2.1.2 Zeitliche Entwicklung von quantenmechanischen Systemen

Die Zeit wird in der nicht-relativistischen Quantenmechanik nicht als Observable behandelt und durch einen Operator beschrieben, sondern als einfacher reeller Parameter. Eine formale Begründung dafür ist, dass der Hamiltonoperator sonst zwingend ein kontinuierliches Spektrum besäße [43]. Nichtsdestotrotz kann ein quantenmechanisches System einer zeitlichen Entwicklung unterliegen.

Mathematisch soll die Norm eines Zustandsvektors während der Zeitentwicklung erhalten bleiben. Daher wird diese durch einen unitären Operator  $U(t, t_0)$  beschrieben, der auf die Wellenfunktion wirkt:

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle. \quad (2.17)$$

Daraus folgen weitere Eigenschaften des Zeitentwicklungsoperators:

$$U(t_0, t_0) = \mathbf{1}, \quad (2.18a)$$

$$U(t, t_0) = U(t, t')U(t', t_0) \quad \forall t' \quad (2.18b)$$

und

$$U(t_0, t) = U^\dagger(t, t_0). \quad (2.18c)$$

Als unitärer Operator wird, wiederum nach dem Satz von Stone, auch der Zeitentwicklungsoperator  $U$  durch einen hermiteschen Operator erzeugt, der hier als  $\hat{G}$  bezeichnet

wird. So kann analog zur Ortsdarstellung des Impulsoperators (2.13) eine Bewegungsgleichung für den Zustandsvektor aufgestellt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\hat{G}|\Psi(t)\rangle. \quad (2.19)$$

Die zeitliche Entwicklung von einer Messgröße  $\langle\hat{A}\rangle$  ist dann durch die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle &= \langle\Psi|\hat{A}|\dot{\Psi}\rangle + \langle\dot{\Psi}|\hat{A}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}|\Psi\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|\hat{A}\hat{G}|\Psi\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|\hat{G}\hat{A}|\Psi\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A},\hat{G}]\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

gegeben. In der klassischen Mechanik wird die Zeitentwicklung von Observablen durch ihre explizite Zeitabhängigkeit und durch ihre Poissonklammer mit der Hamiltonfunktion bestimmt [40]. In Analogie dazu kann man im quantenmechanischen Fall den Generator  $\hat{G}$  mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  identifizieren. Dies führt zur *zeitabhängigen Schrödingergleichung*:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle. \quad (2.21)$$

Der Hamiltonian kann dabei selbst von der Zeit abhängen. Wenn das nicht der Fall ist, bleibt wie in der klassischen Mechanik der Energieerwartungswert  $\langle\hat{H}\rangle$  des Systems konstant, denn für den Kommutator in (2.20) gilt  $[\hat{H},\hat{H}] = 0$ . Darüber hinaus nimmt in diesem Fall der Zeitentwicklungsoperator die einfache Form

$$U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\cdot(t-t_0)} \quad (2.22)$$

an.

Falls sich das System sich in einem Eigenzustand  $|\psi_i\rangle$  von  $\hat{H}$  befindet, kann man die stationäre Schrödingergleichung (2.3) einsetzen. Damit vereinfacht sich Gleichung (2.21) zu

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle, \quad (2.23)$$

was durch

$$|\psi_i(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_i(t-t_0)}|\psi_i(t_0)\rangle \quad (2.24)$$

gelöst wird. Der Zustand dieses Systems ändert sich mit der Zeit nur um einen globalen Phasenfaktor. Dieser hebt sich jedoch bei Messgrößen, also Erwartungswerten, wieder heraus. Daher werden die Eigenzustände von  $\hat{H}$  als *stationäre Zustände* bezeichnet.

Ein beliebiger Zustand  $|\Psi\rangle$  lässt sich wie in Gleichung (2.5) in stationäre Zustände entwickeln, so dass für seine Zeitentwicklung

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i e^{-\frac{i}{\hbar}E_i(t-t_0)} c_i(t_0) |\psi_i\rangle \quad (2.25)$$

gilt. Wenn also der Zustand des Systems zu einem Zeitpunkt  $t_0$  und die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators bekannt sind, kann der Zustandsvektor zu jedem beliebigen Zeitpunkt bestimmt werden.

Für einen zeitabhängigen Hamiltonian kann aus der Schrödingergleichung (2.21) durch die Integration

$$i\hbar \int_{t_0}^t dt' \frac{\partial}{\partial t'} |\Psi(t')\rangle = \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') |\Psi(t')\rangle, \quad (2.26)$$

der Zustand  $|\Psi(t)\rangle$ , der die Gleichung löst, rekursiv formuliert werden. Dazu löst man das formal Integral auf der linken Seite, also

$$i\hbar (|\Psi(t)\rangle - |\Psi(t_0)\rangle) = \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') |\Psi(t')\rangle, \quad (2.27)$$

stellt dies nach  $|\Psi(t)\rangle$  um, und setzt das Ergebnis auf der rechten Seite wieder ein:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= |\Psi(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') |\Psi(t_0)\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{H}(t') \hat{H}(t'') |\Psi(t_0)\rangle + \mathcal{O}(\hat{H}^3). \end{aligned} \quad (2.28)$$

In einigen Fällen kann der Gesamt-Hamiltonian in einen zeitunabhängigen Teil  $\hat{H}_0$  und einen zeitabhängigen Teil  $\hat{W}(t)$  aufgeteilt werden:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t). \quad (2.29)$$

Dies kommt beispielsweise dann vor, wenn ein System mit einem externen, sich zeitlich ändernden Feld wechselwirkt. Man kann nun einen Zeitentwicklungsoperator  $U_0(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right]$  einführen, der nur vom stationären Anteil  $H_0$  erzeugt wird. Dieser Operator transformiert den Zustandsvektor des Systems durch

$$|\Psi_I(t)\rangle = U_0^\dagger(t) |\Psi_S(t)\rangle \quad (2.30)$$

vom *Schrödinger-* (Index  $S$ ) ins sogenannte *Wechselwirkungsbild* (Index  $I$  von engl. *interaction picture*). Benutzt man noch die zeitabhängige Schrödingergleichung im Schrödingerbild (2.21), kommt man so zu einer Bewegungsgleichung für den Zustandsvektor im

Wechselwirkungsbild:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_I(t)\rangle &= U_0^\dagger(t) \hat{W}(t) |\Psi_S(t)\rangle = U_0^\dagger(t) \hat{W}(t) \underbrace{U_0(t) U_0^\dagger(t)}_{=1} |\Psi_S(t)\rangle \\ &= \hat{W}_I(t) |\Psi_I(t)\rangle. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die explizite Zeitentwicklung eines Zustands im Wechselwirkungsbild wird also nur noch vom zeitabhängigen Teil des Gesamthamiltonoperators bzw. dem Wechselwirkungsoperator bestimmt. Daher kann eine solche Transformation auch bei einem zeitunabhängigen Wechselwirkungsoperator hilfreich sein.

Wie in Gleichung (2.28) kann der Wechselwirkungsbild-Zustand zum Zeitpunkt  $t$  als

$$\begin{aligned} |\Psi_I(t)\rangle &= |\Psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') |\Psi_I(t_0)\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{W}_I(t') \hat{W}_I(t'') |\Psi_I(t_0)\rangle + \mathcal{O}(\hat{W}_I^3) \end{aligned} \quad (2.32)$$

ausgedrückt werden. Jeder Summand dieser Reihe beinhaltet nun eine bestimmte Anzahl an Wechselwirkungsprozessen, über die integriert wird. Ist der Effekt der Wechselwirkung klein, kann man die Reihe nach  $N$  Gliedern abbrechen. Diese Näherung heißt *zeitabhängige Störungstheorie*  $N$ -ter Ordnung. Für  $N = 2$  gilt also beispielsweise

$$\begin{aligned} |\Psi_I(t)\rangle &\approx |\Psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') |\Psi_I(t_0)\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{W}_I(t') \hat{W}_I(t'') |\Psi_I(t_0)\rangle. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Mit der umgekehrten Transformation zu Gleichung (2.30) bringt man diesen Ausdruck wieder zurück ins Schrödingerbild. Man erhält also für  $t_0 = 0$  in zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} |\Psi_S(t)\rangle &\approx U_0(t) |\Psi_S(0)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' U_0(t-t') \hat{W}(t') U_0(t') |\Psi_S(0)\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' U_0(t-t') \hat{W}(t') U_0(t'-t'') \hat{W}(t'') U_0(t'') |\Psi_S(0)\rangle. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Die Ausdrücke für die anderen Ordnungen sind nach dem gleichen Schema aufgebaut [24].

## 2.2 Moleküle und Molekülaggregate

Die quantenmechanischen Systeme, die in dieser Arbeit untersucht werden, sind Moleküle. Der Fokus liegt dabei auf dem Einfluss von Kernbewegungen auf Anregungstransferprozesse in Suprastrukturen, sogenannten Aggregaten oder Oligomeren, die aus mehreren Molekülen gebildet werden. Zur deren Charakterisierung werden vereinfachte Modelle verwendet. Daher werden in diesem Abschnitt der Hamiltonoperator zur Beschreibung von Molekülen und die verwendeten Vereinfachungen sowie der Modellhamiltonoperator zur Beschreibung der molekularen Aggregate erklärt.

Im Folgenden wird zur besseren Übersichtlichkeit der Gleichungen  $\hbar = 1$  gesetzt.

### 2.2.1 Molekularer Hamiltonoperator

Ein Molekül besteht aus miteinander wechselwirkenden Atomkernen und Elektronen. Der Hamiltonoperator zur Beschreibung dieses Moleküls

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.35)$$

setzt sich daher zusammen aus den kinetischen Energien der Elektronen und der Atomkerne und einer potentiellen Energie, die von den Positionen der Teilchen abhängt. Dabei bezeichnet  $\mathbf{r}$  die Elektronenkoordinaten und  $\mathbf{R}$  die Kernkoordinaten. Für die kinetischen Energien  $\hat{T}_N$  und  $\hat{T}_e$  der Kerne bzw. der Elektronen gilt

$$\hat{T}_N = - \sum_{\nu} \frac{1}{2M_{\nu}} \nabla_{\nu}^2 \quad \text{und} \quad \hat{T}_e = - \sum_i \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2. \quad (2.36)$$

Die potentielle Energie  $\hat{V}$  wird durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen hervorgerufen:

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{2|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\nu, \lambda \neq \nu} \frac{Z_{\nu} Z_{\lambda} e^2}{2|\vec{R}_{\nu} - \vec{R}_{\lambda}|} - \sum_{i, \nu} \frac{Z_{\nu} e^2}{|\vec{R}_{\nu} - \vec{r}_i|} \right]. \quad (2.37)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $M_{\nu}$  die Masse des  $\nu$ -ten Atomkerns und  $Z_{\nu}$  die entsprechende Kernladungszahl. Griechische Indizes ( $\lambda, \nu$ ) bezeichnen hier Atomkerne, lateinische Indizes ( $i, j$ ) Elektronen.

Die Eigenfunktionen  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  des Hamiltonoperators (2.35) können nun in einer Basis von elektronischen Wellenfunktionen  $\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  entwickelt werden:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.38)$$



Diese Basisfunktionen sind die Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonians, der aus der kinetischen Energie der Elektronen und der potentiellen Energie gebildet wird:

$$\underbrace{[\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]}_{=\hat{H}_e} \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = V_n(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.39)$$

Sie hängen wie die Energien  $V_n(\mathbf{R})$  parametrisch<sup>1</sup> von den Kernkoordinaten ab. Diese elektronischen Eigenzustände werden als *adiabatische Zustände* bezeichnet [45] und Gleichung (2.38) dementsprechend als *adiabatische Entwicklung* der Gesamtwellenfunktion. Durch die Projektion  $\langle \varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$  auf einen elektronischen Eigenzustand erhält man dann den Hamiltonoperator  $\hat{H}_N$  für die Kernschrödingergleichung:

$$\hat{H}_N \chi_m(\mathbf{R}) = (\hat{T}_N + V_m(\mathbf{R})) \chi_m(\mathbf{R}) + \sum_n (T_{mn}^{(1)} + T_{mn}^{(2)}) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_m(\mathbf{R}). \quad (2.40)$$

Die Energien  $V_m(\mathbf{R})$  bilden nun für diese Kernschrödingergleichung die potentielle Energie. Sie werden daher *adiabatische Potentialflächen* genannt. Bei der Integration über die Elektronenkoordinaten (Index  $\mathbf{r}$  in den folgenden Gleichungen) muss jedoch beachtet werden, dass auch Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten auftreten. Dies führt zu den *nicht-adiabatischen Kopplungen*

$$T_{nm}^{(1)} = - \sum_{\nu} \frac{1}{2M_{\nu}} \langle \varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \frac{\partial^2}{\partial R_{\nu}^2} \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.41a)$$

und

$$T_{nm}^{(2)} = - \sum_{\nu} \frac{1}{M_{\nu}} \langle \varphi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial R_{\nu}} \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial R_{\nu}}, \quad (2.41b)$$

die man wegen der Ableitung auch als *kinetische Kopplungen* bezeichnet [46]. Werden diese Kopplungen vernachlässigt, spricht man von der *Born-Oppenheimer-Näherung* [47].

Eine andere Herangehensweise ist die Konstruktion einer neuen elektronischen Basis aus elektronischen Wellenfunktionen  $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , die sich bei einer Änderung der Kerngeometrie nicht oder nur wenig verändern. Man spricht davon, dass der elektronische Charakter der Wellenfunktion erhalten bleibt. Dies bedeutet, dass hier die kinetischen Kopplungen (nahezu) verschwinden. Stattdessen treten hier Kopplungsterme

$$\tilde{V}_{nm}(\mathbf{R}) = \langle \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H}_e | \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.42)$$

<sup>1</sup>Der elektronische Hamiltonian weist keine Ableitungen nach den Kernkoordinaten auf. Daher kann die Gleichung für jede (festgehaltene) Kerngeometrie separat gelöst werden.

Das Lösen der elektronischen Schrödingergleichung ist ein Gegenstand der *Quantenchemie* [44].

zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen auf, die wie die potentielle Energie Funktionen der Kernkoordinaten sind [48]. Sie sind die Außerdiagonalelemente des elektronischen Hamiltonoperators aus Gleichung (2.39) in der neuen Basis. Diese neuen elektronischen Basisfunktionen werden *diabatische* Wellenfunktionen genannt. Die Transformation von der adiabatischen zur diabatischen elektronischen Basis (sogenannte „Diabatisierung“) ist jedoch im Allgemeinen nicht eindeutig [49].

Die Ursache für einen Übergang von einem elektronischen Zustand in einen anderen muss allerdings nicht die Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenbewegung im Molekül sein. Er kann auch durch die Wechselwirkung des Moleküls mit einem äußeren Feld hervorgerufen werden, denn das Molekül stellt eine Gruppe geladener Teilchen dar, auf die ein elektrisches Feld eine Kraft ausübt. Für den Operator  $\hat{W}$  der Wechselwirkungsenergie zwischen einem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und einer Ladungsverteilung schreibt man näherungsweise  $\hat{W} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{E}$ , wobei  $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i q_i \hat{\mathbf{x}}_i$  das Dipolmoment der Ladungsverteilung bezeichnet [50]. Die Matrixelemente dieses zusätzlichen Beitrags im Hamiltonian sind proportional zu

$$\mu_{nm}(\mathbf{R}) = -e\langle\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})|\mathbf{r}|\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle_{\mathbf{r}} + \sum_{\nu} Z_{\nu}e\langle\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})|\vec{R}_{\nu}|\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle_{\mathbf{r}}, \quad (2.43)$$

wobei die  $\psi_i$  sowohl diabatische als auch adiabatische Basisfunktionen darstellen können [48]. Bei den Außerdiagonalelementen, in die die elektronischen Wellenfunktionen von zwei verschiedenen Zuständen eingehen, verschwindet die Summe über die Kerne aus Symmetriegründen und übrig bleiben die elektronischen *Übergangsdipolmomente*. Auf der Diagonalen verschwindet dagegen der elektronische Anteil.

Selbst wenn nur die Kernschrodingergleichung betrachtet wird, bleiben Moleküle nichtstarre Vielteilchensysteme mit einer großen Zahl von Freiheitsgraden. Dies erschwert die Beschreibung von Effekten, die in molekularen Systemen auftreten. Jedes Atom eines Moleküls bringt hier drei Freiheitsgrade ein, denn es kann sich in drei Raumrichtungen bewegen. In Schwerpunkts- und Relativkoordinaten transformiert werden davon drei Freiheitsgrade für die Bewegung des Schwerpunkts benötigt. Weitere drei Freiheitsgrade beschreiben die Rotation des gesamten Moleküls um die drei Raumachsen. Damit bleiben für ein Molekül mit  $N$  Atomen  $3N - 6$  (bei linearen Molekülen  $3N - 5$ ) Freiheitsgrade für intramolekulare Vibrationsbewegungen übrig. Das Gerüst des PBI-Farbstoffmoleküls in Abbildung 2.1 mit 40 Atomen (im einfachsten Fall  $R = H$ ) hat also schon 114 Vibrationsmoden. Daher wird in dieser Arbeit ein vereinfachtes Modell benutzt:

- Translation und Rotation des Moleküls werden vernachlässigt.
- Die elektronische Schrödingergleichung wird nicht betrachtet. Stattdessen wird im Sinne von Gleichung (2.39) angenommen dass verschiedene elektronische Zustände  $|n\rangle$  existieren und jeder Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$  eine potentielle Energie  $V_n(\mathbf{R})$  zugeordnet werden kann. Die einzelnen elektronischen Zustände sind im Allgemeinen miteinander gekoppelt. Auf diesen Potentialflächen findet nun eine Kernbewegung statt und wird als Wellenpaketdynamik beschrieben.

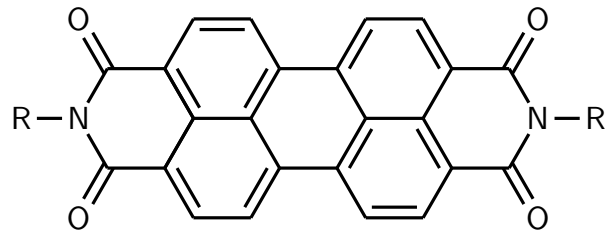


Abbildung 2.1: Strukturformel eines Perylenbisimid-Farbstoffmoleküls (kurz PBI). Diese Moleküle bilden oft stapelförmige Aggregate durch Wechselwirkung ihrer  $\pi$ -Elektronensysteme [51]. Daher werden die Parameter in den Modellrechnungen dieser Arbeit häufig so gewählt, dass sie die spektralen Eigenschaften von PBI reproduzieren.

- Die einzelnen Vibrationsbewegungen werden zu einer oder wenigen effektiven Vibrationsmoden zusammengefasst. Die Ortskoordinate dieser effektiven Mode kann daher meist nicht mehr mit tatsächlichen Atompositionen im Molekül identifiziert werden. Darüber hinaus wird der Verlauf der potentiellen Energie und der Koppelungselemente entlang der Vibrationskoordinaten durch einfache Funktionen, beispielsweise eine Parabel oder eine Gaußkurve, angenähert.

Der Hamiltonoperator für solch ein Modellsystem (ohne äußeres Feld) hat die also Form

$$\hat{H} = \sum_n |n\rangle H_n^{\text{vib}}(\mathbf{x}) \langle n| + \sum_{n,m} |n\rangle \tilde{V}_{nm}(\mathbf{x}) \langle m|. \quad (2.44)$$

Der Hamiltonoperator für die Kernbewegung  $H_n^{\text{vib}} = \hat{T}_N + V_n(\mathbf{x})$  auf der Diagonalen hängt dabei von den Vibrationskoordinaten  $\mathbf{x}$  ab. Die Anzahl der effektiven Schwingungsfreiheitsgrade ist jedoch gegenüber den Kernfreiheitsgraden in Gleichung (2.40) stark reduziert. Die elektronischen Zustände sind durch die Außerdiagonalelemente  $\tilde{V}_{nm}$  miteinander gekoppelt, die im Allgemeinen ebenfalls von den Vibrationskoordinaten abhängen. Abbildung 2.2 zeigt exemplarisch die potentiellen Energien für den Fall von zwei ungekoppelten elektronischen Zuständen und einem einzelnen Vibrationsfreiheitsgrad.

### 2.2.2 Aggregatmodell

Moleküle, die nur einen kleinen räumlichen Abstand zueinander haben, wechselwirken miteinander durch Coulombkräfte zwischen den (geladenen) Teilchen des einen und denen eines anderen Moleküls. Das selbe gilt für mehrere molekülartige Untergruppen in einem großen Molekül, zwischen denen kovalente Bindungen existieren (siehe auch Kapitel 4). So entstehen Suprastrukturen wie Molekülaggregate oder Oligomere. Diese können prinzipiell durch den gleichen Hamiltonoperator (2.35) wie ein einzelnes Molekül beschrieben werden. Ordnet man die einzelnen Kerne und Elektronen jeweils einem Molekül zu,

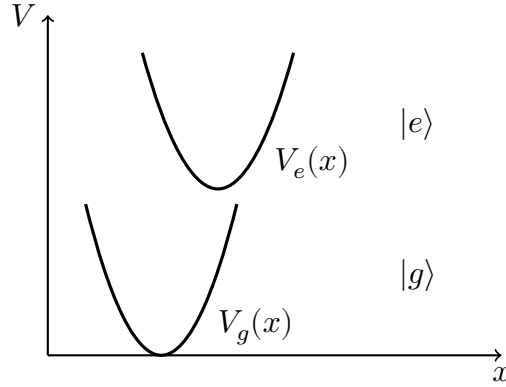


Abbildung 2.2: Skizze der potentiellen Energie  $V$  in einem Modellsystem mit zwei elektronischen Zuständen und der Vibrationskoordinate  $x$ . Im Zustand  $|g\rangle$  findet eine Kernbewegung auf der Potentialkurve  $V_g(x)$  statt, im Zustand  $|e\rangle$  auf der Kurve  $V_e(x)$ .

kann man den Gesamthamiltonian für ein Aggregat aus  $N$  Molekülen in intra- und intermolekulare Beiträge trennen:

$$\hat{H}^{(N)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \hat{H}_n(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_n) + \sum_{n,m \neq n} \hat{V}_{nm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.45)$$

Dabei ist  $\hat{H}_n$  der Hamiltonoperator (2.35) bzw. (2.44) für das isolierte  $n$ -te Molekül und

$$\hat{V}_{nm} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{i,j} \frac{e^2}{2|\vec{r}_{n,i} - \vec{r}_{m,j}|} + \sum_{\nu,\lambda} \frac{Z_{n,\nu} Z_{m,\lambda} e^2}{2|\vec{R}_{n,\nu} - \vec{R}_{m,\lambda}|} - \sum_{i,\nu} \frac{Z_{(n,m),\nu} e^2}{|\vec{R}_{(n,m),\nu} - \vec{r}_{(m,n),i}|} \right] \quad (2.46)$$

die Wechselwirkungsenergie zwischen dem  $n$ -ten und dem  $m$ -ten Molekül.

In einem Aggregatmodell wird nun jedes Molekül bzw. Monomer durch zwei elektronische Zustände, einen Grundzustand  $|g\rangle$  und einen angeregten Zustand  $|e\rangle$ , beschrieben. Hierbei wird die Born-Oppenheimer-Näherung  $\tilde{V}_{nm} \equiv 0$  angenommen, also intramolekulare Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen vernachlässigt. Dies entspricht der Situation in Abbildung 2.2. Die elektronische Basis für das Aggregat wird dann aus Produkten der einzelnen Molekül-Zustände konstruiert. So gilt für den Grundzustand des Aggregats, in dem sich jedes Molekül in seinem elektronischen Grundzustand befindet,

$$|g_1, g_2, \dots, g_N\rangle = |g_1\rangle \otimes |g_2\rangle \otimes \dots \otimes |g_N\rangle, \quad (2.47)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Moleküle ist, aus denen sich das Aggregat zusammensetzt. Er wird im Folgenden mit  $|G\rangle$  abgekürzt. Wenn sich ein einzelnes Molekül im elektronisch

angeregten Zustand befindet, spricht man von einem *Frenkel-Exziton* [52]. Im Aggregat kann dies durch  $N$  verschiedene lokalisierte Zustände

$$|n\rangle := |g_1, \dots, e_n, \dots, g_N\rangle = |g_1\rangle \otimes \dots \otimes |e_n\rangle \otimes \dots \otimes |g_N\rangle \quad (2.48)$$

beschrieben werden. Hier ist ein Molekül (mit dem Index  $n$ ) in seinem elektronisch angeregten Zustand und alle anderen Moleküle in ihrem elektronischen Grundzustand. Mehrfach angeregte Zustände lassen sich auf die gleiche Weise konstruieren, werden hier aber nicht betrachtet. Diese Zustände sind diabatisch in dem Sinne, dass ihr elektronischer Charakter – also welches der Moleküle sich im elektronisch angeregten Zustand befindet – nicht von der aktuellen Anordnung der Atomkerne abhängt.

Eine Kopplung zwischen den Zuständen wird nun durch die Matrixelemente der intermolekularen Wechselwirkung (2.46) herbeigeführt [52]. Im Grundzustand nimmt man dabei

$$\sum_{k,l \neq k} \langle G | \hat{V}_{kl} | G \rangle_{\mathbf{r}} = 0 \quad (2.49)$$

an, ebenso wie für  $\langle n | \hat{V}_{kl} | G \rangle_{\mathbf{r}}$ . Die Diagonalelemente

$$\sum_{k,l \neq k} \langle n | \hat{V}_{kl} | n \rangle_{\mathbf{r}} = \Delta_n(\mathbf{R}) \quad (2.50)$$

in den angeregten Zuständen sorgen für ein zusätzliches Potential für die Kernbewegung [53]. Sie sind meist auch vernachlässigbar – ein Beispiel für den gegenteiligen Fall findet sich in Kapitel 4. Damit bleiben die Außerdiagonalterme

$$\sum_{k,l \neq k} \langle n | \hat{V}_{kl} | m \rangle_{\mathbf{r}} = J_{nm}(\mathbf{R}), \quad (2.51)$$

in denen die Übergänge  $|e\rangle \rightarrow |g\rangle$  bzw.  $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$  in zwei verschiedenen Monomeren miteinander gekoppelt werden, als relevante Beiträge übrig.

Analog zur Wechselwirkung mit einem äußeren Feld kann auch hier der Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie taylor- bzw. multipolentwickelt werden. In Dipolnäherung erhält man dann

$$J_{nm} = \frac{\boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_m}{|\mathbf{R}_{nm}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{R}_{nm} \cdot \boldsymbol{\mu}_n)(\mathbf{R}_{nm} \cdot \boldsymbol{\mu}_m)}{|\mathbf{R}_{nm}|^5}. \quad (2.52)$$

Mit  $\boldsymbol{\mu}_k$  wird dabei das Übergangsdipolmoment  $\boldsymbol{\mu}_{eg}$  des  $k$ -ten Monomers bezeichnet. Es wird als Punktdipol im Schwerpunkt des jeweiligen Moleküls angenommen, wobei  $\mathbf{R}_{kl}$  der Verbindungsvektor zwischen den Schwerpunkten der Moleküle  $k$  und  $l$  ist. Sowohl die Übergangsdipole als auch die Schwerpunkte hängen im Allgemeinen von den Koordinaten der einzelnen Kerne ab. Dieser Ausdruck ist eine gute Näherung, wenn die Moleküle verglichen mit ihrer räumlichen Ausdehnung weit voneinander entfernt sind. Ist das nicht der Fall, müssen auch höhere Multipolmomente berücksichtigt werden.

Wie bei einem einzelnen Molekül kann im Aggregat nun zusätzlich eine Kernbewegung stattfinden. Bezeichnet man wieder die Kernkoordinaten als  $\mathbf{x}$  und setzt (2.44) für den Hamiltonoperator eines Monomers ein, erhält für das gesamte Aggregat einen Modellhamiltonoperator der Form [52, 54]

$$\hat{H}^{(N)} = |G\rangle H_G^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) \langle G| + \sum_n |n\rangle H_{e,n}^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) \langle n| + \sum_{n,m} |n\rangle J_{nm}(\mathbf{x}) \langle m|. \quad (2.53)$$

Der Vibrationshamiltonian im Grundzustand ist wegen (2.49) dabei

$$H_G^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) = \sum_n H_{g,n}^{\text{vib}}(\vec{x}_n). \quad (2.54)$$

Mit dem oberen Index ( $N$ ) ist wiederum das Aggregat gemeint, die unteren Indizes –  $g, k$  bzw.  $e, k$  – kennzeichnen den elektronischen Zustand des  $k$ -ten Monomers. Dessen Schwingungskoordinaten werden als  $\vec{x}_k$  bezeichnet. Für die Vibrationshamiltonians in den lokalisierten angeregten Zuständen kann man

$$H_{e,n}^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) = H_{e,n}^{\text{vib}}(\vec{x}_n) + \sum_{m \neq n} H_{g,m}^{\text{vib}}(\vec{x}_m) + \Delta_n \quad (2.55)$$

schreiben. Dabei wird angenommen, dass der Ausdruck (2.50) nicht von den Vibrationskoordinaten abhängt, sondern nur eine konstante Energieverschiebung  $\Delta_n$  des Zustands bewirkt. Auch die Kopplungselemente  $J_{nm}$  werden oft als konstant angenommen.

## 2.3 Lineare Spektroskopie

In der optischen Spektroskopie wird die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischen Feldern benutzt, um Informationen über das untersuchte Material zu gewinnen. Bei schwachen Feldstärken können hier *lineare* Absorptions- und Emissionsspektren gewonnen werden. Mit diesen beschäftigt sich der folgende Abschnitt.

Das Verhältnis der absorbierten Energie pro Frequenzintervall zur eingestrahnten Energie pro Frequenzintervall und Fläche wird als frequenz aufgelöster *Absorptionsquerschnitt*  $\sigma(\omega)$  bezeichnet. In spektroskopischen Experimenten wird häufig der spektrale Extinktionskoeffizient bestimmt. Dieser ist proportional zum Absorptionsquerschnitt [52, 55]. Für die Bestimmung der absorbierten Energie pro Frequenzintervall betrachtet man zunächst die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Feld und einem quantenmechanischen System. Wie oben beschrieben ist diese Wechselwirkung in Dipolnäherung durch den

$$\hat{W}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{E}(t) \quad (2.56)$$

gegeben, wobei  $\mathbf{E}(t)$  das einfallende elektrische Feld und  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  den Dipolmoment-Operator des Systems bezeichnet. Seine Matrixelemente sind durch Gleichung (2.43) gegeben. Der

Gesamthamiltonian  $\hat{H}$  als Summe aus dem Systemhamiltonian  $\hat{H}_0$  und der Wechselwirkungsenergie  $\hat{W}(t)$  ist nun zeitabhängig, der Energieerwartungswert  $E$  des Systems ist damit nicht mehr konstant. Für die Änderungsrate der Energie im System gilt nach Gleichung (2.20)

$$\frac{d}{dt}E = \frac{d}{dt}\langle\hat{H}\rangle \stackrel{[\hat{H},\hat{H}]=0}{=} \left\langle\frac{\partial}{\partial t}\hat{H}\right\rangle = - \underbrace{\langle\Psi(t)|\hat{\mu}|\Psi(t)\rangle}_{=:P(t)} \frac{\partial}{\partial t}E. \quad (2.57)$$

Hierbei bezeichnet  $|\Psi(t)\rangle$  den Zustandsvektor des Systems zum Zeitpunkt  $t$ . Der Erwartungswert des Dipolmoment-Operators heißt *Polarisation*  $P(t)$ .

Durch die Wechselwirkung wird dem System Energie zugeführt oder entzogen. Diese Änderung der Gesamtenergie lässt sich durch zeitliches Integrieren der Änderungsrate bestimmen:

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{d}{dt}E = - \int_{-\infty}^{+\infty} dt P(t) \dot{E}(t). \quad (2.58)$$

Weiter betrachtet man die Fouriertransformationen

$$P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{P}(\omega) \quad \text{und} \quad \dot{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{E}(\omega) \quad (2.59)$$

für die Polarisation bzw. die zeitliche Ableitung des elektrischen Feldes. Setzt man dies in das Integral aus Gleichung (2.58) ein, erhält man [56]:

$$\begin{aligned} - \int_{-\infty}^{+\infty} dt P(t) \dot{E}(t) &= - \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{P}(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega' t} \tilde{E}(\omega') \\ &= - \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{P}(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \tilde{E}(\omega') \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega+\omega')t}}_{=\delta(\omega+\omega')} \\ &= - \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{P}(\omega) \tilde{E}(-\omega). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Da sowohl  $P(t)$  als auch  $\dot{E}(t)$  reell sind, sind die jeweiligen Fouriertransformierten Hermitesymmetrisch. Es gilt also  $\tilde{P}(-\omega) = [\tilde{P}(\omega)]^*$  und  $\tilde{E}(-\omega) = [\tilde{E}(\omega)]^*$ . So kann die Gesamtenergieänderung also nicht nur durch ein Zeitintegral, sondern genauso durch ein Integral über alle Frequenzen ausgedrückt werden:

$$\Delta E = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{P}(\omega) [\tilde{E}(\omega)]^*. \quad (2.61)$$

Hier trägt nur der gerade Anteil des Integranden zum Integral bei. Bei Hermite-symmetrischen Funktionen ist dies der Realteil, der Imaginärteil ist dann ungerade. Aus (2.59) folgt außerdem  $\tilde{\tilde{\mathbf{E}}}(\omega) = -i\omega\tilde{\mathbf{E}}(\omega)$ . Damit gilt für die Gesamtenergieänderung

$$\Delta E = - \int_0^{+\infty} d\omega 2\text{Re} [\tilde{\mathbf{P}}(\omega) \cdot i\omega\tilde{\mathbf{E}}^*(\omega)] = \int_0^{+\infty} d\omega 2\omega \text{Im} [\tilde{\mathbf{P}}(\omega)\tilde{\mathbf{E}}^*(\omega)]. \quad (2.62)$$

Die übertragene Energie pro Frequenzintervall  $\frac{d}{d\omega}\Delta E$  entspricht also dem Integranden dieses Ausdrucks.

Um einen Absorptionsquerschnitt zu erhalten, muss dies mit der spektralen Energiedichte  $w_{in}(\omega)$  des einfallenden Feldes in Zusammenhang gesetzt werden. Die Energiedichte eines zeitabhängigen elektrischen Feldes  $\mathbf{E}(t)$  ist proportional zum Betragsquadrat der Fourier-transformierten des elektrischen Feldes [24]:

$$w_{in}(\omega) \sim |\tilde{\mathbf{E}}(\omega)|^2. \quad (2.63)$$

Der Absorptionsquerschnitt als Quotient dieser beiden Größen ist also

$$\sigma(\omega) = \frac{\frac{d}{d\omega}\Delta E}{w_{in}(\omega)} \sim \frac{2\omega \text{Im} [\tilde{\mathbf{P}}(\omega)\tilde{\mathbf{E}}^*(\omega)]}{|\tilde{\mathbf{E}}(\omega)|^2}. \quad (2.64)$$

Für die Emission müssen im Allgemeinen zwei Fälle unterschieden werden. Bei der *stimulierten Emission* wird das Quantensystem durch ein äußeres Feld dazu gebracht, Energie an dieses abzugeben. Die stimulierte Emission ist also der umgekehrte Prozess zur Absorption. Das zugehörige Spektrum nimmt daher auch die Form (2.64) an.

Bei der *spontanen Emission* gibt das System die Energie ohne Einwirkung eines äußeren Feldes ab. Für eine korrekte Beschreibung muss daher auch das abgegebene Photon bzw. das Vakuum quantisiert beschrieben werden [57]. Der entstehende Ausdruck für die Emissionsrate – der Begriff der „Rate“ ist bei der spontanen Emission angemessener als der des „Querschnitts“ – ist jedoch äquivalent zum störungstheoretischen Ausdruck aus Abschnitt 2.3.1 für das Absorptions- bzw. stimulierte Emissionsspektrum [58–60]. Auf eine detaillierte Betrachtung wird daher verzichtet. Allerdings ist die Emissionswahrscheinlichkeit bei einer Frequenz  $\omega$  proportional zur Zustandsdichte des emittierten Feldes bei dieser Frequenz. Daher wird der Faktor  $\omega$  in Gleichung (2.64) durch  $\omega^3$  ersetzt [24].

### 2.3.1 Lineare Antwort und Autokorrelationsfunktion

Der Zustandsvektor  $|\Psi(t)\rangle$  aus Gleichung (2.57) lässt sich störungstheoretisch entwickeln. Wenn die Feldstärke des einfallenden Feldes schwach genug ist, reicht die Entwicklung bis zur ersten Ordnung aus. Nach Gleichung (2.34) lautet sie

$$|\Psi(t)\rangle = \underbrace{e^{-iE_i t}|\Psi_i\rangle}_{=: |\Psi^{(0)}(t)\rangle} + \frac{1}{i} \underbrace{\int_{-\infty}^t dt' e^{-i\hat{H}_0(t-t')} (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{E}(t')) e^{-iE_i t'} |\Psi_i\rangle}_{=: |\Psi^{(1)}(t)\rangle}. \quad (2.65)$$



Dabei wird angenommen, dass sich das System vor der Wechselwirkung in einem Eigenzustand  $|\Psi_i\rangle$  des Systemhamiltonians  $H_0$  befindet; die dazugehörige Eigenenergie ist  $E_i$ . Beide Ordnungen enthalten streng genommen noch einen Phasenfaktor, der die Zeitentwicklung des Eigenzustands  $|\Psi_i\rangle$  für das Zeitintervall  $[-\infty, 0]$  beschreibt. Solche Phasenfaktoren heben sich bei Erwartungswerten gegenseitig auf. Für die Polarisation, also den Erwartungswert des Dipolmoment-Operators, gilt dann

$$\mathbf{P}(t) = \underbrace{\langle \Psi^{(0)}(t) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi^{(0)}(t) \rangle}_{= P^{(0)}(t)} + \underbrace{\langle \Psi^{(0)}(t) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi^{(1)}(t) \rangle + \langle \Psi^{(1)}(t) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi^{(0)}(t) \rangle}_{= P^{(1)}(t)} + \mathcal{O}(\hat{W}^2). \quad (2.66)$$

Die nullte Ordnung  $\mathbf{P}^{(0)}(t)$  verschwindet durch die Winkelmittelung – vgl. Gleichung (2.75) und die Rechnung in Abschnitt 2.3.2. Der Term erster Ordnung  $\mathbf{P}^{(1)}(t)$  trägt zu linearen Absorptions- und Emissionsspektren bei. Höhere Ordnungen treten bei höheren Feldstärken oder mehreren Lichtpulsen auf. Sie bestimmen die nichtlinearen Spektren wie etwa CARS [61, 62] oder zweidimensionale Photon-Echo-Spektroskopie [16, 62, 63], die jedoch in dieser Arbeit nicht behandelt werden.

Für linear polarisiertes Licht<sup>2</sup> der Polarisationsrichtung  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , also  $\mathbf{E}(t) = \boldsymbol{\varepsilon}\mathcal{E}(t)$ , erhält man durch Einsetzen den ersten Summanden

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(0)}(t) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi^{(1)}(t) \rangle &= -i \int_{-\infty}^t dt' \langle \Psi_i | e^{+iE_i t} \hat{\boldsymbol{\mu}} e^{-i\hat{H}_0(t-t')} (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{E}(t')) e^{-iE_i t'} | \Psi_i \rangle \\ &= +i \int_0^{\infty} d\tau \langle \Psi_i | \hat{\boldsymbol{\mu}} e^{-i\hat{H}_0\tau} (\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}) | \Psi_i \rangle e^{iE_i\tau} \mathcal{E}(t-\tau), \end{aligned} \quad (2.67)$$

der in  $\mathbf{P}^{(1)}(t)$  eingeht. Hierbei wurde die Substitution  $\tau = t - t'$  durchgeführt. Er stellt eine Faltung des einfallenden elektrischen Feldes mit der Funktion

$$\mathbf{S}(t) = \begin{cases} \langle \Psi_i | \hat{\boldsymbol{\mu}} e^{-i\hat{H}_0 t} (\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}) | \Psi_i \rangle e^{iE_i t}, & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (2.68)$$

dar. Seine Fouriertransformation ist also  $i\tilde{\mathcal{E}}(\omega)\tilde{\mathbf{S}}(\omega)$ . Setzt man dies nun in den Ausdruck (2.64) für den Absorptionsquerschnitt ein, erhält man

$$\sigma(\omega) \sim 2\omega \frac{\text{Im} [i\boldsymbol{\varepsilon}\tilde{\mathcal{E}}^*(\omega)\tilde{\mathcal{E}}(\omega)\tilde{\mathbf{S}}(\omega)]}{|\tilde{\mathcal{E}}(\omega)|^2} = \omega \boldsymbol{\varepsilon} (\tilde{\mathbf{S}}(\omega) + \tilde{\mathbf{S}}^*(\omega)). \quad (2.69)$$

Zurück in den Zeitbereich transformiert wird dies zu

$$\sigma(\omega) \sim \omega \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon} (\mathbf{S}(t) + \mathbf{S}^*(-t)). \quad (2.70)$$

<sup>2</sup>Für zirkular oder elliptisch polarisiertes Licht ist der Polarisationsvektor  $\boldsymbol{\varepsilon}$  selbst zeitabhängig.

Dabei verschwindet  $S(t)$  für negative Zeiten.  $S^*(-t)$  verschwindet für positive Zeiten und nimmt bei negativen Zeiten die selben Werte an, wie  $S(t)$  bei positiven Zeiten. Für den Absorptionsquerschnitt ergibt sich also

$$\sigma_{abs}(\omega) \sim \omega \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega+E_i)t} \langle \Psi_i | (\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}) e^{-i\hat{H}_0 t} (\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}) | \Psi_i \rangle. \quad (2.71)$$

Die zeitabhängige Funktion

$$c'(t) = \langle \Psi_i | (\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}) e^{-i\hat{H}_0 t} (\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}) | \Psi_i \rangle e^{iE_i t} \quad (2.72)$$

wird als *Autokorrelationsfunktion* des Systems bezeichnet. Sie weist hermitesche Symmetrie auf, d. h. es gilt  $c'(-t) = c'^*(t)$ . Der Absorptionsquerschnitt ist damit eine rein reelle Größe.

Emission von Licht würde nach der obigen Darstellung bei negativen Frequenzen auftreten. Um ebenfalls ein Spektrum bei positiven Frequenzen zu erhalten, betrachtet man die inverse Richtung der Fourier-Transformation (2.71):

$$\sigma_{emi}(\omega) \sim f(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega-E_i)t} \langle \Psi_i | (\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}) e^{-i\hat{H}_0 t} (\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}) | \Psi_i \rangle, \quad (2.73)$$

wobei bei stimulierter Emission  $f(\omega) \sim \omega$  und bei spontaner Emission  $f(\omega) \sim \omega^3$  ist.

In die Autokorrelationsfunktion (2.72) geht die relative Ausrichtung des Dipolmoments und der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes ein. In einem Experiment besteht die Probe in den allermeisten Fällen aus vielen Molekülen, die zufällig angeordnet sind. Daher muss das Absorptionsspektrum über alle möglichen Ausrichtungen von  $\hat{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\varepsilon}$  gemittelt werden. Am einfachsten ist dies im „körperfesten“ Koordinatensystems des Moleküls. Hier kann  $\boldsymbol{\varepsilon}$  durch zwei Winkel  $\theta$  und  $\phi$  beschrieben werden:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\theta, \phi) = \sin \theta \cos \phi \hat{e}_x + \sin \theta \sin \phi \hat{e}_y + \cos \theta \hat{e}_z. \quad (2.74)$$

Auch die Autokorrelationsfunktion ist dann eine Funktion dieser beiden Winkel. Durch Integration über die Winkel erhält man die gemittelte Autokorrelationsfunktion

$$c(t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta c'(\theta, \phi, t). \quad (2.75)$$

Wenn das zu untersuchende Molekül o. ä. nur einen Übergang aufweist, an den das elektrische Feld koppeln kann, führt die Winkelmittlung – Integral über  $\sin \theta \cos^2 \theta$  – zu einem konstanten Vorfaktor  $\frac{1}{3}$  [24]. Für den allgemeinen Fall wird die Mittlung im folgenden Abschnitt explizit durchgeführt.

### 2.3.2 Absorptions- und Emissionsspektren von Aggregaten

Bei Molekülaggregaten oder Molekülen mit mehreren „hellen“ Zuständen im relevanten Energiebereich gibt es auch mehrere Übergangsdipolmomente. Sie sind jedoch oft nicht parallel. Der Dipolmoment-Operator lässt sich dann als

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_n |n\rangle \boldsymbol{\mu}_n \langle g| + h.c. \quad (2.76)$$

schreiben, wobei  $|g\rangle$  den Grundzustand bezeichnet und  $|n\rangle$  die Zustände sind, die durch Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld mit dem Grundzustand gekoppelt werden können. Bei der Spektroskopie im Bereich des sichtbaren Lichts sind dies typischerweise elektronisch angeregte Zustände<sup>3</sup>. Denkbare Übergänge zwischen verschiedenen angeregten Zuständen werden hier nicht betrachtet. Die Übergangsdipolmomente sind im Allgemeinen von den Kernkoordinaten abhängig. Im Folgenden wird diese Abhängigkeit jedoch vernachlässigt. Man spricht dabei von der Condon-Näherung [64].

Im Fall der Absorption, bei der das Aggregat vom elektronischen Grundzustand in die gekoppelten angeregten Zustände übergeht, gilt dann für die Korrelationsfunktion

$$c'_{abs}(\theta, \phi, t) = \sum_{n,m} \underbrace{\langle \psi_i, n | \hat{U}_e(t) | m, \psi_i \rangle}_{= C_{nm}(t)} e^{iE_i t} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_n) (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_m), \quad (2.77)$$

wobei  $|\psi_i\rangle$  die anfängliche Schwingungswellenfunktion darstellt und  $\hat{U}_e(t)$  den Zeitentwicklungsoperator in den gekoppelten angeregten Zuständen. Bei der Emission ist das Aggregat zu Beginn in einem angeregten Eigenzustand

$$|\Psi_i\rangle = \sum_n |n, \psi_{i,n}\rangle \quad (2.78)$$

mit der Eigenenergie  $E_i$ . Damit ist die Korrelationsfunktion

$$c'_{emi}(\theta, \phi, t) = \sum_{n,m} \underbrace{\langle \psi_{i,n} | U_g(t) | \psi_{i,m} \rangle}_{= C_{nm}(t)} e^{iE_i t} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_n) (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_m). \quad (2.79)$$

Hier tritt nur der Zeitentwicklungsoperator  $U_g(t)$  in einem einzelnen elektronischen Zustand, dem Grundzustand, auf. Die Korrelationsfunktion ist in diesem Fall also eine Summe von *Kreuzkorrelationsfunktionen* verschiedener Schwingungswellenfunktionen – den einzelnen Schwingungskomponenten der Anfangseigenfunktion  $|\Psi_i\rangle$ .

Im körperfesten Koordinatensystem kann man die Übergangsdipolmomente als

$$\boldsymbol{\mu}_n = \mu_n (\cos \beta_n \cos \gamma_n \hat{e}_x + \cos \beta_n \sin \gamma_n \hat{e}_y + \sin \beta_n \hat{e}_z), \quad (2.80)$$

<sup>3</sup>Hier wird durchgängig das Bild von elektronischen Zuständen mit abseparierbarer Schwingungswellenfunktion  $|\psi_i\rangle$  benutzt. Die Gleichungen sind jedoch auch für andere Energiebereiche gültig, beispielsweise die IR-Spektroskopie. Die Vektoren  $|n\rangle$  bezeichnen dann Schwingungseigenzustände.

ausdrücken, wobei  $\beta_n$  den Winkel zwischen  $\boldsymbol{\mu}_n$  und der  $x$ - $y$ -Ebene des Koordinatensystems beschreibt und  $\gamma_n$  die Drehung um die  $z$ -Achse. Die Polarisationsrichtung des Lichts ist wie in Gleichung (2.74) auch von zwei Winkeln abhängig, über die anschließend die Mittelung durchgeführt wird. Somit ist

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \mu_n [\sin \theta \cos \beta_n (\cos \phi \cos \gamma_n + \sin \phi \sin \gamma_n) + \cos \theta \sin \beta_n], \quad (2.81)$$

und

$$\begin{aligned} & (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_n) (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_m) = \mu_n \mu_m \\ & \cdot \left[ \sin^2 \theta \cos \beta_n \cos \beta_m (\cos \phi \cos \gamma_n + \sin \phi \sin \gamma_n) (\cos \phi \cos \gamma_m + \sin \phi \sin \gamma_m) \right. \\ & \quad + \sin \theta \cos \theta \cos \beta_n \sin \beta_m (\cos \phi \cos \gamma_n + \sin \phi \sin \gamma_n) \\ & \quad + \sin \theta \cos \theta \sin \beta_n \cos \beta_m (\cos \phi \cos \gamma_m + \sin \phi \sin \gamma_m) \\ & \quad \left. + \cos^2 \theta \sin \beta_m \sin \beta_n \right]. \end{aligned} \quad (2.82)$$

Wenn man nun wie in Gleichung (2.75) über alle möglichen Polarisationsrichtungen mittelt, ergibt sich durch Ausführen des  $\theta$ -Integrals zunächst

$$\begin{aligned} c(t) = \sum_{n,m} C_{nm}(t) \cdot \frac{\mu_n \mu_m}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \left[ \frac{2}{3} \sin \beta_n \sin \beta_m \right. \\ \quad + \frac{4}{3} \cos \beta_n \cos \beta_m (\cos^2 \phi \cos \gamma_n \cos \gamma_m + \sin^2 \phi \sin \gamma_n \sin \gamma_m) \\ \quad \left. + \frac{4}{3} \cos \beta_n \cos \beta_m (\cos \phi \sin \phi (\cos \gamma_n \sin \gamma_m + \cos \gamma_m \sin \gamma_n)) \right]. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Anschließendes Ausführen des  $\phi$ -Integrals und Ausnutzen der Additionstheoreme für trigonometrische Funktionen führt dann auf die Form

$$c(t) = \sum_{n,m} \frac{\mu_n \mu_m}{3} C_{nm}(t) [\sin \beta_n \sin \beta_m + \cos \beta_n \cos \beta_m \cos(\gamma_n - \gamma_m)] \quad (2.84)$$

für die Korrelationsfunktion. Aus (2.80) geht hervor, dass für das Skalarprodukt der Dipolmomentsvektoren  $\boldsymbol{\mu}_n$  und  $\boldsymbol{\mu}_m$

$$\frac{\boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_m}{\mu_n \mu_m} = (\sin \beta_n \sin \beta_m + \cos \beta_n \cos \beta_m \cos(\gamma_n - \gamma_m)) =: \cos \alpha_{nm} \quad (2.85)$$

gilt, wobei  $\alpha_{nm}$  den Winkel zwischen  $\boldsymbol{\mu}_n$  und  $\boldsymbol{\mu}_m$  bezeichnet. Damit erhält die Autokorrelationsfunktion (2.84) die einfache Form

$$c(t) = \frac{1}{3} \sum_{n,m} C_{nm}(t) \mu_n \mu_m \cos \alpha_{nm} = \frac{1}{3} \sum_{n,m} C_{nm}(t) \boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_m. \quad (2.86)$$

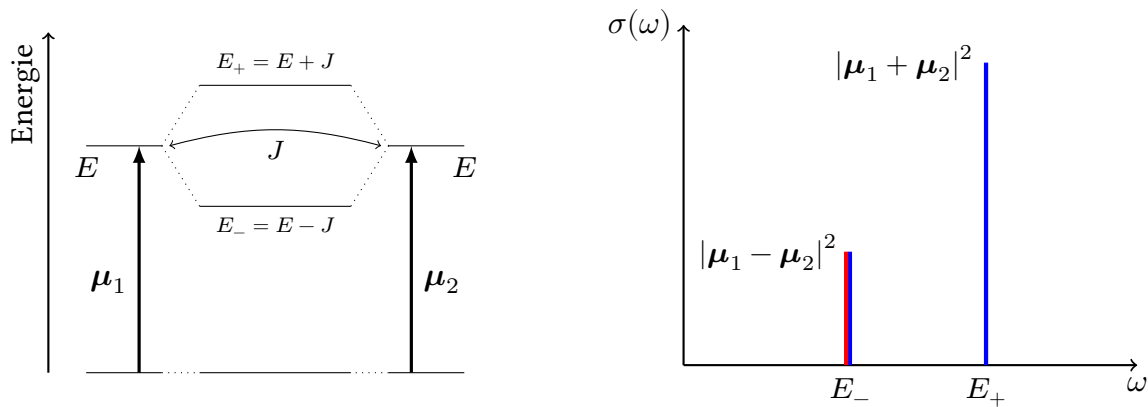


Abbildung 2.3: Links die Levelstruktur eines Homodimers aus zwei gekoppelten Zwei-Level-Systemen und rechts die schematische Darstellung seines Absorptions- (blau) und Emissionsspektrums (rot).

Wenn man die Schwingungswellenfunktion  $|\psi_i\rangle$  vernachlässigt und so das rein elektronische Problem als gekoppeltes  $(N + 1)$ -Zustandssystem betrachtet, werden die Matrixelemente  $C_{nm}$  durch die elektronischen Energien und Kopplungen bestimmt. Im Fall von ungekoppelten Zuständen (Born-Oppenheimer-Näherung), sind auch nur die Diagonalelemente  $C_{nn}$  ungleich Null. Im Spektrum sieht man hier Linien bei den Zustandsenergien  $E_n$ . Ihre spektrale Intensität wird durch das Betragsquadrat  $|\mu_n|^2$  des entsprechenden Übergangsdipolmoments bestimmt. Wenn Kopplungen auftreten kann der Systemhamiltonian diagonalisiert werden. Wie im ungekoppelten Fall entsprechen die Positionen der Linien im Spektrum den Eigenenergien des gekoppelten Systems. In die Korrelationsfunktion (2.86) gehen bei Absorption die Übergangsdipolmomente vom Grundzustand in die Eigenzustände des Systems ein. Sie können als Linearkombinationen der „diabatischen“ Dipolmomente dargestellt werden, denn die Diagonalisierung wirkt sich auch auf den Dipolmomentsoperator (2.76) aus. Die Intensität der Spektrallinien wird also durch das Betragsquadrat dieser Linearkombinationen bestimmt [65]. Bei Emission gilt das Gleiche, allerdings treten nicht alle gekoppelten angeregten Zustände auf, sondern nur ein einzelner, aus dem die Emission erfolgt. Dabei handelt es sich üblicherweise um den energetisch niedrigsten Zustand [66].

Abbildung 2.3 zeigt dies beispielhaft für ein Dimer. Der Hamilton- und der Übergangsdipolmomentoperator eines solchen Systems sind

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E & J \\ 0 & J & E \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_1 & \mu_2 \\ \mu_1 & 0 & 0 \\ \mu_2 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.87)$$

Wenn man nun  $\hat{H}$  diagonalisiert, nehmen diese beiden Operatoren die Form

$$\hat{H}^{\text{diag}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_- & 0 \\ 0 & 0 & E_+ \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{\mu}^{\text{diag}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \mu_1 - \mu_2 & \mu_1 + \mu_2 \\ \mu_1 - \mu_2 & 0 & 0 \\ \mu_1 + \mu_2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.88)$$

an. Weitere Fälle finden sich in anderen Kapiteln dieser Arbeit: In Kapitel 4 werden zyklisch gekoppelte Trimere und Tetramere behandelt und Kapitel 5 betrachtet lineare Oligomere, wobei Vibrationszustände explizit in die Behandlung eingeschlossen werden.

### 2.3.3 Numerische Bestimmung der Korrelationsfunktion

Im Allgemeinen ist der Hamiltonoperator nicht einfach zu diagonalisieren. Die Korrelationsfunktion (2.86) muss dann numerisch bestimmt werden. Bei der Emission ist dies unkompliziert möglich, indem die einzelnen Schwingungs-Kreuzkorrelationsfunktionen in Gleichung (2.79) bestimmt werden. Diese werden dann mit den entsprechenden Dipolmomenten gewichtet und addiert.

Wenn der Übergang in gekoppelte Zustände erfolgt, wie es typischerweise bei der Absorption der Fall ist, ist die Berechnung komplizierter. Das liegt daran, dass die einzelnen Matrixelemente  $C_{nm}(t)$  hier nicht direkt zugänglich sind. Hinzu kommt, dass die Übergangsdipolmomente nicht in einer Ebene liegen müssen, wenn mehr als zwei mögliche Übergänge betrachtet werden. Um die Bestimmung der Korrelationsfunktion zu vereinfachen, kann man diese in drei Summanden

$$c(t) = e^{iE_i t} (\hat{c}_{CC}(t) + \hat{c}_{CS}(t) + \hat{c}_S(t)), \quad (2.89)$$

zerlegen, wobei jeweils die Geometrie der Dipolmomente die Anfangswellenfunktion für die Propagation bestimmt. Die Indizes CC, CS und S bezeichnen die Winkelfunktionen, die die jeweilige Anfangswellenfunktion bestimmen. Für die einzelnen Summanden gilt

$$\begin{aligned} \hat{c}_{CC}(t) &= \left\langle \left( \begin{array}{c} \mu_1 \cos \beta_1 \cos \gamma_1 \\ \vdots \\ \mu_N \cos \beta_N \cos \gamma_N \end{array} \right) \psi_i \left| \hat{U}_e(t) \right| \psi_i \left( \begin{array}{c} \mu_1 \cos \beta_1 \cos \gamma_1 \\ \vdots \\ \mu_N \cos \beta_N \cos \gamma_N \end{array} \right) \right\rangle \\ &= \sum_{n,m} \mu_n \mu_m C_{nm}(t) \cdot \cos \beta_n \cos \beta_m \cdot \cos \gamma_m \cos \gamma_n, \end{aligned} \quad (2.90a)$$

$$\begin{aligned} \hat{c}_{CS}(t) &= \left\langle \left( \begin{array}{c} \mu_1 \cos \beta_1 \sin \gamma_1 \\ \vdots \\ \mu_N \cos \beta_N \sin \gamma_N \end{array} \right) \psi_i \left| \hat{U}_e(t) \right| \psi_i \left( \begin{array}{c} \mu_1 \cos \beta_1 \sin \gamma_1 \\ \vdots \\ \mu_N \cos \beta_N \sin \gamma_N \end{array} \right) \right\rangle \\ &= \sum_{n,m} \mu_n \mu_m C_{nm}(t) \cdot \cos \beta_n \cos \beta_m \cdot \sin \gamma_m \sin \gamma_n \end{aligned} \quad (2.90b)$$

und

$$\begin{aligned}\hat{c}_S(t) &= \left\langle \begin{pmatrix} \mu_1 \sin \beta_1 \\ \vdots \\ \mu_N \sin \beta_N \end{pmatrix} \psi_i \left| \hat{U}_e(t) \right| \psi_i \begin{pmatrix} \mu_1 \sin \beta_1 \\ \vdots \\ \mu_N \sin \beta_N \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \sum_{n,m} \mu_n \mu_m C_{nm}(t) \cdot \sin \beta_n \sin \beta_m.\end{aligned}\quad (2.90c)$$

Dabei steht jeweils im Bra- und im Ket-Vektor derselbe Zustand. Die Summe dieser drei Funktionen ergibt mit den trigonometrischen Additionstheoremen wieder den Ausdruck (2.84). Da für die Absorption nur die angeregten Zustände eine Rolle spielen, geht der elektronische Grundzustand nicht in die Propagation ein. Auf diese Weise kann die Korrelationsfunktion (2.86) für die Absorption durch die Zeitentwicklung von höchstens drei speziellen Wellenfunktionen rekonstruiert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Anfangswellenfunktionen in (2.90) nicht normiert sind. Wenn der Anfangszustand vor der Propagation normiert wird, wie dies im MCTDH-Programm (siehe Kapitel 3.2) automatisch passiert, müssen die Funktionen  $\hat{c}_{CC}(t)$ ,  $\hat{c}_{CS}(t)$  und  $\hat{c}_S(t)$  mit der jeweiligen Norm gewichtet werden.

Der Zeitentwicklungsoperator kann darüber hinaus wie in Gleichung (2.18b) in  $\hat{U}_e(t) = \hat{U}_e(\frac{t}{2})\hat{U}_e(\frac{t}{2})$  aufgeteilt werden. Wenn die Anfangswellenfunktion  $|\psi_i\rangle$  reell ist, nehmen die Terme (2.90) also die Form

$$\hat{c}(t) = \left\langle \Psi^* \left( \frac{t}{2} \right) \left| \Psi \left( \frac{t}{2} \right) \right\rangle \quad (2.91)$$

an [67, 68]. Die Wellenfunktion muss also nur für die Hälfte des Zeitintervalls propagiert werden, während dessen die Korrelationsfunktion bestimmt werden soll. Wenn die Wellenfunktion numerisch nur zu diskreten Zeitpunkten vorliegt, erhält man dadurch jedoch ein gröberes Raster für die Korrelationsfunktion. Gleichung (2.91) gilt auch für die Kreuzkorrelationsfunktionen zur Bestimmung des Emissionsspektrums.

Der Phasenfaktor  $e^{iE_i t}$ , der von der Eigenenergie der Ausgangswellenfunktion abhängt, wird in der numerischen Rechnung zunächst vernachlässigt. Dies wird nach der Fouriertransformation durch eine Verschiebung des Spektrums um eben diesen Energiebetrag ausgeglichen.





### 3 Numerische Methoden

Die Grundlage für die numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist eine Diskretisierung der Zeit. Das heißt, aus der Wellenfunktion zu einem Zeitpunkt  $t$  und dem Systemhamiltonoperator  $\hat{H}$  wird die Wellenfunktion zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  berechnet.

Eine Möglichkeit ist die direkte numerische Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung, einer Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit. Für diesen Fall, ein sogenanntes Anfangswertproblem, existieren viele numerische Lösungsverfahren [69, 70]. Bei einem großen Systemhamiltonian kann es jedoch hilfreich sein, aus der Schrödingergleichung einen neuen Satz an Bewegungsgleichungen zu gewinnen, die effizienter integriert werden können.

Eine spezielle Möglichkeit der Integration ist, die Wirkung des Zeitentwicklungsoperator auf das System zu berechnen: Im Allgemeinen, siehe Gleichung (2.17), gilt

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = U(t + \Delta t, t)|\Psi(t)\rangle. \tag{3.1}$$

Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator kann man den Zeitentwicklungsoperator als Exponentialfunktion des Systemhamiltonoperators schreiben:

$$U(t + \Delta t, t) = e^{-i\hat{H}\cdot(t+\Delta t-t)} = e^{-i\hat{H}\Delta t}. \tag{3.2}$$

Der hier auftretende Ausdruck  $e^{-i\hat{H}\Delta t}$  wird als *Kurzzeitpropagator*  $U_{ST}(\Delta t)$  bezeichnet. Durch wiederholtes Anwenden wird dann die Wellenfunktion zu einer um die entsprechende Anzahl Zeitschritte  $\Delta t$  späteren Zeit bestimmt. Für explizit zeitabhängige Hamiltonoperatoren kann der Propagator näherungsweise auf die gleiche Weise geschrieben werden, wenn der Zeitschritt klein genug ist. Allerdings sollte dieser auch für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren kurz sein, um alle vorkommenden Energien bzw. Frequenzen numerisch richtig zu erfassen.

In Abschnitt 3.1 wird eine Methode zur Bestimmung des Kurzzeitpropagators, die *Split-Operator-Methode* [71], vorgestellt. Abschnitt 3.2 behandelt dann mit dem *Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-Ansatz* [28–30, 72], kurz MCTDH, eine weitere Methode zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Sie basiert darauf, die Wellenfunktion in bestimmte Teile zu zerlegen und für diese Teile spezielle Bewegungsgleichungen aufzustellen. Dadurch ist sie zwar komplexer als der Split-Operator-Algorithmus, bietet aber vor allem für Systeme mit vielen Freiheitsgraden Vorteile in Hinblick auf die numerische Effizienz. Aus diesem Grund wird sie in dieser Arbeit bevorzugt eingesetzt. Im letzten Abschnitt 3.3 wird schließlich die Propagation in imaginärer Zeit [73] angesprochen. Sie dient

dazu, die Grundzustandswellenfunktion eines Systems zu bestimmen. In beiden Ansätzen, Split-Operator und MCTDH, ist sowohl die Propagation in reeller als auch in imaginärer Zeit möglich.

### 3.1 Split-Operator

In numerischen Rechnungen kann eine Wellenfunktion nicht als eine Funktionsgleichung analytisch dargestellt werden. Vielmehr speichert man sie als eine Liste von Funktionswerten an bestimmten Stützstellen, dem sogenannten Grid. Um die Gridpunkte zu bestimmen, bietet es sich an, aus den kontinuierlichen Eigenwerten des Ortsoperators einige auszuwählen. Die zugehörigen Ortseigenfunktionen nimmt man dann als Basis, in der die Wellenfunktion entwickelt wird:

$$|\Psi\rangle = \sum_i |x_i\rangle \langle x_i | \Psi \rangle = \sum_i \Psi(x_i) |x_i\rangle. \quad (3.3)$$

Die Gridpunkte  $x_i$  sollten so gewählt sein, dass die Funktionswerte  $\Psi(x_i)$  den Verlauf der Wellenfunktion  $\Psi(x)$  entlang der  $x$ -Achse gut wiedergeben. Bei Systemen mit mehr als einem Freiheitsgrad, wo die Wellenfunktion also von mehreren (Orts-)Variablen abhängt, führt man diese Diskretisierung für jede Koordinate durch und erhält die Wellenfunktion auf einem mehrdimensionalen Grid.

Viele Operatoren, unter anderem der der potentiellen Energie, sind Funktionen der Ortskoordinaten. Sie sind in der Basis der Gridpunkte diagonal:

$$\hat{V} = \sum_{i,j} |x_i\rangle \langle x_i | \hat{V} | x_j \rangle \langle x_j | = \sum_{i,j} |x_i\rangle V(x_i) \delta_{ij} \langle x_j | = \sum_i |x_i\rangle V(x_i) \langle x_i|. \quad (3.4)$$

Das gleiche gilt dann auch für einen Kurzzeitpropagator der Form

$$e^{-i\hat{V}\Delta t} = \sum_i |x_i\rangle e^{-iV(x_i)\Delta t} \langle x_i|. \quad (3.5)$$

Damit reduziert sich das Anwenden von  $e^{-i\hat{V}\Delta t}$  auf die Wellenfunktion zu

$$e^{-i\hat{V}\Delta t} |\Psi\rangle = \sum_i e^{-iV(x_i)\Delta t} \Psi(x_i) |x_i\rangle, \quad (3.6)$$

also einer Multiplikation jedes Koeffizienten  $\Psi(x_i)$  mit einem entsprechenden ortsabhängigen Phasenfaktor.

Der Hamiltonoperator von in dieser Arbeit betrachteten Systemen besteht jedoch neben der potentiellen Energie  $\hat{V}$  auch aus der kinetischen Energie  $\hat{T}$ . Dieser Operator ist in der Basis der Orts-Gridpunkte nicht diagonal. Als Funktion des Impulses ist er vielmehr dann diagonal, wenn als Basis analog zu (3.3) Eigenfunktionen des Impulsoperators ausgewählt werden. Dann kann analog zu (3.6) das Anwenden von  $e^{-i\hat{T}\Delta t}$  auf die Wellenfunktion

als Multiplikation der Funktionswerte auf dem Impulsgrid mit einem impulsabhängigen Phasenfaktor beschrieben werden:

$$e^{-i\hat{T}\Delta t}|\Psi\rangle = \sum_i e^{-iT(p_i)\Delta t}\Psi(p_i)|p_i\rangle. \quad (3.7)$$

Für eine effiziente Anwendung von sowohl  $e^{-i\hat{T}\Delta t}$  als auch  $e^{-i\hat{V}\Delta t}$  muss also die Wellenfunktion dazwischen von der Orts- in die Impulsdarstellung oder umgekehrt überführt werden. Dies leistet – vgl. (2.15) und (2.16) – die Fouriertransformation; bei den hier verwendeten diskreten Grids kommt numerisch das Verfahren der *diskreten Fouriertransformation* (kurz DFT [74]) zum Einsatz. Bei einer passend gewählten Basisgröße kann die DFT durch eine *schnelle Fouriertransformation*<sup>1</sup> (kurz FFT, von engl. *fast fourier transform*) ersetzt werden.

Wie oben angedeutet vertauschen die Operatoren der kinetischen und der potentiellen Energie nicht,  $[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0$ . Daher kann auch der Zeitentwicklungsoperator nicht faktorsiert werden:

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i(\hat{T}+\hat{V})\Delta t} \neq e^{-i\hat{T}\Delta t}e^{-i\hat{V}\Delta t}. \quad (3.8)$$

Hier kommt das namensgebende *Splitten* der Operatoren ins Spiel: Man wendet einen der beiden Teil-Propagatoren, mit einem Faktor  $\frac{1}{2}$  versehen, sowohl vor als auch nach dem anderen an, also

$$e^{-i(\hat{T}+\hat{V})\Delta t} \approx e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t}. \quad (3.9)$$

Dies stellt für kurze Zeitschritte  $\Delta t$  eine gute Näherung dar, denn für die Taylor-Entwicklung des Split-Operator-Ausdrucks gilt

$$\begin{aligned} & e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} \\ &= 1 - i\Delta t \left( \frac{\hat{V}}{2} + \hat{T} + \frac{\hat{V}}{2} \right) - \frac{\Delta t^2}{2} \left( \frac{\hat{V}^2}{4} + \hat{T}^2 + \frac{\hat{V}^2}{4} + \hat{V}\hat{T} + \hat{T}\hat{V} + \frac{\hat{V}^2}{2} \right) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ &= 1 - i\Delta t (\hat{T} + \hat{V}) - \frac{\Delta t^2}{2} (\hat{T}^2 + \hat{V}^2 + \hat{T}\hat{V} + \hat{V}\hat{T}) + \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Bis zur zweiten Ordnung in  $\Delta t$  stimmen also die korrekte Entwicklung des Zeitentwicklungsoperators  $e^{-i(\hat{T}+\hat{V})\Delta t}$  und die Splitting-Näherung überein.

Die Berechnung der um einen Zeitschritt weiterentwickelten Wellenfunktion (hier in Ortsdarstellung) nach dem Split-Operator-Algorithmus lässt sich also als

$$\Psi(x, t + \Delta t) = e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} \mathcal{F}^{-1} \left\{ e^{-i\hat{T}\Delta t} \mathcal{F} \left\{ e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} \Psi(x, t) \right\} \right\} \quad (3.11)$$

<sup>1</sup> In dieser Arbeit wurde die am *Massachusetts Institute of Technology* entwickelte, frei verfügbare Programmibliothek FFTW (Fastest Fourier Transform in the West) [74] benutzt. Diese wählt automatisch die schnellste verfügbare FFT- oder DFT-Routine für die jeweilige Gridgröße.

ausdrücken. Dabei stehen  $\mathcal{F}$  und  $\mathcal{F}^{-1}$  für die FFT bzw. inverse FFT, und das Anwenden der Teilpropagatoren entspricht jeweils einer Multiplikation mit einem vom Gridpunkt abhängigen Phasenfaktor.

Die Anwendung von Gleichung (3.10) ist nicht auf die kinetische und potentielle Energie beschränkt, sondern gilt für alle nichtkommutierenden Operatoren. In molekularen Systemen wird beispielsweise häufig die Zeitentwicklung eines Systems bei gekoppelten elektronischen Zuständen benötigt, so dass der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{J} \quad (3.12)$$

einen Kopplungsterm  $\hat{J}$  enthält, der mit kinetischer und potentieller Energie nicht vertauscht. Hier führt das symmetrische Auftrennen auf zwei verschiedene, aber bis zur zweiten Ordnung in  $\Delta t$  gleichwertige, Ausdrücke

$$e^{-i\frac{\hat{V}+\hat{J}}{2}\Delta t} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}+\hat{J}}{2}\Delta t} = e^{-i\frac{\hat{J}}{4}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{J}}{4}\Delta t} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{J}}{4}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{J}}{4}\Delta t} \quad (3.13)$$

und

$$e^{-i\frac{\hat{J}}{2}\Delta t} e^{-i(\hat{T}+\hat{V})\Delta t} e^{-i\frac{\hat{J}}{2}\Delta t} = e^{-i\frac{\hat{J}}{2}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}}{2}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{J}}{2}\Delta t}. \quad (3.14)$$

Letzterer ist numerisch weniger aufwendig zu berechnen.

Wenn der Systemhamiltonoperator selbst von der Zeit abhängt, wie etwa bei der Wechselwirkung eines Moleküls mit einem oszillierenden elektrischen oder magnetischen Feld, kann der Kurzzeitpropagator  $U_{ST}(\Delta t)$  im Allgemeinen nicht als einfache Exponentialfunktion geschrieben werden – vgl. Gleichung (2.28). Näherungsweise ist dies jedoch möglich, wenn die Zeitschritte so kurz sind, dass sich der Hamiltonoperator während eines Zeitschritts nur wenig ändert. Der Kurzzeitpropagator hängt dann nicht nur von der Größe des Zeitschritts ab, sondern auch vom Zeitpunkt, zu dem er auf die Wellenfunktion angewendet wird:

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = e^{-i\hat{H}(t)\Delta t} |\Psi(t)\rangle = U_{ST}(\Delta t, t) |\Psi(t)\rangle. \quad (3.15)$$

Dieser Propagator muss dann in jedem Zeitschritt neu berechnet werden. Dabei kann sich aber die Neuberechnung auf den Teilpropagator des Split-Operator-Algorithmus beschränken, der die Zeitabhängigkeit trägt. Wenn schließlich der zeitabhängige Anteil des Hamiltonians nicht mit dem stationären Anteil vertauscht, kann einer der Teile analog zu Gleichung (3.14) symmetrisch um den anderen aufgespalten werden. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn in einem molekularen System zwei (elektronische) Zustände durch ein oszillierendes Feld gekoppelt sind.

## 3.2 MCTDH

In konventionellen Algorithmen zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung, so auch der Split-Operator-Methode, wird die Wellenfunktion in einer zeitunabhängigen Basis mit zeitabhängigen Koeffizienten entwickelt. Bei mehreren bis vielen Freiheitsgraden, z. B. Schwingungsmoden eines Moleküls, ist eine höherdimensionale Produktbasis nötig, wenn die Korrelationen oder Kopplungen zwischen den verschiedenen Moden korrekt beschrieben werden sollen. Dies ist numerisch sehr aufwendig: Sowohl die Rechenzeit als auch der Arbeitsspeicherbedarf skalieren ungefähr wie  $N^f$ , wenn  $N$  die mittlere Basisgröße (pro Freiheitsgrad) bezeichnet und  $f$  die Anzahl der Freiheitsgrade.

Die *Multiconfiguration Time-Dependent Hartree*-Methode ist ein Ansatz, mit diesem Problem effizient umzugehen. Dazu wird eine zeitabhängige Basis eingeführt. Diese Basis aus sogenannten *Single-Particle Functions* (siehe unten) beseitigt nicht das Problem der exponentiellen Skalierung. Sie erlaubt jedoch, eine viel kleinere Basis zu verwenden, da die Basisfunktionen in jedem Zeitschritt optimiert werden können.

Der MCTDH-Ansatz für die Wellenfunktion lautet

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1, \dots, j_f}(t) \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^k(q_k, t). \quad (3.16)$$

Hier bezeichnet zunächst  $f$  die Anzahl der Freiheitsgrade und die  $n_k$  die Anzahl der Basisfunktionen für den jeweiligen Freiheitsgrad.

Die Basis selbst ist eine Produktbasis aus  $f$  Funktionen (eine pro Freiheitsgrad), die jeweils nur von der Ortskoordinate  $q_k$  dieses einzelnen Freiheitsgrads abhängen. Die Funktionen  $\varphi_{j_k}^k(q_k, t)$  werden als *Single-Particle Functions* oder kurz SPF des  $k$ -ten Freiheitsgrads bezeichnet. Diese werden wiederum, als nun eindimensionale aber immer noch zeitabhängige Wellenfunktion, auf konventionelle Weise in einer statischen Basis mit zeitabhängigen Koeffizienten entwickelt, siehe hierzu Abschnitt 3.2.3.

Man fordert analog zu zeitunabhängigen Basisfunktionen, dass zwei Single-Particle Functions desselben Freiheitsgrades orthonormiert sind, also

$$\langle \varphi_j^k | \varphi_l^k \rangle = \delta_{jl}. \quad (3.17)$$

Die  $A_{j_1, \dots, j_f}(t)$  sind die ebenfalls zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten. Die Menge dieser *A-Koeffizienten* wird *A-Vektor* genannt.

Fasst man alle  $j_k$  zu einem zusammengesetzten Index  $J$  zusammen, kann man Gleichung (3.16) kurz als

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_J A_J(t) \Phi_J(\mathbf{q}, t) \quad (3.18)$$

schreiben, wobei  $\Phi_J(\mathbf{q}, t) = \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^k(q_k, t)$  als *Hartree-Produkt* bezeichnet wird. Die MCTDH-Wellenfunktion ist also eine gewichtete Summe von vielen zeitabhängigen Hartree-Produkt-Konfigurationen. Dies schlägt sich im Namen *Multiconfiguration Time-Dependent Hartree* nieder.

In einer alternativen Darstellung kann eine Single-Particle Function und die dazu gehörige Summe vorgezogen werden,

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_j \varphi_j^k(q_k, t) \sum_{j_1, \dots, j_f}^{(k)} \underbrace{A_{j_1, \dots, j_{k-1}, (j_k=j), j_{k+1}, \dots, j_f}}_{=: A_{J_j^k}} \prod_{k' \neq k} \varphi_{j_{k'}}^{k'}(q_{k'}, t), \quad (3.19)$$

wobei der Index  $(k)$  in Klammern an der Summe bedeutet, dass die Summe über den  $k$ -ten Freiheitsgrad nicht durchgeführt und der Index  $j_k$  des A-Vektors als  $j$  festgehalten wird. Der hintere Teil dieses Ausdrucks,

$$\psi_j^{(k)} := \sum_{j_1, \dots, j_f}^{(k)} A_{J_j^k} \prod_{k' \neq k} \varphi_{j_{k'}}^{k'}(q_{k'}, t) \quad (3.20)$$

wird als *Single-Hole Function* (kurz SHF) bezeichnet: Aus der Gesamtwellenfunktion fehlt eine einzelne Single-Particle Function. Damit lässt sich der Wellenfunktionsansatz (3.16) ebenfalls als

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_j \varphi_j^k \psi_j^{(k)} \quad (3.21)$$

schreiben.

### 3.2.1 Bewegungsgleichungen

Die Zeitentwicklung der Gesamtwellenfunktion  $\Psi(\mathbf{q}, t)$  wird nun durch die gekoppelte zeitliche Entwicklung der Single-Particle Functions und des A-Vektors bestimmt. Für die zeitliche Ableitung der Gesamtwellenfunktion nach dem Ansatz (3.16) gilt mit (3.18) und (3.21):

$$\dot{\Psi} = \sum_J \dot{A}_J \Phi_J + \sum_k \sum_j \dot{\varphi}_j^k \psi_j^{(k)}. \quad (3.22)$$

Die SPF-Basis hat, notwendigerweise für eine numerische Rechnung, eine endliche Größe. Das heißt, sie ist nicht vollständig. Damit kann auch jede MCTDH-Wellenfunktion nur eine Näherungslösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung sein. Die beste Näherung für eine vorgegebene Größe der SPF-Basis ist die, die das Variationsprinzip nach Dirac und Frenkel bzw. nach McLachlan [75–78]

$$\langle \delta\Psi | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle = 0. \quad (3.23)$$

erfüllt. Aus der Neu-Herleitung des Variationsprinzips durch Raab [79] ist ersichtlich, dass durch Bestimmung der Variation der Wellenfunktion bezüglich des A-Vektors und der

Single-Particle Functions Bewegungsgleichungen für diese beiden Größen gefunden werden können: Man setzt den Wellenfunktionsansatz (3.16) und die Zeitableitung (3.22) in die Ausdrücke

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial A_J} \Psi \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \Phi_J \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (3.24)$$

und

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial \varphi_j^k} \Psi \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \psi_j^{(k)} \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (3.25)$$

ein, und löst sie nach der dann auftretenden Zeitableitung der A-Koeffizienten bzw. der Single-Particle Functions auf. Zu jedem Zeitpunkt kann so eine beste Näherung für die Wellenfunktion als Kombination aus (endlich vielen) Basisfunktionen und den entsprechenden Koeffizienten gefunden werden.

Als Komplikation kommt hinzu, dass Phasenfaktoren zwischen den A-Koeffizienten und den Single-Particle Functions hin- und hergeschoben werden können. Der Wellenfunktionsansatz (3.16) ist also nicht eindeutig. Aus der Orthonormiertheit der SPFs (3.17) für alle Zeiten folgt jedoch, dass der Operator  $\mathbf{g}^k$  mit den Matrixelementen

$$g_{ij}^k := i \langle \varphi_j^k | \dot{\varphi}_i^k \rangle \quad (3.26)$$

hermitesch sein muss; ansonsten kann  $\mathbf{g}^k$  frei gewählt werden. Die Wahl fixiert die zeitliche Entwicklung der erwähnten Phasenfaktoren. Für die folgenden Betrachtungen wird  $\mathbf{g}^k \equiv 0$  gesetzt. Dies ergibt zum einen die einfachste Form der Bewegungsgleichungen und ist zum anderen vorteilhaft [80] für das *Constant Mean Field*-Integrationschema, das in Abschnitt 3.2.2 behandelt wird. Für eine Diskussion verschiedener Fälle mit  $\mathbf{g}^k \neq 0$  siehe Absatz 3.2 in Ref. [29].

Damit ergibt sich aus (3.24) die Bestimmungsgleichung für die zeitliche Entwicklung der A-Koeffizienten:

$$i \dot{A}_J = \sum_L \underbrace{\langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_L \rangle}_{=: \mathcal{K}_{JL}} A_L. \quad (3.27)$$

Analog folgt aus (3.25) die Bewegungsgleichung für die Single-Particle Functions. Bei dieser treten weitere Größen auf: Dies sind zum einen der *MCTDH-Projektor*

$$P^k = \sum_j |\varphi_j^k\rangle \langle \varphi_j^k| \quad (3.28)$$

auf den Unterraum, der durch die SPFs des  $k$ -ten Freiheitsgrads aufgespannt wird, und zum anderen die aus den Single-Hole Functions gebildete *MCTDH-Dichtematrix*  $\rho^{(k)}$  mit den Matrixelementen

$$\rho_{jl}^{(k)} = \langle \psi_j^{(k)} | \psi_l^{(k)} \rangle. \quad (3.29)$$

Darüber hinaus teilt man den Hamiltonian in Terme  $h^k$ , die nur auf einen einzelnen Freiheitsgrad wirken, und einen Restterm  $H_R$  auf:

$$\hat{H} = \sum_k h^k + H_R. \quad (3.30)$$

Für den Restterm stellt man den *Mean-Field Hamiltonian*  $\langle \hat{H}_R \rangle^{(k)}$  mit Matrixelementen

$$\langle \hat{H}_R \rangle_{jl}^{(k)} = \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H}_R | \psi_l^{(k)} \rangle \quad (3.31)$$

auf, der die Wirkung des Hamiltonoperators „im Feld der anderen Freiheitsgrade“ beschreibt. Mit diesen Größen lautet die Bewegungsgleichung für den Vektor  $\varphi^k$  aller Single-Particle Functions eines Freiheitsgrads

$$i \dot{\varphi}^k = (1 - P^k) \left[ h^k \mathbf{1} + (\rho^{(k)})^{-1} \langle \hat{H}_R \rangle^{(k)} \right] \varphi^k. \quad (3.32)$$

Eine ausführliche Herleitung der Gleichungen (3.27) und (3.32) findet sich in Anhang A. Für Systeme mit mehreren elektronischen Zuständen (hier notiert durch griechische Buchstaben), also einer Wellenfunktion der Form

$$\begin{aligned} |\Psi(\mathbf{q}, t)\rangle &= \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \Psi^{\alpha}(\mathbf{q}, t) |\alpha\rangle \\ &= \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \sum_{j_1=1}^{n_1^{\alpha}} \cdots \sum_{j_f=1}^{n_f^{\alpha}} A_{j_1, \dots, j_f}^{\alpha}(t) \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^{\alpha, k}(q_k, t) |\alpha\rangle, \end{aligned} \quad (3.33)$$

und einem Hamiltonian  $\hat{H} = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle \hat{H}^{\alpha\beta} \langle \beta|$ , der gegebenenfalls nicht-adiabatische Effekte oder externe Felder beschreibt, werden die Bewegungsgleichungen modifiziert zu

$$i \dot{A}_j^{\alpha} = \sum_{\beta} \sum_L \langle \Phi_j^{\alpha} | \hat{H}^{\alpha\beta} | \Phi_L^{\beta} \rangle A_L^{\beta} \quad (3.34)$$

und

$$i \dot{\varphi}^{\alpha, k} = (1 - P^{\alpha, k}) \left[ h^{\alpha, k} \mathbf{1} + (\rho^{\alpha, (k)})^{-1} \sum_{\beta} \langle \hat{H}_R \rangle^{\alpha\beta, (k)} \right] \varphi^{\beta, k}. \quad (3.35)$$

Für die Matrixelemente des Mean-Field Hamiltonians gilt hierbei

$$\langle \hat{H}_R \rangle_{jl}^{\alpha\beta, (k)} = \langle \psi_j^{\alpha, (k)} | \hat{H}_R^{\alpha\beta} | \psi_l^{\beta, (k)} \rangle. \quad (3.36)$$

Das Lösen der Bewegungsgleichungen und damit die Propagation der Wellenfunktion erfolgt durch Verfahren zur numerischen Integration von nichtlinearen gekoppelten Differentialgleichungen. Beispiele für bekannte Verfahren sind die Extrapolationmethode nach Bulirsch und Stoer [81] und das Prädiktor-Korrektor-Verfahren nach Adams, Bashforth und Moulton [69].



### 3.2.2 Das Constant Mean Field Integrationschema

Für eine effiziente numerische Auswertung des Mean-Field Hamiltonians und der Matrixelemente  $\mathcal{K}_{JL}$  ist es notwendig, den Restterm  $\hat{H}_R$  als Produkt aus Operatoren zu schreiben, die jeweils nur auf einen Freiheitsgrad wirken:

$$\hat{H}_R = \sum_r c_r \prod_{k=1}^f h_r^k. \quad (3.37)$$

Damit gilt für die A-Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} i \dot{A}_J &= \sum_k \sum_{l_1, \dots, l_f} \langle \varphi_{j_k}^k | h^k | \varphi_{l_k}^k \rangle A_{l_1, \dots, l_f} \\ &+ \sum_r c_r \prod_k \left( \sum_{l_k} \langle \varphi_{j_k}^k | h_r^k | \varphi_{l_k}^k \rangle \right) A_{l_1, \dots, l_f}, \end{aligned} \quad (3.38)$$

und für die Matrixelemente des Mean-Field-Hamiltonians

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_R \rangle_{jl}^{(k)} &= \sum_r h_r^k c_r \sum_J^{(k)} A_{J_j}^* \prod_{k' \neq k} \left( \sum_{l_k} \langle \varphi_{j_{k'}}^{k'} | h_r^{k'} | \varphi_{l_{k'}}^{k'} \rangle \right) A_{L_{l'}} \\ &= \sum_r h_r^k \mathcal{H}_{rjl}^{(k)}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Die sonst auftretenden  $f$ - bzw.  $(f-1)$ -dimensionalen Integrale werden damit durch Produkte von eindimensionalen Integralen ersetzt. Dadurch, dass die aktuelle Konfiguration der Single-Particle Functions und des A-Vektors in die  $\mathcal{K}_{JL}$ ,  $\mathcal{H}_{rjl}^{(k)}$  und die Elemente der Dichtematrix  $\rho^{(k)}$  eingehen, sind die Bewegungsgleichungen gekoppelt und darüber hinaus nicht-linear.

Diese Größen verändern sich jedoch sehr viel langsamer als die einzelnen Einträge des A-Vektors und Single-Particle Functions. Die Grundidee des *Constant Mean Field*- oder CMF-Integrators ist daher, erstere für eine gewisse Zeit  $\tau$  konstant zu belassen [80]: In einem ersten Schritt werden  $\mathcal{K}_{JL}(t_0)$ ,  $\rho^{(k)}(t_0)$  und  $\mathcal{H}_{rml}^{(k)}(t_0)$  zu einem Zeitpunkt  $t_0$  ausgewertet. Im zweiten Schritt werden dann der A-Vektor und die SPFs entsprechend den Gleichungen

$$i \dot{A}_J = \sum_L \bar{\mathcal{K}}_{JL} A_L \quad (3.40)$$

und

$$i \dot{\varphi}_j^k = (1 - P^k) \left[ h^k \mathbf{1} + \sum_{m,l} \left[ (\bar{\rho}^{(k)})^{-1} \right]_{jm} \sum_r \bar{\mathcal{H}}_{rml}^{(k)} h_r^k \varphi_l^k \right] \quad (3.41)$$

propagiert, wobei die überstrichenen Größen die zum Zeitpunkt  $t_0$  festgehaltenen *Mean Fields* darstellen. Schließlich werden diese zum neuen Zeitpunkt  $t_1 = t_0 + \tau$  neu ausgewertet. Dies wird so lange wiederholt, bis die Wellenfunktion zum Zielzeitpunkt bekannt ist. Dadurch, dass die Änderung der Single-Particle Functions und des A-Vektors sich nicht mehr direkt auf die mean field Größen auswirkt, sind die diskretisierten Gleichungen (3.40) und (3.41) kein gekoppeltes System mehr, sondern stellen  $f + 1$  disjunkte Gleichungen dar. Die Bewegungsgleichung (3.40) ist darüber hinaus nun eine lineare Differentialgleichung. Gleichung (3.41) bleibt hingegen, aufgrund des Projektors  $P^k$ , nicht-linear. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Bewegung des A-Vektors mittels einer Lösungsmethode für lineare Differentialgleichungen zu bestimmen, etwa der *Short Iterative Lanczos*-Methode (kurz SIL) [82, 83] oder des Tschebyschow<sup>2</sup>-Integrators [84].

Das hier dargestellte CMF-Schema erster Ordnung entspricht also einem Kurzzeitpropagator. Hier wird durch das Festhalten von  $\bar{\mathcal{K}}_{JL}$ ,  $\bar{\mathcal{H}}_{rjl}^{(k)}$  und  $\bar{\rho}^{(k)}$  ein numerischer Fehler eingeführt, der mit der Länge  $\tau$  der CMF-Schritte ansteigt. Um diesen Fehler zu quantifizieren, und bei Bedarf die Schrittweite dynamisch anzupassen, wird in der Praxis ein CMF-Schema zweiter Ordnung (analog einer Mittelpunktmethode [69]) angewendet. Die Funktionsweise dieses *second order CMF* wird in Ref. [80] (insbesondere Abbildung 1 darin) erklärt.

### 3.2.3 Das DVR-Grid und Mode Combination

Da die Single-Particle Functions zeitabhängige Funktionen sind, muss für sie ebenfalls eine numerische Darstellung gefunden werden. Sie werden als Vektor zeitabhängiger Koeffizienten auf einem festen Ortsgrid dargestellt. Die Gridpunkte liegen jedoch im Allgemeinen nicht äquidistant. Zur Konstruktion dieses Grids wird zunächst eine Basis  $\{|\phi_i\rangle\}$  aufgestellt. Diese wird so gewählt, dass die Basisfunktionen in Ortsdarstellung orthogonale (bzgl. einer Wichtungsfunktion) Polynome sind, wie etwa die Eigenfunktionen des quantenmechanischen harmonischen Oszillators. Man fordert nun, dass in dieser Basis die Matrixelemente

$$Q_{ij} = \langle \phi_i | \hat{x} | \phi_j \rangle, \quad (3.42)$$

$$P_{ij} = \langle \phi_i | \hat{p} | \phi_j \rangle, \quad (3.43)$$

$$T_{ij} = \langle \phi_i | \hat{p}^2 | \phi_j \rangle \quad (3.44)$$

analytisch bestimmbar sind. Zusätzlich soll  $\mathbf{Q}$  eine Tridiagonalmatrix sein [85]. Eine endliche Basisgröße wird nun erreicht, indem man nur die  $N$  energetisch niedrigsten Basisfunktionen berücksichtigt. Die so entstehende Matrix  $\mathbf{Q}^{\text{FBR}}$  (*finite basis-set representation*) wird durch eine unitäre Matrix  $\mathbf{U}$  diagonalisiert:

$$\mathbf{Q}^{\text{FBR}} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{Q}^{\text{DVR}} \mathbf{U}. \quad (3.45)$$

---

<sup>2</sup>in kyrillischer Schrift Чебышев, im Englischen meist als *Chebyshev* transkribiert

Ihre Eigenwerte dienen als Gridpunkte für das *Discrete Variable Representation*-Grid (kurz DVR). Das Diagonalisieren des Ortsoperators geht auf Harris *et al.* [86] zurück; Light *et al.* [87] kommen über den Weg der Gauß-Quadratur zu einem für tridiagonale Ortsoperator-Matrizen äquivalenten Ergebnis. Aufgrund der Unitarität von  $U$  werden auf diesem Grid alle Wellenfunktionen exakt abgebildet, die keine Anteile höherer Basisfunktionen als  $|\phi_N\rangle$  aufweisen. Operatoren werden durch dieselbe Transformation von der FBR- in die DVR-Basis überführt:

$$A^{\text{DVR}} = U A^{\text{FBR}} U^\dagger. \quad (3.46)$$

Operatoren, die als Funktionen des Ortsoperators (in der DVR-Basis diagonal) ausgedrückt werden können, sind in dieser Basis ebenfalls diagonal. Andere, nichtdiagonale Operatoren wie der Impulsoperator oder die kinetische Energie werden auf dem DVR-Grid als Matrix dargestellt. Das Anwenden des Operators auf eine DVR-Wellenfunktion ist dann numerisch eine einfache Matrixmultiplikation. Diese Matrizen aufzustellen ist wegen der analytischen Bestimmbarkeit von (3.43) und (3.44) ebenfalls nicht aufwendig.

Bisher wurden hier eindimensionale SPFs behandelt. Sowohl die Konstruktion des DVR-Grids als auch die MCTDH-Ansatz (3.16) und die Bewegungsgleichungen (3.27) und (3.32) lassen jedoch auch mehrdimensionale Basisfunktionen zu, die dann generalisierte „Teilchen“ beschreiben und als *Multimode Single-Particle Functions* bezeichnet werden. Durch dieses *Mode Combination* genannte Verfahren ist es möglich, Speicheraufwand und Rechenzeit optimal auf die Berechnung des A-Vektors auf der einen und der SPFs auf der anderen Seite zu verteilen [88] oder eine starke Korrelation zwischen Freiheitsgraden nicht künstlich auf verschiedene Basisfunktionen aufzuteilen [89].

Zusätzlich ergibt sich die Möglichkeit, die Single-Particle Functions selbst wiederum als MCTDH-Wellenfunktionen aufzufassen und ihrerseits in einer zweiten SPF-Basis zu entwickeln. Dies führt dann zum Multilayer- oder ML-MCTDH [90].

### 3.3 Propagation in imaginärer Zeit

Das Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung führt zu einer Entwicklung der Wellenfunktion in reeller Zeit. Wenn man diese formal durch negative imaginäre Zeit ersetzt, also die Substitution  $t \rightarrow -i\tau$  durchführt, erhält man eine Gleichung der Form

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} |\Psi(\tau)\rangle = \hat{H} |\Psi(\tau)\rangle. \quad (3.47)$$

Das Lösen dieser Gleichung führt zu einer Entwicklung des Systems in der gerade eingeführten imaginären Zeit. Das Verfahren wird daher als *imaginäre Zeitpropagation* bezeichnet. Die Auswirkungen dieser Entwicklung sind besonders gut ersichtlich, wenn man analog zum Kurzzeitpropagators aus Gleichung (3.2) vorgeht: Man erhält statt des unitären  $U_{ST}(\Delta t)$  einen nicht-unitären Operator der Form  $e^{-\hat{H}\Delta\tau}$ . Wenn der Zustandsvektor  $|\Psi\rangle$

nun in den Eigenzuständen des Hamiltonoperators entwickelt wird, lässt sich die „Zeit“-entwicklung analog zu Gleichung (2.25) als

$$|\Psi(\tau + \Delta\tau)\rangle = \sum_n e^{-E_n \Delta\tau} c_n(\tau) |\psi_n\rangle \quad (3.48)$$

schreiben. Für jeden Eigenzustand wird also während der Entwicklung der entsprechende Koeffizient  $c_n$  mit der zugehörigen Eigenenergie  $E_n$  gedämpft. Komponenten mit höherer Energie erfahren dabei eine stärkere Dämpfung als solche mit geringerer Energie<sup>3</sup>. Daher konvergiert  $|\Psi(\tau)\rangle$  gegen einen Zustand, der proportional zum energetischen Grundzustand von  $\hat{H}$  ist:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} |\Psi(\tau)\rangle \propto |\psi_0\rangle. \quad (3.49)$$

Die Methode wird daher zur Bestimmung des energetischen Grundzustands von nicht-trivialen Hamiltonoperatoren eingesetzt. Der erhaltene End-Zustand ist wegen der fehlenden Unitarität von  $e^{-\hat{H}\Delta\tau}$  nicht normiert, dies kann jedoch durch wiederholtes Nachnormieren während der Berechnung ausgeglichen werden.

### 3.4 Eingesetzte Software

Rechnungen nach der Split-Operator-Methode wurden mit selbstgeschriebenen (Fortran) Programmen durchgeführt. Dabei wurde auf die Bibliotheken FFTW [74] zur Fouriertransformation und LAPACK [91] zum Diagonalisieren von Matrizen zurückgegriffen. Für MCTDH-Rechnungen wurde das Programmpaket der Universität Heidelberg [92] in Version 8.4.7 benutzt. Die Ausgabedateien dieses Programms wurden falls nötig mithilfe von numpy-Skripten [93] weiter bearbeitet.

---

<sup>3</sup>Wenn der Nullpunkt der Energieachse so liegt, dass einige Eigenenergien negativ sind, werden diese verstärkt. Für die relativen Anteile der Eigenzustände an der Wellenfunktion hat dies jedoch keinen Einfluss.

## 4 Absorption und Emission von *cis*-Indolenin-Squarain-Farbstoffen

Eine erste Anwendung für die in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Modelle und Methoden sind die Absorptions- und Emissionsspektren von Squarain-basierten Farbstoffmolekülen. Kürzlich ist es gelungen, neben Polymeren aus *cis*-Indolenin-Squarain-Molekülen [94] auch zyklische Trimere und zyklische Tetramere herzustellen und spektroskopisch zu untersuchen [95]. Die Strukturformeln der Monomere, Trimere und Tetramere sind zusammen mit ihren Spektren<sup>1</sup> in den Abbildungen 4.1 bis 4.3 abgebildet.

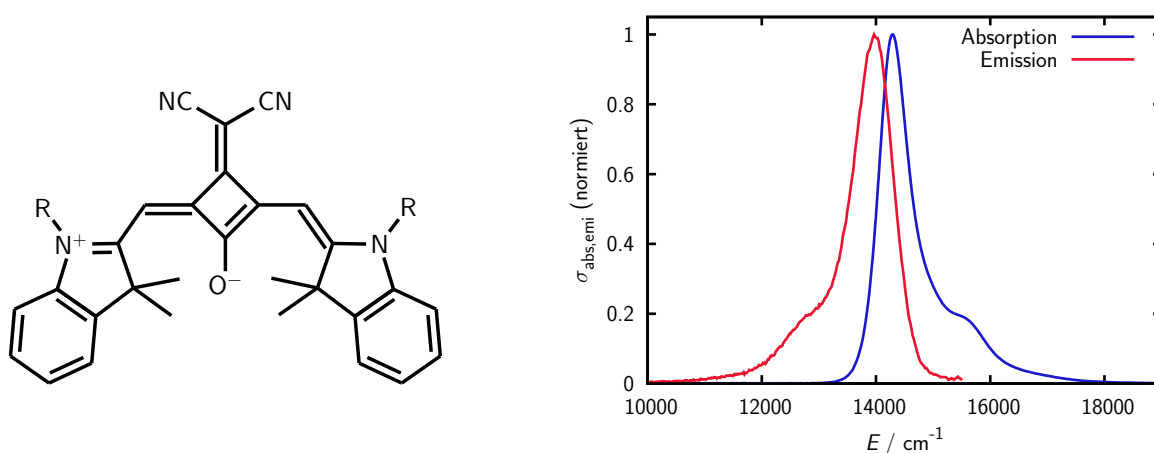


Abbildung 4.1: Links die Strukturformel eines *cis*-Indolenin-Squarain-Monomers. Rechts das gemessene Absorptions- und Emissionsspektrum.

Man erkennt, dass insbesondere das Trimer sein Emissionsmaximum im nahen Infrarot (NIR) hat. Solche Farbstoffe sind für viele praktische Anwendungen [96–102] von großer Bedeutung. Darüber hinaus weisen die hier untersuchten Moleküle einen großen Stokes-Shift zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum auf. Dies ist vorteilhaft für die Anwendung als Fluoreszenzfarbstoff [103], da so zum einen die erneute Absorption von emittiertem Licht minimiert wird und zum anderen Streulicht mit der Anregungswellenlänge leichter herausgefiltert werden kann. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie aus identischen Bausteinen bestehen und daher nicht unter der Lösemittelabhängigkeit der Spektren leiden,

<sup>1</sup>Die experimentellen Daten wurden von Sebastian F. Völker und Christoph Lambert, Institut für Organische Chemie, Uni Würzburg bereitgestellt.

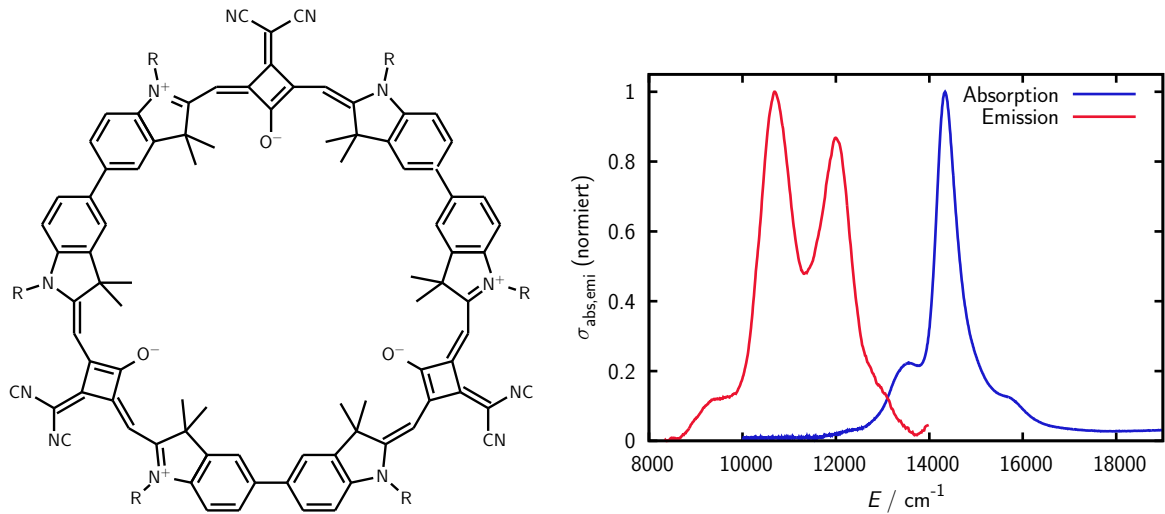


Abbildung 4.2: Strukturformel (links) und gemessene Spektren (rechts) des zyklischen Trimers, das aus den *cis*-Indolenin-Squarain-Monomereinheiten aus Abbildung 4.1 aufgebaut ist.

wie man sie bei den oft verwendeten Donor-Akzeptor-Systemen findet [103, 104]. Für die weitere Entwicklung von NIR-Emittern ist daher wertvoll zu verstehen, wie die Spektren der Squarain-Makrozyklen zustandekommen. Dabei fällt ihre ungewöhnliche Linienform mit doppelten Hauptpeaks und mehreren Seitenpeaks auf. Die Form der Monomerspektren deutet auf eine Vibrationsprogression hin. Es ist daher anzunehmen, dass auch die anderen Spektren maßgeblich durch Vibrationsmoden und ihr Zusammenspiel mit der elektronischen Kopplung der einzelnen Monomereinheiten bestimmt wird.

Wir betrachten daher für ein System aus  $N$  Monomereinheiten den Modellhamiltonoperator

$$\hat{H}^{(N)} = \underbrace{|G\rangle H_G^{\text{vib},(N)} \langle G|}_{=: H_g^{(N)}} + \underbrace{\sum_{n=1}^N |n\rangle H_{e,n}^{\text{vib},(N)} \langle n| + \sum_{n \neq m} |n\rangle J_{nm} \langle m|}_{=: H_e^{(N)}}. \quad (4.1)$$

Wie in Abschnitt 2.2.2 bezeichnet  $|G\rangle$  den gemeinsamen Grundzustand und  $|n\rangle$  die lokalisierten angeregten Zustände, in denen sich jeweils genau das  $n$ -te Monomer in seinem elektronisch angeregten Zustand befindet.  $H_G^{\text{vib},(N)}$  und  $H_{e,n}^{\text{vib},(N)}$  sind Schwingungshamiltonoperatoren in diesen elektronischen Zuständen.

Für die elektronischen Kopplungselemente  $J_{nm}$  nehmen wir eine reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung wie in Gleichung (2.52) an. Beim Monomer ist bekannt, dass das Übergangsdipolmoment in der Ebene des  $\pi$ -Systems liegt [95]. Für das Trimer und das Tetramer nehmen wir daher an, dass die einzelnen Übergangsdipole ebenfalls in einer Ebene liegen,

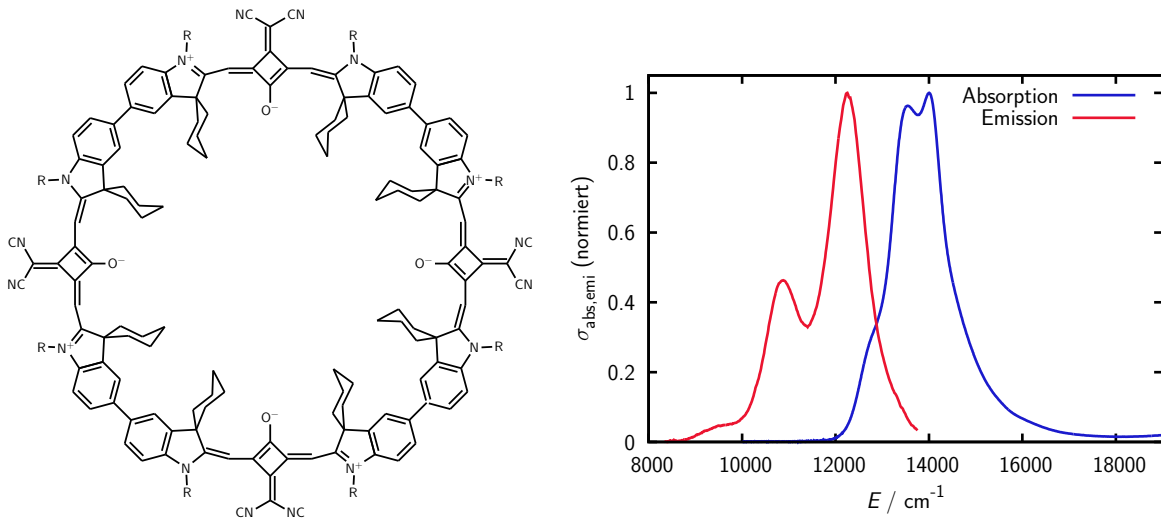


Abbildung 4.3: Strukturformel (links) und Spektren (rechts) des zyklischen Tetramers aus *cis*-Indolenin-Squarain-Monomeren. Die Cyclohexylen- anstelle der Methylgruppen im Inneren des Ringes haben keinen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften.

| <b>Trimer</b>   |  |
|-----------------|--|
| $J_{12}$        | $= \frac{\mu^2}{L^3} \cdot \left[ \cos(\gamma_1 - \gamma_2) - \frac{3}{4}(\cos \gamma_1 + \sqrt{3} \sin \gamma_1)(\cos \gamma_2 + \sqrt{3} \sin \gamma_2) \right]$ |
| $J_{23}$        | $= \frac{\mu^2}{L^3} \cdot \left[ \cos(\gamma_2 - \gamma_3) - 3 \cos \gamma_2 \cos \gamma_3 \right]$   |
| $J_{31}$        | $= \frac{\mu^2}{L^3} \cdot \left[ \cos(\gamma_3 - \gamma_1) - \frac{3}{4}(\cos \gamma_3 - \sqrt{3} \sin \gamma_3)(\cos \gamma_1 - \sqrt{3} \sin \gamma_1) \right]$ |
| <b>Tetramer</b> |  |
| $J_{n,n+1}$     | $= \frac{\mu^2}{L^3} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \left[ \cos(\gamma_n - \gamma_{n+1}) - (-1)^n 3 \sin(\gamma_n + \gamma_{n+1}) \right]$                        |
| $J_{13}$        | $= \frac{\mu^2}{L^3} \cdot \frac{1}{\sqrt{8}} \left[ \cos(\gamma_1 - \gamma_3) - 3 \sin \gamma_1 \sin \gamma_3 \right]$  |
| $J_{24}$        | $= \frac{\mu^2}{L^3} \cdot \frac{1}{\sqrt{8}} \left[ \cos(\gamma_2 - \gamma_4) - 3 \cos \gamma_2 \cos \gamma_4 \right]$  |

Tabelle 4.1: Elektronische Kopplungselemente, die in den Modellhamiltonian für das Trimer und das Tetramer eingehen, in Abhängigkeit der geometrischen Anordnung der einzelnen Übergangsdipolmomente.

und zwar auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bzw. eines Quadrats mit jeweils der Seitenlänge  $L$ . Wir legen das Koordinatensystem so, dass diese Figur in der  $x$ - $y$ -Ebene liegt. Die erste Ecke befindet sich im Ursprung, so dass die  $y$ -Achse die Figur symmetrisch teilt. Die weiteren Ecken werden im Gegenuhrzeigersinn durchnummeriert. Die Lage eines einzelnen Übergangsdipolmoments

$$\boldsymbol{\mu}_n = \mu [\cos \gamma_n \hat{e}_x + \sin \gamma_n \hat{e}_y] \quad (4.2)$$

in diesem Koordinatensystem wird dann durch einen Winkel  $\gamma_n$  zur  $x$ -Achse beschrieben. Wir nehmen an, dass alle Übergangsdipolmomente den gleichen Betrag  $\mu$  haben. Die Abhängigkeit der einzelnen Kopplungselemente von diesen Winkeln wird in Tabelle 4.1 zusammengefasst, eine Herleitung der Ausdrücke findet sich in Anhang B.

Im völlig symmetrischen Fall ist  $\gamma_n = (n-1) \cdot \frac{2\pi}{N}$ . Dann nehmen die Trimer-Kopplungselemente  $J_{12}$ ,  $J_{23}$  und  $J_{31}$  den selben konstanten Wert  $J$  an. Im symmetrischen Tetramer gilt  $J_{12} = J_{23} = J_{34} = J_{41} \equiv J$  (wobei  $J$  im Trimer und Tetramer nicht identisch sein muss) für die Kopplungselemente zwischen nächsten Nachbarn und  $J_{13} = J_{24} = \frac{J}{3\sqrt{2}}$  für die übrigen Beiträge.

## 4.1 Analytische Betrachtung des rein elektronischen Falls

Wir wollen zunächst am rein elektronischen Modell der angeregten Zustände, also einem gekoppelten Drei- bzw. Vierniveausystem, klären, welche elektronischen Eigenzustände durch eine Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Feld mit dem Grundzustand gekoppelt werden können. Dies sind die möglichen „hellen“ Übergänge, die in den Spektren zu sehen sind.

Wir betrachten zunächst das Trimer in symmetrischer Anordnung der Dipolmomente, so dass  $\gamma_1 = 0$ ,  $\gamma_2 = \frac{2\pi}{3}$  und  $\gamma_3 = \frac{4\pi}{3}$  ist. In der Basis der angeregten Zustände  $|n\rangle$  aus (4.1) können wir den elektronischen Kopplungsterm dann als Matrix der Form

$$\mathbf{J}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 & J & J \\ J & 0 & J \\ J & J & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

schreiben. Diese Matrix wird durch  $\mathbf{A}^T \mathbf{J}^{(3)} \mathbf{A}$  diagonalisiert, wobei

$$\mathbf{A} = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \cos \frac{2\pi}{3} & \sin \frac{4\pi}{3} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \cos \frac{4\pi}{3} & \sin \frac{8\pi}{3} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

ist [105]. Die Eigenwerte  $S_n$  von  $\mathbf{J}^{(3)}$  sind  $S_1 = +2J$  und  $S_2 = S_3 = -J$ . Durch die symmetrische, ringförmige Geometrie ist  $J < 0$  und  $S_1$  ist die Energie des niedrigsten



angeregten Zustands. Da die höher liegenden Zustände zu  $S_2$  und  $S_3$  entartet sind, ist zu erwarten, dass die Spektren nur zwei anstatt drei Banden aufweisen.

Die Oszillatorstärken bzw. die spektralen Intensitäten dieser Banden werden durch Linearkombinationen der (diabatischen) Übergangsdipolmoments-Vektoren bestimmt:

$$I_1 = \frac{2}{3} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_3) \right|^2 = 0, \quad (4.5a)$$

$$I_2 = \frac{2}{3} \left| \cos \frac{2\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_1 + \cos \frac{4\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_3 \right|^2 = \frac{3\mu^2}{2}, \quad (4.5b)$$

$$I_3 = \frac{2}{3} \left| \sin \frac{4\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_1 + \sin \frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_2 \right|^2 = \frac{3\mu^2}{2}. \quad (4.5c)$$

Die Koeffizienten vor den  $\boldsymbol{\mu}_n$  sind dabei die Spalten-Einträge der diagonalisierenden Matrix  $\mathbf{A}$ . Die Intensität des Übergangs  $S_0 \rightarrow S_1$  ist Null. Im Spektrum erwarten wir also nur ein elektronisches Band, das sich aus den beiden energetisch entarteten Übergängen  $S_0 \rightarrow S_2$  und  $S_0 \rightarrow S_3$  zusammensetzt, wobei  $S_0$  den elektronischen Grundzustand bezeichnet. Die Linienform des Absorptionsspektrums in Abbildung 4.2 wird dann durch Vibrationszustände des angeregten Trimers verursacht.

Auf die gleiche Weise gehen wir beim Tetramer vor. Hier nehmen wir die Winkel  $\gamma_1 = 0$ ,  $\gamma_2 = \frac{\pi}{2}$ ,  $\gamma_3 = \pi$  und  $\gamma_4 = \frac{3\pi}{2}$  an. Außerdem vernachlässigen wir zunächst die Kopplungselemente  $J_{13}$  und  $J_{24}$  zwischen den Monomeren, die nicht nächste Nachbarn sind. Das führt zu der Kopplungsmatrix

$$\mathbf{J}^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 & J & 0 & J \\ J & 0 & J & 0 \\ 0 & J & 0 & J \\ J & 0 & J & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

welche durch die Matrix

$$\mathbf{B} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\sqrt{2} & -1 \\ 1 & -\sqrt{2} & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & -1 \\ 1 & \sqrt{2} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

diagonalisiert wird. Die Eigenwerte sind  $S_1 = +2J$ ,  $S_2 = S_3 = 0$  und  $S_4 = -2J$ . Für die Intensitäten der einzelnen Übergänge gilt

$$I_1 = \frac{1}{4} |\boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_3 + \boldsymbol{\mu}_4|^2 = 0, \quad (4.8a)$$

$$I_2 = \frac{1}{4} |-\sqrt{2}\boldsymbol{\mu}_2 + \sqrt{2}\boldsymbol{\mu}_4|^2 = 2\mu^2, \quad (4.8b)$$

$$I_3 = \frac{1}{4} |-\sqrt{2}\boldsymbol{\mu}_1 + \sqrt{2}\boldsymbol{\mu}_3|^2 = 2\mu^2 \quad (4.8c)$$

und

$$I_4 = \frac{1}{4} |-\mu_1 + \mu_2 - \mu_3 + \mu_4|^2 = 0. \quad (4.8d)$$

Wie im Trimer sind im Spektrum nur die Übergänge in die beiden entarteten elektronischen Zustände zu sehen, der energetisch niedrigere und der energetisch höhere Zustand sind dipol-verboden. Die Absorptions-Linienform ist also auch hier durch die Vibrationszustände bestimmt.

Wenn wir die bisher vernachlässigten Kopplungselemente mit berücksichtigen und  $J_{13} = J_{24} = \frac{J}{3\sqrt{2}}$  setzen, verschieben sich die Eigenwerte:

$$S_1 = (2 + \frac{1}{3\sqrt{2}})J, \quad S_2 = S_3 = -\frac{1}{3\sqrt{2}}J \quad \text{und} \quad S_4 = (-2 + \frac{1}{3\sqrt{2}})J. \quad (4.9)$$

Die Matrix  $\mathbf{B}$  bleibt jedoch gleich. Damit bleiben auch die spektralen Intensitäten der einzelnen Übergänge unverändert. In einer rein elektronischen Betrachtung beeinflussen die zusätzlichen Kopplungsterme also nur die Lage der Peaks im Spektrum, jedoch weder ihre relative Intensität noch die Tatsache, dass die beiden „hellen“ Zustände entartet sind.

## 4.2 Ein-Moden-Modell

Wir wollen nun die Spektren numerisch reproduzieren. Dazu betrachten wir die Vibrationshamiltonians  $H_G^{\text{vib},(N)}$  und  $H_{e,n}^{\text{vib},(N)}$  aus Gleichung (4.1) als Summe von harmonischen Oszillatoren mit einem einzelnen Schwingungsfreiheitsgrad pro Monomer:

$$H_G^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) = \sum_n H_{g,n}^{\text{vib}}(x_n) \quad (4.10)$$

und

$$H_{e,n}^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) = H_{e,n}^{\text{vib}}(x_n) + \sum_{m \neq n} H_{g,m}^{\text{vib}}(x_m) + \Delta. \quad (4.11)$$

Die Kreisfrequenz der Vibrationsbewegung ist in allen Moden und beiden elektronischen Zuständen gleich und wird mit  $\omega$  bezeichnet, und die Vibrationskoordinate  $x_n$  wird so skaliert, dass die Masse  $m = 1$  (einheitenlos) ist. Das Potential im angeregten Zustand ist jedoch entlang der Schwingungskoordinate um einen Betrag  $x_e$  verschoben. Für ein Monomer lauten die Schwingungshamiltonians daher

$$H_{g,n}^{\text{vib}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\omega^2}{2} x_n^2 \quad (4.12)$$

im elektronischen Grundzustand und

$$H_{e,n}^{\text{vib}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\omega^2}{2} (x_n - x_e)^2 + \tilde{E} \quad (4.13)$$

|                |             |                           |                 |                        |                        |
|----------------|-------------|---------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| <b>Monomer</b> | $\omega$    | $1164 \text{ cm}^{-1}$    | <b>Trimer</b>   | $\mu^2/L^3$            | $440 \text{ cm}^{-1}$  |
|                | $x_e$       | $1,646 \text{ eV}^{-1/2}$ |                 | $\Delta$               | $-713 \text{ cm}^{-1}$ |
|                | $\tilde{E}$ | $14290 \text{ cm}^{-1}$   | <b>Tetramer</b> | $\mu^2/L^3$            | $315 \text{ cm}^{-1}$  |
|                |             | $\Delta$                  |                 | $-651 \text{ cm}^{-1}$ |                        |

Tabelle 4.2: Parameter, die in den Hamiltonoperator beim Ein-Moden-Modell eingehen. Links: Parameter für die Monomer-Vibrationshamiltonians  $H_g$  und  $H_e$ . Rechts: Parameter, die zusätzlich in den Aggregat-Hamiltonoperator beim Trimer bzw. Tetramer eingehen.

im angeregten Zustand. Hier kommt auch ein Energieoffset von  $\tilde{E}$  hinzu. Eine zusätzliche Energieverschiebung aufgrund von Aggregationseffekten [52, 53] wird beim Trimer und Tetramer phänomenologisch durch den Parameter  $\Delta$  berücksichtigt, siehe auch Gleichung (2.50). Die in den Rechnungen verwendeten Zahlenwerte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Spektren berechnen wir jeweils durch Fouriertransformation einer Korrelationsfunktion. So gilt für das Absorptionsspektrum

$$\sigma_{abs}(E) \sim E \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{+i(E+E_i)t} c_{abs}(t) w(t) \quad (4.14a)$$

und für das (spontane) Emissionsspektrum

$$\sigma_{emi}(E) \sim E^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(E-E_i)t} c_{emi}(t) w(t). \quad (4.14b)$$

Hier kommt eine gaußförmige Fensterfunktion  $w(t)$  hinzu, durch die die Korrelationsfunktionen künstlich gedämpft werden. So wird eine homogene Linienverbreiterung modelliert. Zur numerischen Bestimmung der Korrelationsfunktionen gehen wir wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben vor. Für die Absorption werden also die Gleichungen (2.89) und (2.90) benutzt. Die Winkel  $\gamma_n$  dort entsprechen den  $\gamma_n$  hier (vgl. Tabelle 4.1). Da die Übergangsdipolmomente in unserem Fall in einer Ebene liegen, gilt für die dort auftretenden Winkel  $\beta_n = 0$ . Daher muss auch der Term (2.90c) nicht berechnet werden. Die anfängliche Schwingungswellenfunktion  $\psi_i$  ist die energetisch niedrigste Eigenfunktion des Vibrationshamiltonians im elektronischen Grundzustand:

$$H_G^{\text{vib},(N)} \psi_i(\mathbf{x}) = E_i \psi_i(\mathbf{x}). \quad (4.15)$$

Ihre Eigenenergie ist  $E_i$ . Aus dieser Schwingungswellenfunktion und Wichtungsfaktoren, die aus der geometrischen Anordnung der Übergangsdipolmomente stammen, wird nun der vollständige Anfangszustand

$$|\Psi_i\rangle_{CC} = \sum_n \cos(\gamma_n) \psi_i(\mathbf{x}) |n\rangle \quad (4.16)$$

bzw.

$$|\Psi_i\rangle_{\text{CS}} = \sum_n \sin(\gamma_n) \psi_i(\mathbf{x}) |n\rangle, \quad (4.17)$$

konstruiert, je nachdem, welcher Summand von (2.90) bestimmt werden soll. Dieser wird dann mit dem Zeitentwicklungsoperator im angeregten Zustand  $U_e(t) = e^{-iH_e^{(N)}t}$  propagiert, und die Korrelationsfunktion wird durch das Integral (2.91) berechnet.

Für die Emission wird zunächst die energetisch niedrigste Eigenfunktion

$$|\Psi_i\rangle = \sum_n \psi_{i,n}(\mathbf{x}) |n\rangle \quad (4.18)$$

durch imaginäre Zeitpropagation bestimmt. Die Vibrationswellenfunktionen  $\psi_{i,n}(\mathbf{x})$  dienen anschließend einzeln als Anfangswellenfunktion für eine Propagation im elektronischen Grundzustand. Aus ihrer Zeitentwicklung werden dann die Kreuzkorrelationsfunktionen (2.79) berechnet. Da die  $\psi_{i,n}(\mathbf{x})$  reelle Funktionen sind, kommt auch hier Gleichung (2.91) zum Einsatz.

Die numerischen Rechnungen für die Monomerspektren erfolgen mit der Split-Operator-Methode. Die Propagation für die Trimer- und Tetramerspektren wird mit die MCTDH-Methode durchgeführt. Das Absorptionsspektrum des Trimers wurde zum Vergleich auch durch eine Split-Operator-Rechnung bestimmt. Dies führte zu den gleichen Ergebnissen, jedoch war die MCTDH-Rechnung schneller. Eine Übersicht über numerische Details findet sich im Anhang D.1.

Die Zahlenwerte aus Tabelle 4.2 für die Monomer-Parameter wurden nun durch Anpassen des Modell-Absorptionsspektrums an die experimentellen Daten gewonnen. Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich zwischen den experimentellen Absorptions- und Emissionsspektren der isolierten Monomereinheiten und dem „Best Fit“ des Modellabsorptionsspektrums. Dieser Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, was die Form der Spektren angeht. Für das Modell-Emissionsspektrum wurden dabei die gleichen Zahlenwerte benutzt wie für das Absorptionsspektrum, das Spektrum musste jedoch zusätzlich um  $-310 \text{ cm}^{-1}$  auf der Energieachse verschoben werden um an der gleichen Position zu liegen wie das experimentelle Spektrum. Der Grund dafür wird in Abschnitt 4.3 deutlich.

Mit diesen Monomer-Parametern konnten nun Modellspektren für das Trimer und das Tetramer berechnet werden. Das Anpassen an das jeweilige Absorptionsspektrum bei festgehaltenen Monomer-Parametern führt zu den übrigen Zahlenwerten in Tabelle 4.2. Die jeweils am besten übereinstimmenden Spektren für das Trimer und das Tetramer sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Hier erkennt man, dass die Linienformen der Absorptionsspektren sehr gut reproduziert werden. Dies ist sowohl beim Trimerspektrum mit einem Hauptpeak und je einer Schulter auf beiden Seiten der Fall als auch beim Tetramerspektrum mit der Doppelpeak-Struktur auf der Hauptabsorptionsbande. Ins Bild passt ebenfalls, dass der Faktor  $\frac{\mu^2}{L^3}$  beim Trimer größer ist als beim Tetramer. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das Trimer kleiner ist und die Schwerpunkte der Monomereinheiten hier näher beieinander liegen. Die

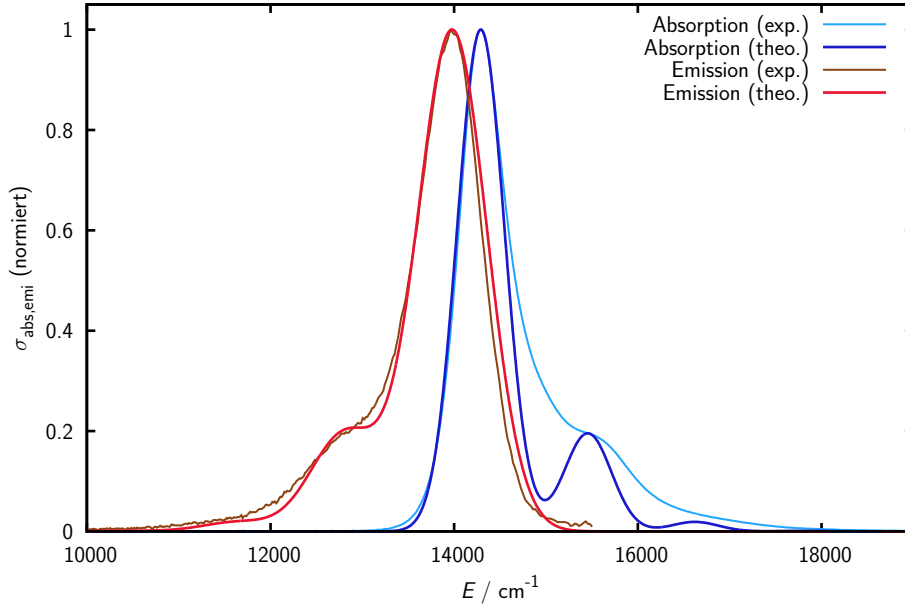


Abbildung 4.4: Mit dem Ein-Moden-Modell berechnetes Absorptions- und Emissionsspektrum für ein Squarain-Monomer im Vergleich mit den experimentellen Spektren. Die Fensterfunktion  $w(t)$  in Gleichung (4.14) bewirkt eine Faltung der Modellspektren mit einer Gaußkurve. Deren Halbwertsbreite beträgt  $75 \text{ meV} \approx 605 \text{ cm}^{-1}$  (Absorption) bzw.  $110 \text{ meV} \approx 887 \text{ cm}^{-1}$  (Emission).

Emissionsspektren werden hingegen durch das Ein-Moden-Modell nicht korrekt beschrieben. Hier wird zwar jeweils die Schulter auf der langwelligen Seite richtig wiedergegeben, allerdings fehlt in beiden Spektren der prominente Peak auf der kurzwelligen Seite.

Das numerisch berechnete Emissionsspektrum mit dem zweiten Peak in den gemessenen Spektren zu identifizieren anstatt mit dem energetisch höchsten, wird durch die folgende Betrachtung unterstützt. Vorübergehend wollen wir dabei den Vergleich mit den experimentellen Daten vernachlässigen. Die Emissionsspektren der Modellaggregate geben Aufschluss über die Vibrationsstruktur im elektronischen Grundzustand. Dieser weist für jede einzelne Schwingungsmode ein harmonisches Potential (4.12) auf und hat keine Kopplung zwischen den Vibrationsmoden. Für die Energien der Schwingungs-Eigenzustände gilt also analytisch

$$E_{\mathbf{v}''} = \omega \sum_{j=1}^N \left( v_j'' + \frac{1}{2} \right), \quad (4.19)$$

wobei  $\mathbf{v}'' = (v_1'', \dots, v_N'')$  den Vektor der Vibrationsquantenzahlen bezeichnet. Das Modell-emissionsspektrum sollte also nach einem Offset von  $\frac{N\omega}{2}$  eine Reihe von äquidistanten Linien aufweisen. Abbildung 4.6 zeigt das Beispiel des höher aufgelösten Trimer-Emissions-

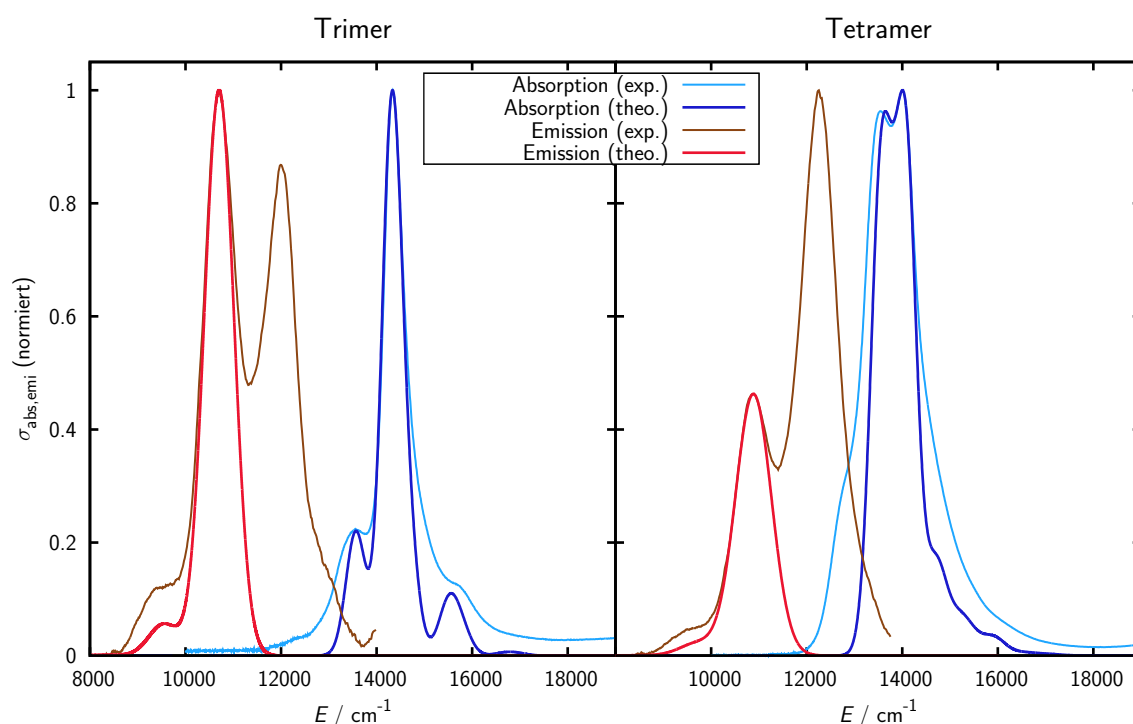


Abbildung 4.5: Wie Abbildung 4.4, hier für das Trimer (links) und das Tetramer (rechts). Alle Spektren sind mit Gaußkurven gefaltet. Deren Halbwertsbreite beträgt beim Trimer  $60 \text{ meV} \approx 484 \text{ cm}^{-1}$  für das Absorptions- und  $90 \text{ meV} \approx 726 \text{ cm}^{-1}$  für das Emissionsspektrum, das außerdem um  $-722 \text{ cm}^{-1}$  auf der Energieachse verschoben wurde. Beim Tetramer sind die Halbwertsbreiten  $65 \text{ meV} \approx 524 \text{ cm}^{-1}$  für die Absorption und  $110 \text{ meV} \approx 887 \text{ cm}^{-1}$  für die Emission, die Verschiebung auf der Energieachse beträgt  $-660 \text{ cm}^{-1}$ .

spektrums im Vergleich mit den analytischen Eigenenergien des Grundzustandshamiltonians für das Trimer. Dort ist keine Emissionslinie bei der Eigenenergie des Schwingungsgrundzustands zu sehen. Die intensivste Emissionslinie entspricht dem Übergang in die Zustände, bei denen  $\sum v_j'' = 1$  ist.

Dies ist dadurch zu erklären, dass der Übergang in den Schwingungsgrundzustand dem Fall  $S_1 \rightarrow S_0$  aus der vorherigen analytischen Betrachtung entspricht. Dieser ist bei beiden Molekülen wegen der Anordnung der Übergangsdipolmomente dipolverboten, so wie auch der umgekehrte Prozess  $S_0 \rightarrow S_1$  bei der Absorption – vgl. (4.5a) und (4.8a). Die Eigenfunktionen der höheren Schwingungsniveaus weisen jedoch verschiedene Knotenebenen entlang der Vibrationskoordinaten auf. Dies bricht die Symmetrie, wodurch Übergänge in diese Zustände erlaubt sind.

Daher liegt die Vermutung nahe, dass es im Experiment einen weiteren Faktor gibt, der bei der Emission den Übergang in den Schwingungsgrundzustand ermöglicht. Dies könnte angesichts der Molekülgröße eine weitere Schwingungsmode sein. Wenn diese Mode

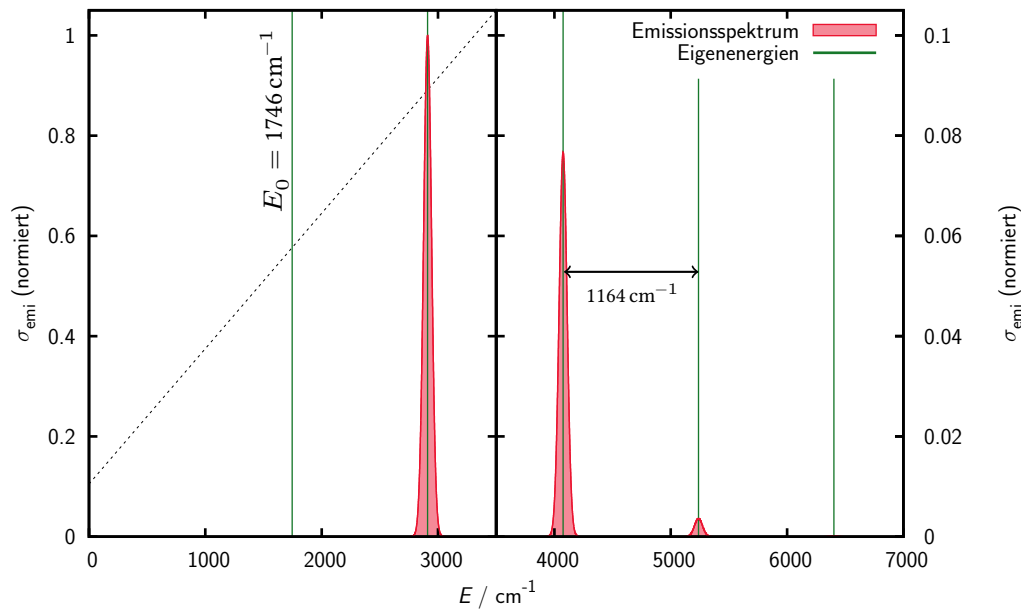


Abbildung 4.6: Hochaufgelöstes Modellemissionsspektrum des Trimers im Vergleich mit den analytischen Eigenenergien. Das Emissionsspektrum ist hier gegen den Abstand  $E = E_i - E_{ph}$  zwischen der Eigenenergie des Ausgangszustands für den Emissionsprozess und der Energie des emittierten Photons aufgetragen. Es ist außerdem mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 10 meV gefaltet. Bei Energien ab  $3500 \text{ cm}^{-1}$  weist das Emissionsspektrum nur eine geringe Intensität auf. Um die einzelnen Peaks trotzdem sichtbar zu machen, ist dort nur der untere Bereich der  $y$ -Achse gezeigt (vgl. gestrichelte Linie links).

eine Kreisfrequenz hat, die wesentlich kleiner als der im Ein-Moden-Modell angenommene Wert von  $1164 \text{ cm}^{-1}$  ist, führt dies in den Spektren anstelle jeder Vibrationslinie zu einer Reihe von Linien, deren Abstand von der kleineren Kreisfrequenz bestimmt wird. Diese Progression verschwindet im Experiment jedoch aufgrund der Linienverbreiterung. Für das Emissionsspektrum bedeutet eine solche zweite Mode, dass zwar wie bisher der Übergang in den Schwingungsgrundzustand verboten bleibt, aber Übergänge in diverse Niveaus erlaubt sein können, in denen die Wellenfunktion nur entlang der niederfrequenten Schwingungskordinaten Knotenebenen aufweist. Die Auswirkungen einer solchen „langsamen“ Schwingungsmode werden im folgenden Abschnitt untersucht.

### 4.3 Zwei-Moden-Modell

Im Ein-Moden-Modell konnten zwar die Linienformen der Absorptionsspektren gut reproduziert werden, die Emissionsspektren jedoch nicht. Dies ist bereits beim Monomer zu sehen: Die Spektren zeigen einen Stokes-Shift von etwa  $310 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung ist zu gering, als dass sie durch eine Vibrationsrelaxation<sup>2</sup> in der im Modell verwendeten Schwingungsmode erklärt werden könnte, denn der Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus beträgt dort  $\omega = 1164 \text{ cm}^{-1}$ .

Wir erweitern die Vibrationshamiltonians  $H_{g,n}^{\text{vib}}$  und  $H_{e,n}^{\text{vib}}$  daher um eine zweite Mode entlang der Koordinate  $y$  und mit der Kreisfrequenz  $\omega_y$ . Die Kreisfrequenz der bisherigen Mode  $x$  bezeichnen wir nun mit  $\omega_x$ . Die Hamiltonoperatoren für die Schwingungsbewegung auf einem Monomer lauten dann

$$H_{g,n}^{\text{vib}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\omega_x^2}{2} x_n^2 + \frac{\omega_y^2}{2} y_n^2 \quad (4.20)$$

und

$$H_{e,n}^{\text{vib}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\omega_x^2}{2} (x_n - x_e)^2 + \frac{\omega_y^2}{2} (y_n - y_e)^2. \quad (4.21)$$

Im elektronisch angeregten Zustand ist das Potential in beiden Schwingungskordinaten verschoben, und zwar um den Betrag  $x_e$  bzw.  $y_e$ .

Wir nehmen nun an, dass der Stokes-Shift durch eine „Relaxation“ in dieser zweiten Mode verursacht wird. Das bedeutet, dass im Absorptionsspektrum die Linie mit dem Franck-Condon-Faktor  $\langle v'_y = 1 | v''_y = 0 \rangle$  die höchste Intensität aufweist. Dabei bezeichnet  $v'_y$  eine Schwingungsquantenzahl im angeregten Zustand und  $v''_y$  im elektronischen Grundzustand. Da die Modellpotentiale harmonisch sind und in beiden elektronischen Zuständen die selbe Frequenz  $\omega_y$  aufweisen, ist im Emissionsspektrum der Franck-Condon-Faktor  $\langle v''_y = 1 | v'_y = 0 \rangle$  am größten. Der Unterschied zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum beträgt also  $2\omega_y$ . Die Gleichgewichtsverschiebung  $y_e$  wählen wir so, dass die erwähnten Franck-Condon-Faktoren tatsächlich die größten und die Übergänge in die jeweils benachbarten Zustände etwa gleich intensiv sind. Eine Übersicht über die Zahlenwerte gibt Tabelle 4.3.

Absorptions- und Emissionsspektrum des Monomers können mit diesem Zwei-Moden-Modell nun sowohl in der Linienform als auch in der Position reproduziert werden, ohne

<sup>2</sup>Schwingungsrelaxation meint hier, dass bei der Absorption der Zielzustand für den vibronischen Übergang mit der höchsten Intensität eine Schwingungsquantenzahl  $v' > 0$  aufweist, die Emission jedoch aus dem Zustand mit  $v' = 0$  erfolgt. Beide Zustände sind dabei prinzipiell im Absorptionsspektrum sichtbar und ihre relativen Intensitäten werden durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmt. Im verwendeten Modell des harmonischen Oszillators werden die Franck-Condon-Faktoren  $\langle v' | v'' = 0 \rangle$  für verschiedene Quantenzahlen  $v'$  durch die Verschiebung  $x_e$  bzw.  $y_e$  bestimmt und sind somit nicht unabhängig voneinander, vgl. Kapitel 5.



|                |             |                            |                 |             |                        |
|----------------|-------------|----------------------------|-----------------|-------------|------------------------|
| <b>Monomer</b> | $\omega_x$  | $1164 \text{ cm}^{-1}$     | <b>Trimer</b>   | $\mu^2/L^3$ | $436 \text{ cm}^{-1}$  |
|                | $x_e$       | $1,646 \text{ eV}^{-1/2}$  |                 | $\Delta$    | $-725 \text{ cm}^{-1}$ |
|                | $\omega_y$  | $155 \text{ cm}^{-1}$      | <b>Tetramer</b> | $\mu^2/L^3$ | $303 \text{ cm}^{-1}$  |
|                | $y_e$       | $11,732 \text{ eV}^{-1/2}$ |                 | $\Delta$    | $-700 \text{ cm}^{-1}$ |
|                | $\tilde{E}$ | $14122 \text{ cm}^{-1}$    |                 |             |                        |

Tabelle 4.3: Parameter, die in den Hamiltonoperator beim Zwei-Moden-Modell eingehen. Links: Parameter für die Monomer-Vibrationshamiltonians  $H_{g,n}$  und  $H_{e,n}$ . Rechts: Parameter, die zusätzlich in den Trimer- bzw. Tetramer-Hamiltonoperatoren eingehen.

das Emissionsspektrum künstlich auf der Energieachse zu verschieben. Dies ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Wie im Ein-Moden-Modell halten wir nun die Parameter für die Schwingungshamiltonoperatoren fest und passen die Kopplungsstärke  $\mu^2/L^3$  und den Energieshift  $\Delta$  für die Absorptionsspekten des Trimers und Tetramers an. Dies führt zu den Spektren, die in Abbildung 4.8 (Seite 55) dargestellt sind.

Die Absorptionsspektren werden auch in diesen Rechnungen sehr gut reproduziert. Bei den Emissionsspekten (grüne Linie) fallen zwei Dinge auf: Zum einen ist der Emissionspeak auf der „blauen“ Seite des Spektrums nun vorhanden, wenn auch wesentlich schwächer ausgeprägt als in den experimentellen Daten. Zum anderen müssten die Emissionsspekten weiterhin auf der Energieachse verschoben werden, um in ihrer Position mit den gemessenen Spektren übereinzustimmen. Dies steht im Gegensatz zu den Monomerspektren, bei denen die zusätzliche Mode den beobachteten Stokes-Shift erklären kann.

Dabei ist zu beachten, dass die Trimer- und Tetramerspektren in der bisher durchgehend verwendeten symmetrischen Anordnung der Übergangsdipolmomente berechnet wurden. Sowohl der Intensitätsunterschied als auch die zusätzliche Rotverschiebung des Spektrums lassen sich jedoch durch eine veränderte geometrische Anordnung der Monomere erklären: Wenn wir annehmen, dass die symmetrische Konfiguration bei einem Ring aus identischen Monomereinheiten die energetisch günstigste ist, führt eine solche Deformation zum einen zu einer Destabilisierung des elektronischen Grundzustands. Diese Anhebung der Grundzustandsenergie wird jedoch im Modell nicht berücksichtigt. Zum anderen bedeutet jede Asymmetrie in der Anordnung der Übergangsdipolmomente, dass der Übergang in den Schwingungsgrundzustand nicht mehr dipolverboden ist. Die relative Intensität des energetisch höchsten Emissionspeaks, also eben dieses Übergangs, hängt daher stark von der Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zueinander ab.

Wenn wir beim Trimer ein Übergangsdipolmoment aus der symmetrischen Konfiguration herausdrehen, indem wir  $\gamma_3 = 251^\circ$  setzen, erhalten wir das Emissionsspektrum (rot) aus Abbildung 4.8. Das Modellemissionsspektrum wurde dabei zusätzlich um den Betrag  $E_{des} = -638 \text{ cm}^{-1}$  auf der Energieachse verschoben. Diesen Wert nehmen wir als Abschätzung für die Destabilisierungsenergie des Grundzustands bei der vermuteten Verzerrung des Trimers im angeregten Zustand. Für das Emissionsspektrum des Tetramers ist beispielhaft das Modellspektrum für eine trapezartige Anordnung der Übergangsdipole, bei

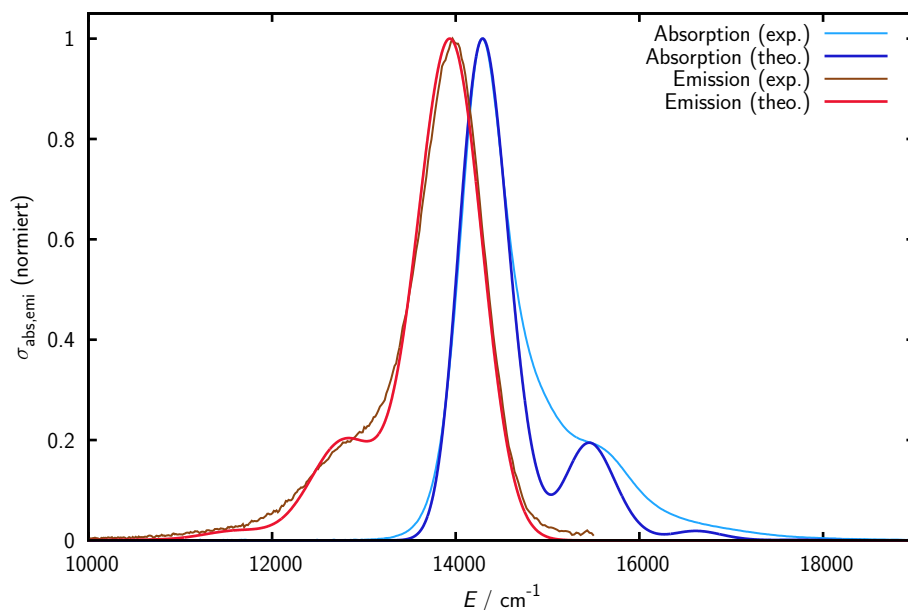


Abbildung 4.7: Vergleich zwischen den mit dem Zwei-Moden-Modell berechneten Monomerspektren und den experimentellen Daten. Die Modellspektren wurden mit Gaußkurven mit den Halbwertsbreiten  $60 \text{ meV} \approx 484 \text{ cm}^{-1}$  (Absorption) und  $90 \text{ meV} \approx 726 \text{ cm}^{-1}$  (Emission) gefaltet. Die Halbwertsbreiten sind geringer als im Ein-Moden-Modell, da hier in jeden sichtbaren Peak eine Vibrationsprogression der  $\omega_y$ -Mode eingeht.

der wir  $\gamma_2 = 77^\circ$  und  $\gamma_4 = 283^\circ$  setzen, gezeigt. Die Destabilisierungsenergie schätzen wir hier mit  $E_{des} = -760 \text{ cm}^{-1}$  ab.

Die vibronische Absorptionslinienform des Übergangs  $S_0 \rightarrow S_2, S_3$  wäre von der Verzerrung zwar nur geringfügig beeinflusst, jedoch wäre der Übergang in  $S_1$  dann erlaubt und müsste im Absorptionsspektrum zu sehen sein. Die experimentellen Daten geben allerdings keinen Hinweis darauf. Es ist also davon auszugehen, dass die Monomere im Grundzustand symmetrisch angeordnet sind.

Die prinzipielle Auswirkung der Deformation ist in den Modellspektren klar zu erkennen. Da die Verzerrung im Modell jedoch von außen vorgegebenen Parametern, den Winkeln, entspricht, bleibt ihre Ursache hier unbekannt. Auch für andere asymmetrische Anordnungen lassen sich ähnliche Emissionsspektren berechnen. Dabei besteht grundsätzlich auch die Möglichkeit, dass die Übergangsdipolmomente nicht mehr in einer Ebene liegen. Daher sind die angegebenen Winkel nur als vorläufig zu betrachten.

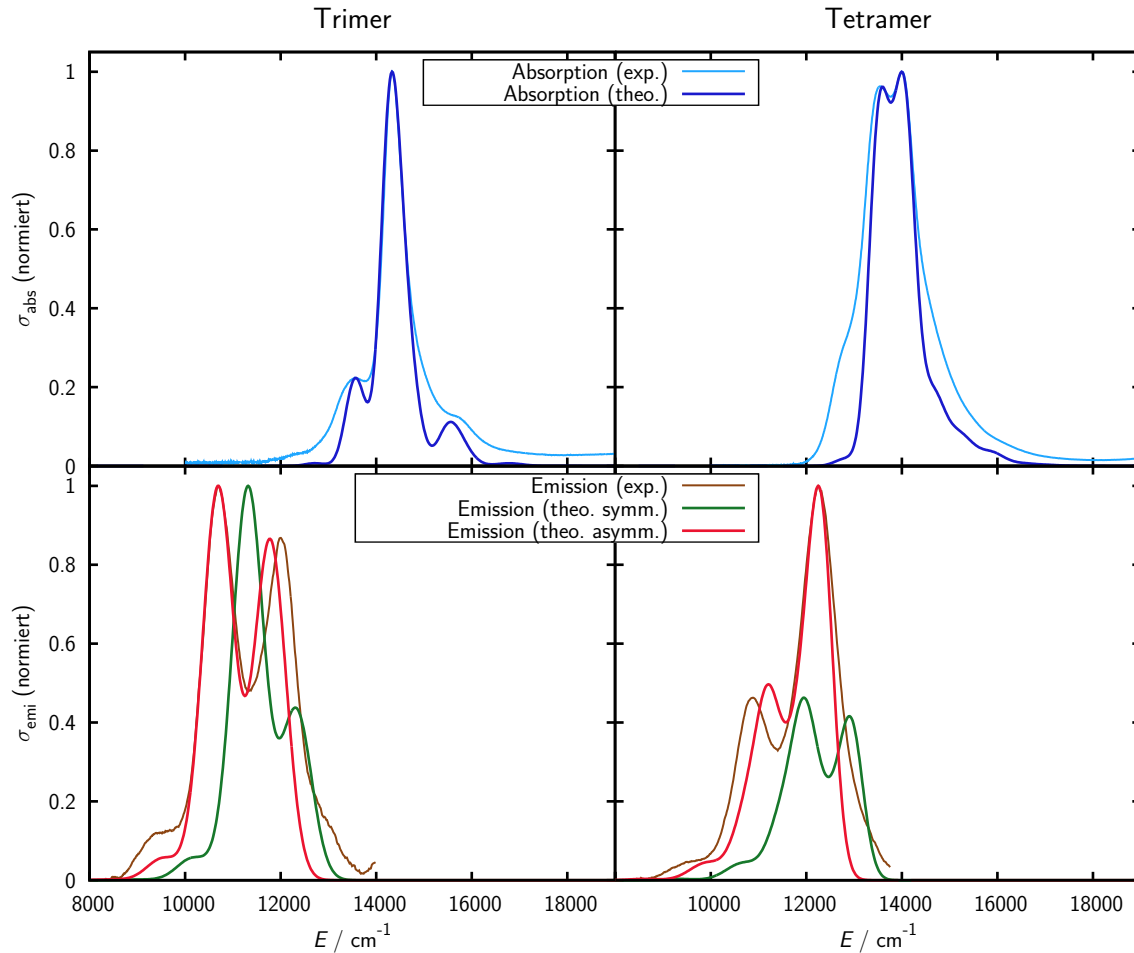


Abbildung 4.8: Wie Abbildung 4.7, hier für das Trimer (links) und Tetramer (rechts). Das Absorptionsspektrum (jeweils oben) und Emissionsspektrum (unten) sind zur besseren Übersichtlichkeit in einzelnen Graphen dargestellt. Beim Trimer betragen die Winkel in der symmetrischen Anordnung  $\gamma_1 = 0^\circ$ ,  $\gamma_2 = 120^\circ$  und  $\gamma_3 = 240^\circ$ , in der asymmetrischen Konfiguration ist  $\gamma_3 = 251^\circ$ . Beim Tetramer sind die Winkel im symmetrischen Fall  $\gamma_1 = 0^\circ$ ,  $\gamma_2 = 90^\circ$ ,  $\gamma_3 = 180^\circ$  und  $\gamma_4 = 270^\circ$ , im asymmetrischen Fall beträgt  $\gamma_2 = 77^\circ$  und  $\gamma_4 = 283^\circ$ . Die Halbwertsbreiten betragen beim Trimer  $55 \text{ meV} \approx 443 \text{ cm}^{-1}$  (Absorption) bzw.  $90 \text{ meV} \approx 726 \text{ cm}^{-1}$  (Emission) und beim Tetramer  $60 \text{ meV} \approx 484 \text{ cm}^{-1}$  (Absorption) bzw.  $70 \text{ meV} \approx 565 \text{ cm}^{-1}$  (Emission).

## 4.4 Zusammenfassung

Die Untersuchung von spektralen Linienformen von zyklischen Aggregaten, die aus *cis*-Indolenin-Squarain-Molekülen aufgebaut sind, mittels eines Frenkel-Exziton-Modells mit vibronischen Kopplungselementen führt zu den Ergebnissen, die im Folgenden zusammengefasst sind.

Während sich die Absorptionsspektren sehr gut mit einem Modell reproduzieren ließen, das einen einzelnen Schwingungsfreiheitsgrad pro Monereinheit aufweist, gilt dies für die Emissionsspektren nicht. Hier zeigt sich schon im Monomer ein Stokes-Shift, der innerhalb des Ein-Moden-Modells nicht erklärt werden kann. Insbesondere ist er zu gering, als dass er durch Relaxationseffekte in der Schwingungsmode erklärt werden könnte, die der beobachteten Vibrationsprogression im Absorptionsspektrum entspricht. Hier ist eine zweite Vibrationsmode mit einer wesentlich kleineren Frequenz nötig, deren Ursprung für das Modell allerdings unerheblich ist. Dabei kann es sich also um eine weitere intramolekulare Schwingung handeln, eine Mode im Lösemittel ist allerdings genau so möglich. Eine Deformation der Anordnung wie bei den größeren Systemen (siehe unten) kommt beim Monomer mit einem einzelnen Übergangsdipolmoment nicht in Frage, die Verzerrung des Monomers an sich entspricht als Kernbewegung der erwähnten weiteren Vibrationsmode.

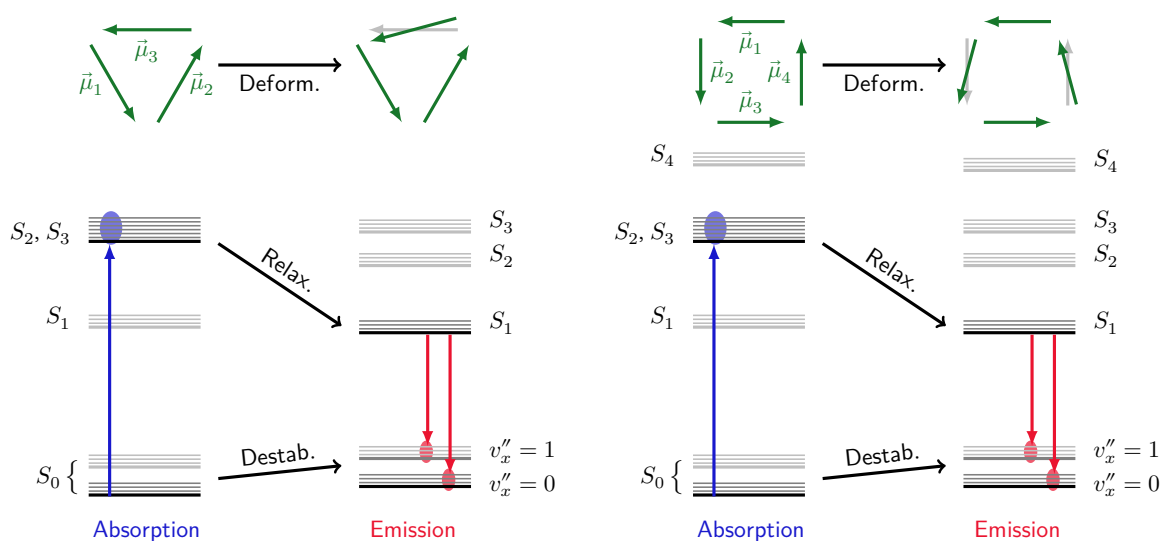


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der strahlenden und nichtstrahlenden Prozesse im Trimer (links) und Tetramer (rechts). Die geometrische Anordnung der einzelnen Übergangsdipolmomente ist jeweils oben gezeigt, die relevanten Übergänge für die Absorption und Emission unten. Die dünnen Linien bezeichnen Vibrationszustände. In der symmetrischen Anordnung ist der Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  in beiden Systemen dipolverboden. Er ist jedoch in der asymmetrischen Anordnung erlaubt und die sichtbaren Peaks im Emissionsspektrum entsprechen Übergängen von  $S_1$  in verschiedene Vibrationsbänder innerhalb des  $S_0$ -Zustandes.

Im Trimer und Tetramer kommen weitere Prozesse hinzu. Diese sind in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Von einer symmetrischen Anordnung der Übergangsdipolmomente ausgehend erfolgt der Übergang bei der Absorption in die entarteten elektronischen Zustände  $S_2$  und  $S_3$ , sowohl beim Trimer als auch beim Tetramer. Die Übergänge in den Zustand  $S_1$  und, beim Tetramer, in  $S_4$  sind dipol-verboden. Die Form des Spektrums wird dann durch die vibronischen Effekte innerhalb der hellen Zustände bestimmt.

In den angeregten Zuständen findet dann eine Verzerrung des Moleküls statt, wodurch die Übergangsdipolmomente keine symmetrische Anordnung mehr aufweisen – dies kann als ein Spezialfall des Jahn-Teller-Effekts angesehen werden [106]. Die Verzerrung wird begleitet von einem nichtstrahlenden Übergang in den energetisch niedrigsten angeregten Zustand  $S_1$ . Sie bewirkt außerdem eine Destabilisierung des elektronischen Grundzustands, also eine Anhebung seiner Energie. Der strahlende Übergang bei der Emission findet dann von  $S_1$  in diesen destabilisierten Grundzustand  $S_0$  statt. Sowohl die nichtstrahlende Relaxation  $S_2, S_3 \rightarrow S_1$  als auch die Destabilisierung von  $S_0$  führen zu einer Rotverschiebung des Emissionsspektrums. Dieses zeigt eine Vibrationsprogression, die durch die Schwingungseigenzustände im elektronischen Grundzustand bestimmt wird. Dabei bestimmt die Stärke der Verzerrung sehr deutlich die Intensität des Peaks, der zu Übergängen in die Schwingungszustände mit der Quantenzahl  $v_x'' = 0$  gehört.

Der Ursprung und die Charakterisierung der Deformationsbewegung war nicht im Fokus dieser Untersuchungen. Um die Form der Emissionsspektren zu erklären, ist es ausreichend anzunehmen, dass diese Verzerrung vorliegt und dass sie wahrscheinlich den Übergang in den  $S_1$ -Zustand bewirkt, der daraufhin emittiert. Als mögliche Ursachen der Verzerrung kommen Wechselwirkungen mit dem Lösemittel oder auch die Anregung von symmetriebrechenden Vibrationsmoden infrage. Letzteres wird in Verbindung mit nicht-adiabatischen Übergängen durch konische Durchschneidungen [106–108] oder dem „intensity borrowing“-Effekt nach Herzberg und Teller [109] auch für andere Moleküle diskutiert, so beispielsweise für zyklische Aggregate aus Porphyrin-Monomeren [110]. Eine genauere Untersuchung der Kernbewegungen in den angeregten elektronischen Zuständen würde umfassende quantenchemische Rechnungen zur Bestimmung der relevanten Moden und der entsprechenden Potentiale erfordern.

Auch wenn das hier verwendete einfache Modell keinen Aufschluss über die Dynamik der Verzerrung und Relaxation im angeregten Zustand bringt, liefert es dennoch eine plausible Erklärung für die Form der Spektren. Die Emissionsspektren des Trimers und Tetramers können auch im Ein-Moden-Modell reproduziert werden, wenn dort eine Geometrieverzerrung wie im Zwei-Moden-Modell angenommen wird. Dann wird jedoch der Stokes-Shift im Monomer nicht richtig wiedergegeben. Als zentrale Schlussfolgerung dieses Projekts ergibt sich also, dass die Emissionseigenschaften der Squarain-Makrozyklen stark durch das Zusammenspiel von geometrischen Verzerrungen und Effekten vibronischer Kopplung beeinflusst werden. Alle Spektren zeigen eine vibronische Struktur. Dies deutet auf einen wichtigen Einfluss der nuklearen Freiheitsgrade hin, und sollte bei der Entwicklung von molekularen NIR-Emittern berücksichtigt werden.



## 5 Analyse der Absorptionsbanden von molekularen Aggregaten

Absorptionsspektren von molekularen Aggregaten, typischerweise im sichtbaren bis ultravioletten Bereich, können Aufschluss über ihre Geometrie und die Kopplung zwischen den einzelnen Monomeren geben. Ein Beispiel dazu wurde in Kapitel 4 dieser Arbeit gezeigt. Historisch bedeutend ist die Entdeckung des sogenannten J-Bands [111–113], einer sehr scharfen Spektrallinie, die typischerweise dann auftritt, wenn sich einzelne Farbstoffmoleküle in langen dünnen Strängen anordnen [114]. Als Gegenstück zum schmalen J-Band, das gegenüber dem Monomerspektrum rotverschoben ist, gilt das blauverschobene und oft sehr breite H-Band bei stapelförmigen Aggregaten [51, 115].

Hier stellt sich die Frage, ob es möglich ist, Parameter wie die Größe des Aggregats oder die Stärke der Kopplung zwischen den Monomereinheiten aus der Form der linearen Spektren zu bestimmen, oder ob auf nicht-lineare Methoden wie die zeitaufgelöste zweidimensionale Spektroskopie [16] zurückgegriffen werden muss. Ansätze, die Parameter zu bestimmen sind beispielsweise die Anwendung von Summenregeln [53, 116, 117] oder das numerische Berechnen von Modellspektren für verschiedene Parametersätze. In dieser Arbeit wird letztere Herangehensweise verfolgt und die Zahlenwerte zur Parametrisierung der Modelle durch Anpassen der Modellspektren an experimentelle Daten gewonnen, wie auch in Kapitel 4 gezeigt.

Sowohl die Monomerspektren als auch die der Aggregate zeigen häufig eine Vibrationsprogression, wobei diese bei J-Aggregaten wesentlich schwächer ausgeprägt ist. In organischen Farbstoffen kann diese Struktur auf die Dehnungsbewegung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zurückgeführt werden [118]. Zur Modellierung solcher Aggregate ist daher ein vibronischer Hamiltonoperator [54, 119] nötig. Die Parameter, die einen großen aber nicht einfachen Einfluss auf die Spektren haben, sind dabei die geometrische Anordnung der Monomere bzw. ihrer Übergangsdipolmomente, ihre Anzahl, die Stärke der Kopplung zwischen den Monomeren und die Franck-Condon-Faktoren, die von den Vibrationswellenfunktionen abhängen. Dagegen können die elektronische Anregungsenergie und die Schwingungsfrequenz meist direkt aus den Spektren abgelesen werden.

In diesem Kapitel wird nun untersucht<sup>1</sup>, inwiefern unterschiedliche Sätze von Zahlenwerten zu gleichen oder ähnlichen Absorptionsspektren führen. Wenn dies der Fall ist, können

---

<sup>1</sup>Das Projekt entstand in Zusammenarbeit mit Klaus Renziehausen, der die störungstheoretischen Rechnungen durchgeführt hat.

die Parameter nicht mehr eindeutig aus den Spektren bestimmt werden. Durch eine analytische Untersuchung, die auf Arbeiten anderer Gruppen [120–122] aufbaut, wollen wir zunächst Einblick gewinnen, wie das Zusammenspiel der verschiedenen Parameter die Spektren beeinflusst. Dabei werden Näherungen in Form stationärer Störungstheorie gemacht, deren Gültigkeit wir durch direkte numerische Berechnungen von Modellspektren überprüfen. Die Rechnungen zeigen schließlich auch, dass das Modell tatsächlich nahezu identische Absorptionsspektren für unterschiedliche Zahlenwerte liefern kann.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 und Kapitel 4 betrachten wir molekulare Aggregate  $M_1 - M_2 - \dots - M_N$ , die aus  $N$  Monomeren bestehen. Jede Monomereinheit  $n$  weist dabei einen elektronischen Grundzustand  $|g_n\rangle$  und einen angeregten Zustand  $|e_n\rangle$  auf. Dementsprechend hat der Hamiltonoperator für das Aggregat die bekannte Form

$$\hat{H}^{(N)}(\mathbf{x}) = \underbrace{|G\rangle H_G^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) \langle G|}_{=: H_g^{(N)}} + \underbrace{\sum_{n=1}^N |n\rangle H_{e,n}^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) \langle n|}_{=: H_e^{(N)}} + \underbrace{\sum_{n \neq m} |n\rangle J_{nm} \langle m|}_{=: J^{(N)}}. \quad (5.1)$$

Darin bezeichnet  $|G\rangle$  den gemeinsamen elektronischen Grundzustand des Aggregats und  $|n\rangle$  die Zustände, in denen genau das  $n$ -te Monomer in seinem angeregten Zustand ist. Höhere Anregungen werden nicht betrachtet und die Diagonalelemente der Wechselwirkung (siehe Gleichung (2.50)) zwischen den Monomeren werden vernachlässigt. Der Vektor  $\mathbf{x}$  bezeichnet die Menge der Vibrationskoordinaten, wobei jedes Monomer eine effektive Schwingungsmode beiträgt. Der Vibrationshamiltonian im Grundzustand nimmt dann die Form

$$H_G^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) = \sum_n H_{g,n}^{\text{vib}}(x_n). \quad (5.2)$$

In den angeregten Zuständen lautet der Schwingungshamiltonoperator

$$H_{e,n}^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) = H_{e,n}^{\text{vib}}(x_n) + \sum_{m \neq n} H_{g,m}^{\text{vib}}(x_m). \quad (5.3)$$

Für die Schwingungsbewegung wird ein in beiden Monomer-Zuständen harmonisches Potential mit der Kreisfrequenz  $\omega$  angenommen, wobei sich der Gleichgewichtsabstand zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand unterscheidet. Dies wird durch den einheitenlosen Huang-Rhys-Faktor  $\lambda$  gekennzeichnet:

$$H_{g,n}^{\text{vib}}(x_n) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_n} + \frac{\omega^2}{2} x_n^2, \quad (5.4)$$

$$H_{e,n}^{\text{vib}}(x_n) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_n} + \frac{\omega^2}{2} \left( x_n - \lambda \sqrt{\frac{2}{\omega}} \right)^2 + \tilde{E}. \quad (5.5)$$



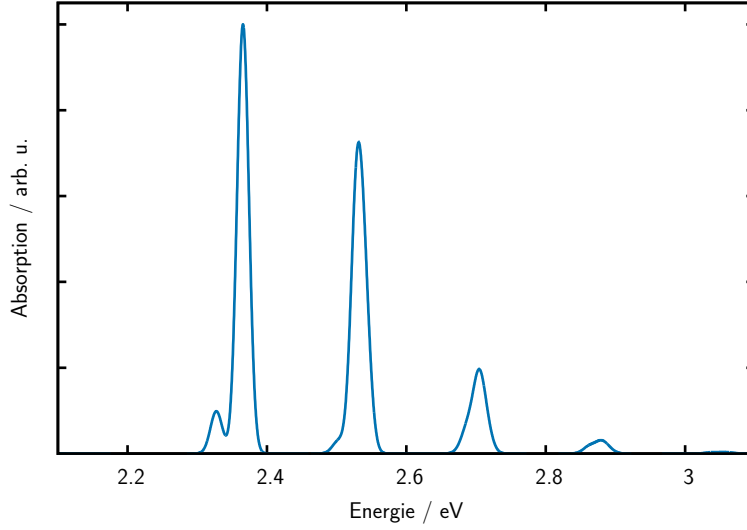


Abbildung 5.1: Beispielspektrum für ein Dimersystem ( $N = 2$ ). Als Parametersatz wurde  $\omega = 0,175$  eV,  $j = 0,2$ ,  $\lambda = 0,76$  und  $\gamma = 30^\circ$  gewählt. Das Spektrum wurde durch die Fensterfunktion  $w(t)$  in (5.7) mit einer Gaußfunktion gefaltet, so dass Peaks mit einer Halbwertsbreite von 20 meV resultieren.

Der angeregte Zustand weist einen Energieunterschied von  $\tilde{E}$  zum Grundzustand auf. Außerdem werden wie in Kapitel 4 massenskalierte Ortskoordinaten für die Vibrationsfreiheitsgrade benutzt.

Im Folgenden werden ausschließlich lineare Aggregate betrachtet, wobei jedes Monomer nur Kopplungen zu seinen nächsten Nachbarn aufweist. Mit einer konstanten, nicht von Schwingungskordinaten oder der Anordnung der Monomere abhängigen Kopplungsstärke gilt für die Kopplungselemente  $J_{nm}$  aus Gleichung (5.1)

$$J_{nm} = j\omega (\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}). \quad (5.6)$$

Hierbei ist  $\omega$  wiederum die Kreisfrequenz der Schwingungsmoden. Der einheitenlose Parameter  $j$  kennzeichnet dann in Analogie zum Huang-Rhys-Faktor die Stärke der Kopplung im Verhältnis zur charakteristischen Energie der Schwingungsbewegung.

Wir untersuchen nun die Absorptionsspektren von solchen Modellaggregaten. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, können diese Spektren durch die Fouriertransformation

$$\sigma_{abs}(E) \sim \int dt e^{i(E+E_0^{(N)})t} c_{abs}(t) w(t) \quad (5.7)$$

einer Korrelationsfunktion  $c_{abs}(t)$  berechnet werden. Für diese Funktion gilt

$$c_{abs}(t) = \langle \Psi_0(\mathbf{x}) | (\boldsymbol{\varepsilon} \hat{\boldsymbol{\mu}}) e^{-iH_e^{(N)}t} (\boldsymbol{\varepsilon} \hat{\boldsymbol{\mu}}) | \Psi_0(\mathbf{x}) \rangle. \quad (5.8)$$

Der Anfangszustand ist  $|\Psi_0(\mathbf{x})\rangle = \psi_0(\mathbf{x})|G\rangle$ , wobei  $\psi_0(\mathbf{x})$  die Grundzustandswellenfunktion des Hamiltonoperators  $H_G^{\text{vib},(N)}$  (Gleichung (5.2)) mit der Eigenenergie  $E_0^{(N)} = \frac{1}{2}N\omega$  ist. Die Fensterfunktion  $w(t)$  wird nur bei numerisch bestimmten Spektren verwendet.

In Gleichung (5.7) entfällt der Faktor  $E$  vor dem Integral, anders als in den Kapiteln 2.3 und 4: Die hier betrachteten Absorptionsspektren haben eine Breite  $b$  von nur wenigen Vibrationsquanten, im Beispiel von Abbildung 5.1 ist  $b \approx 3\omega$ . Diese Breite ist deutlich kleiner als die Monomer-Anregungsenergie  $\tilde{E}$ , sodass  $\tilde{E} + b \approx \tilde{E}$  als konstanter Faktor vor dem Integral betrachtet werden kann. Darüber hinaus vergleichen wir hier die Modellspektren nicht mit experimentellen Daten, sondern nur untereinander. Daher reicht es aus, sich allein auf die fouriertransformierte Korrelationsfunktion zu beschränken.

Diese enthält die Wechselwirkung des einfallenden elektrischen Feldes (mit der Polarisationsrichtung  $\epsilon$ ) mit dem Aggregat durch den Übergangsdipolmoment-Operator

$$\hat{\mu} = \sum_n |n\rangle \boldsymbol{\mu}_n \langle G| + h.c. \quad (5.9)$$

Seine Matrixelemente sind die Übergangsdipolmomente  $\boldsymbol{\mu}_n$  zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem angeregten Zustand des  $n$ -ten Monomers. Analog zur konstanten Kopplung aus Gleichung (5.6) wird hier die Condon-Näherung [64] benutzt und die Dipolmomente als unabhängig von den Kernkoordinaten betrachtet. Darüber hinaus nehmen wir an, dass alle Übergangsdipolmomente den gleichen Betrag  $\mu$  haben, sie auch bei größeren Aggregaten alle in einer Ebene liegen und jeweils einen festen Winkel  $\gamma$  zu den benachbarten Übergangsdipolen aufweisen. Wir können also schreiben:

$$\boldsymbol{\mu}_n = \mu \begin{pmatrix} \cos(n\gamma) \\ \sin(n\gamma) \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

Aus diesen Betrachtungen zum Modell ergeben sich nun eine Reihe von Parametern, von denen das Absorptionsspektrum abhängt: Der Winkel  $\gamma$  beeinflusst die relativen Intensitäten der einzelnen elektronischen Übergangsbänder [123], siehe auch Abschnitt 2.3.2. Darüber hinaus bestimmen die elektronische Kopplungsstärke  $j$ , der Huang-Rhys-Faktor  $\lambda$  und die Aggregatgröße  $N$  maßgeblich die Absorptionslinienform.

Der Betrag der Übergangsdipolmomente  $\mu$  stellt nur einen konstanten Vorfaktor dar und ist daher für die folgenden Betrachtungen nicht von Interesse. Dies gilt auch für den Energie-Offset  $\tilde{E}$ , der nur eine Verschiebung des Spektrums auf der Energieachse bewirkt. Auch die Vibrationsfrequenz  $\omega$  kann, bei ausreichender Auflösung, oft aus dem experimentellen Absorptionsspektrum direkt abgelesen werden. Daher halten wir im Folgenden alle diese Größen fest und wählen  $\omega = 0,175$  eV und  $\tilde{E} = 2,35$  eV. Diese Zahlenwerte stammen aus Untersuchungen der Absorptionsspektren von Perylenbisimid-Aggregaten [117, 124, 125], vgl. auch Abbildung 2.1.

## 5.1 Analytischer Ausdruck für die Korrelationsfunktion

Wir wollen nun einen analytischen (störungstheoretischen) Ausdruck für die Korrelationsfunktion (5.8) finden, in dem die Vibrationsfreiheitsgrade explizit berücksichtigt sind. In der Produktbasis aus elektronischen und Schwingungszuständen können wir die vibronischen Eigenzustände eines Monomers als

$$|g, v''\rangle := |g\rangle \otimes |v''\rangle \quad \text{bzw.} \quad |e, v'\rangle := |e\rangle \otimes |v'\rangle \quad (5.11)$$

schreiben, wobei wir mit der Quantenzahl  $v''$  die Vibrationseigenzustände im elektronischen Grundzustand bezeichnen und mit  $v'$  diejenigen im elektronisch angeregten Zustand. Das Skalarprodukt zwischen den Vibrationszuständen  $|v'\rangle$  im angeregten Zustand und  $|v'' = 0\rangle$  im Grundzustand

$$\langle v' | v'' = 0 \rangle = \langle v'' = 0 | v' \rangle = \frac{\lambda^{v'} e^{-\frac{\lambda^2}{2}}}{\sqrt{v'!}} \quad (5.12)$$

wird durch den Huang-Rhys-Faktor, also die Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes im angeregten Zustand, und durch die Quantenzahl  $v'$  bestimmt [126]. Man erkennt, dass bei  $\lambda = 1$  die Überlappintegrale  $\langle v' = 0 | v'' = 0 \rangle$  und  $\langle v' = 1 | v'' = 0 \rangle$  den gleichen Wert annehmen. Ohne Verschiebung der Potentiale, also im Grenzfall  $\lambda \rightarrow 0$ , verschwinden alle Integrale bis auf  $\langle v' = 0 | v'' = 0 \rangle$ .

In größeren Aggregaten betrachten wir nun als Basis die Zustände, in denen nur das elektronisch angeregte Monomer eine Schwingungsanregung trägt. Alle anderen Monomere befinden sich sowohl im elektronischen Grundzustand als auch im Schwingungsgrundzustand. Die Basisvektoren haben also die Form

$$|n, v'\rangle = |e_n, v'\rangle \prod_{m \neq n} |g_m, v'' = 0\rangle, \quad (5.13)$$

und werden in der Nomenklatur von Ref. [17] als „one-particle states“ oder „single-particle states“ bezeichnet<sup>2</sup>. Der elektronische Grundzustand des Aggregats weist überhaupt keine Schwingungsanregung auf.

Bei der Kopplung durch die Nichtdiagonalterme in Gleichung (5.1) geht nun ein bestimmtes Monomer  $n$  – in der „one-particle“-Basis (5.13) – vom schwingungsangeregten Zustand  $|m, u'\rangle$  in seinen elektronischen *und* Vibrations-Grundzustand über, während ein anderes Monomer  $m$  vom Grundzustand in den angeregten Zustand  $|n, v'\rangle$  übergeht. Dabei ist im Allgemeinen  $v' \neq u'$ . Für den Kopplungsanteil  $J^{(N)}$  des Gesamthamiltonians gilt daher in

<sup>2</sup>Dabei handelt es sich trotz des fast gleichen Namens nicht um die Single-Particle Functions des MCTDH-Ansatzes!

dieser Basis

$$\begin{aligned}
 J^{(N)} &= j\omega \sum_{n \neq m} \sum_{v'=0}^{\infty} \sum_{u'=0}^{\infty} |n, v'\rangle \langle v' | v'' = 0 \rangle (\delta_{n, m+1} + \delta_{n, m-1}) \langle u'' = 0 | u' \rangle \langle m, u' | \\
 &= j\omega \sum_{n \neq m} \sum_{v', u'} |n, v'\rangle s_{v'} s_{u'} (\delta_{n, m+1} + \delta_{n, m-1}) \langle m, u' |,
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

wobei  $s'_v$  ein Vibrations-Überlappintegral wie in Gleichung (5.12) bezeichnet. Wir kürzen das Produkt von zwei Überlappintegralen  $s_{u'} \cdot s_{v'}$  im Folgenden als  $S_{u', v'}$  ab. Diese Überlappintegrale treten auch in der Darstellung des Übergangsdipolmoment-Operators auf. Zur Bestimmung der Korrelationsfunktion (5.8) wird dieser auf den (vibrationslosen) Grundzustand angewandt:

$$(\varepsilon \hat{\mu}) |G\rangle = \sum_{n, v'} (\varepsilon \mu_n) s_{v'} |n, v'\rangle. \tag{5.15}$$

Für die Korrelationsfunktion gilt also

$$c_{abs}(t) = \sum_{n, v'} \sum_{m, u'} (\varepsilon \mu_n) (\varepsilon \mu_m) S_{v', u'} \langle m, u' | e^{-iH_e^{(N)} t} |n, v'\rangle. \tag{5.16}$$

Wir wollen nun die Matrixelemente  $\langle m, u' | e^{-iH_e^{(N)} t} |n, v'\rangle$  berechnen. Dazu betrachten wir die elektronische Kopplung als eine Störung und bestimmen mithilfe zeitunabhängiger Störungstheorie die Eigenfunktionen und -energien des gekoppelten Systems. Im störungsfreien bzw. kopplungsfreien Fall  $j = 0$  sind die Zustände  $|n, v'\rangle$  tatsächlich Eigenzustände des Systems aus  $N$  harmonischen Oszillatoren mit der gleichen Frequenz  $\omega$ , wobei nur ein einzelner Oszillator  $v'$  Schwingungsquanten aufweist. Für die Eigenenergie dieses Zustands gilt

$$E_{n, v'} = \left(v' + \frac{1}{2}\right) \omega + \frac{(N-1)\omega}{2} + \tilde{E} = v' \omega + \Delta, \tag{5.17}$$

wobei wir in der konstanten Energie  $\Delta$  alle Beiträge zusammenfassen, die nicht von den Quantenzahlen  $n$  und  $v'$  abhängen. Man sieht, dass die Eigenenergien nicht davon abhängen, welches Monomer  $n$  die elektronische Anregung trägt. Die zugehörigen Eigenzustände sind also bezüglich  $n$  entartet. Für die weitere Rechnung müssen wir daher den Stör- bzw. Kopplungsoperator bezüglich dieser elektronischen Quantenzahl diagonalisieren [127]. Dies wird erreicht, indem wir eine neue Basis aus den Zuständen

$$|k, v'\rangle^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) |n, v'\rangle \tag{5.18}$$

eingeführen [105]. Diese Zustände können als delokalisierte Eigenzustände des ungekoppelten Systems (oberer Index (0)) aufgefasst werden. Die Eigenenergien  $E_{k, v'}^{(0)}$  des ungekoppelten Systems entsprechen den  $E_{n, v'}$  aus Gleichung (5.17).

Wir entwickeln nun die Störung bis zur ersten Ordnung in  $j$  und erhalten die Eigenenergien des gekoppelten Systems:

$$\begin{aligned} E_{k,v'}^{(1)} &= E_{k,v'}^{(0)} + 2j\omega S_{v',v'} \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \\ &= v'\omega + \Delta + 2j\omega S_{v',v'} \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Für die zugehörigen Eigenzustände gilt

$$|k, v'\rangle^{(1)} = |k, v'\rangle^{(0)} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{u' \neq v'} \frac{S_{v',u'}}{u' - v'} |k, u'\rangle^{(0)}. \quad (5.20)$$

Eine ausführliche Herleitung der Eigenenergien und -zustände findet sich in Anhang C.1. Wir können nun die lokalisierten Basiszustände  $|n, v'\rangle$  in der neuen Basis der störungstheoretisch bestimmten Eigenzustände  $|k, v'\rangle^{(1)}$  darstellen. Dies führt zu den Matrixelementen des Propagators:

$$\begin{aligned} \langle m, u' | e^{-iH_e^{(N)}t} | n, v' \rangle &= \frac{2}{N+1} \sum_{k,p'} \left[ \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) e^{-iE_{k,v'}^{(1)}t} \right. \\ &\quad \times \left( \delta_{u',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{S_{u',p'}}{u' - p'} (1 - \delta_{u',p'}) \right) \\ &\quad \times \left. \left( \delta_{v',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{S_{v',p'}}{v' - p'} (1 - \delta_{v',p'}) \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Setzen wir dies nun in den Ausdruck (5.16) ein, erhalten wir für die Korrelationsfunktion

$$c_{abs}(t) = \sum_{k=1}^N G_k^{(N)}(\{\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}\}) \sum_{v'} V_k^{(N)}(j, \lambda, v') e^{-iE_{k,v'}^{(1)}t}. \quad (5.22)$$

Das Absorptionsspektrum setzt sich also aus Peaks an den Stellen der Eigenenergien  $E_{k,v'}^{(1)}$  zusammen. Diese können wir in Bänder einteilen, die wir mit der Quantenzahl  $k$  nummerieren. Die Bänder stellen die vibronische Entsprechung zu den elektronischen Eigenenergien  $E_+$  und  $E_-$  aus Gleichung (2.88) und Abbildung 2.3 dar. Innerhalb der Bänder finden wir einzelne Vibrationspeaks, die wir mit der Quantenzahl  $v'$  bezeichnen. Deren Intensität wird nun durch den jeweiligen Vibrationsfaktor

$$V_k^{(N)}(j, \lambda, v') = \frac{\lambda^{2v'} e^{-\lambda^2}}{v'!} \left( 1 - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{u' \neq v'} \frac{\lambda^{2u'} e^{-\lambda^2}}{(u' - v') \sqrt{u'! v'!}} \right)^2 \quad (5.23)$$

bestimmt. Hier gehen, neben den Quantenzahlen  $k$  und  $v'$ , die Kopplungsstärke  $j$  und der Huang-Rhys-Faktor  $\lambda$  ein. Ein weiterer Faktor, der Geometriefaktor

$$G_k^{(N)}(\{\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}\}) = \frac{2}{N+1} \sum_{n,m} (\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}_n) (\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}_m) \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right), \quad (5.24)$$

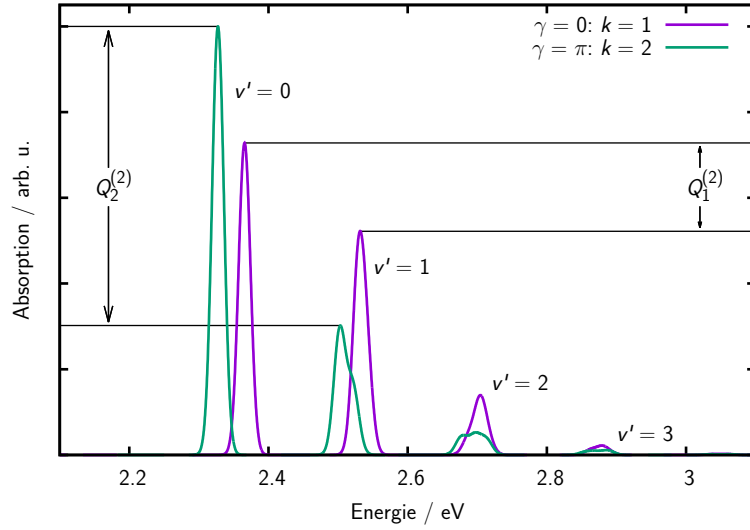


Abbildung 5.2: Numerisch bestimmte Dimerspektren ( $j = 0,1$  und  $\lambda = 0,76$ ). Bei einem Differenzwinkel von  $\gamma = 0$  ist nur das energetisch höhere Band ( $k = 1$ ) zu sehen, bei  $\gamma = \pi$  das energetisch niedrigere Band ( $k = 2$ ). Den einzelnen Vibrationspeaks in einem Band können die Quantenzahlen  $v'$  zugeordnet werden. Das Spektrum für  $\gamma = 30^\circ$  aus Abbildung 5.1 setzt sich unterschiedlich gewichtet aus diesen Bändern zusammen. Zusätzlich sind die Intensitäten markiert, die in die Verhältnisse  $Q_k^{(N)}$  (siehe Gleichung (5.27) in Abschnitt 5.2) eingehen.

legt darüber hinaus die Intensität eines gesamten Bandes fest. Dieser Faktor hängt von der Quantenzahl  $k$  und der geometrischen Anordnung der Übergangsdipolmomente ab, jedoch nicht von der Vibrationsquantenzahl  $v'$ . Die Rechnung, die auf die Korrelationsfunktion (5.22) und die Vibrations- und Geometriefaktoren führt, ist in Anhang C.2 durchgeführt. Wir wollen nun den Geometriefaktor über alle möglichen Ausrichtungen des Polarisationsvektors  $\varepsilon$  mitteln. Der Ausdruck (5.24) hat die gleiche Form wie die Korrelationsfunktion (2.77). Wir erhalten also für den gemittelten Geometriefaktor

$$\overline{G_k^{(N)}(\{\boldsymbol{\mu}\})} = \frac{2}{3(N+1)} \sum_{n,m} \boldsymbol{\mu}_n \boldsymbol{\mu}_m \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) \quad (5.25)$$

analog zu Gleichung (2.86). Im Spezialfall (5.10), dass alle Übergangsdipolmomente in einer Ebene liegen und den selben Betrag  $\mu$  haben und der relative Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten zweier benachbarter Monomere den konstanten Wert  $\gamma$  hat, wird der Geometriefaktor schließlich zu einer Funktion dieses Winkels:

$$\overline{G_k^{(N)}(\gamma)} = \frac{2\mu^2}{3(N+1)} \sum_{n,m} \cos[(n-m)\gamma] \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right). \quad (5.26)$$

Daraus ergeben sich folgende Extrema für die Intensität der einzelnen Bänder in Abhängigkeit des Winkels  $\gamma$ :

1.  $\gamma = 0$ : Das Band mit  $k = 1$  hat den größten Geometriefaktor und damit die größte spektrale Intensität. Alle Bänder, für die  $k$  gerade ist, verschwinden völlig, da der Geometriefaktor den Wert Null annimmt.
2.  $\gamma = \pi$ : Den größten Geometriefaktor hat das Band mit  $k = N$ . Wenn  $N$  eine gerade Zahl ist, verschwinden alle Bänder, für die  $k$  ungerade ist, und umgekehrt. Im Beispiel von Abbildung 5.2 ist  $k = N = 2$ .

Für eine positive Kopplungsstärke  $j > 0$  ergibt sich aus Gleichung (5.19), dass das Band mit  $k = 1$  das energetisch höchste und  $k = N$  das energetisch niedrigste ist. Die beschriebenen Grenzfälle sind also gleichbedeutend zu den bekannten Regeln für die Absorptionsspektren von Molekülaggagaten [65] (vgl. auch Gleichung (2.88) und Abbildung 2.3 sowie die Gleichungen (4.5) und (4.8)), die auch zur Erklärung von Spektren von Heteroaggagaten und Copolymeren [128] herangezogen werden. Abbildung 5.2 zeigt die beiden beschriebenen Fälle am Beispiel von numerisch bestimmten Absorptionsspektren für ein Dimer.

## 5.2 Variation der Parameter

Wir wollen nun untersuchen, wie sich Änderungen der Parameter auf die Spektren auswirken. Dazu betrachten wir jeweils innerhalb eines Bandes  $k$ , welche Intensität der Peak mit der Quantenzahl  $v' = 1$  im Vergleich zum Peak mit  $v' = 0$  aufweist [129, 130]. Das Intensitätsverhältnis ist durch den Quotienten der jeweiligen Vibrationsfaktoren gegeben, da sich bei gleichem Band  $k$  der Geometriefaktor herauskürzt:

$$Q_k^{(N)}(j, \lambda) = \frac{V_k^{(N)}(j, \lambda, v' = 1)}{V_k^{(N)}(j, \lambda, v' = 0)}. \quad (5.27)$$

Soll diese Untersuchung für experimentelle Spektren durchgeführt werden, kommt noch ein zusätzlicher Faktor  $\frac{E_{k,1}-E_0}{E_{k,0}-E_0}$  hinzu, siehe auch Ref. [131].

Um nun das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks zu bestimmen, berechnen wir die Vibrationsfaktoren entsprechend der analytisch hergeleiteten Gleichung (5.23). Für die dort auftretende Summe wird keine analytische Grenzwertbetrachtung durchgeführt, sondern der Wert numerisch ermittelt. Zum Vergleich führen wir auch Rechnungen durch, in denen wir das Absorptionsspektrum (5.7) bzw. die Korrelationsfunktion (5.8) durch numerisches Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit dem am Anfang des Kapitels in den Gleichungen (5.1) bis (5.6) beschriebenen Hamiltonoperator, berechnen. Diese Rechnungen werden mit der MCTDH-Methode durchgeführt und enthalten im Gegensatz zur analytischen Betrachtung alle Vibrationszustände. Es können also auch diejenigen Monomere, die sich im elektronischen Grundzustand befinden, eine Schwingungsanregung tragen. Details zu den numerischen Rechnungen finden sich in Anhang D.2.

### 5.2.1 Kopplungsstärke und Huang-Rhys-Faktor

Als ersten Punkt wollen wir klären, wie sich das Verhältnis  $Q_k^{(N)}(j, \lambda)$  mit der Kopplungsstärke  $j$  und dem Huang-Rhys-Faktor  $\lambda$  verändert. Dazu betrachten wir bei verschiedenen festen Aggregatgrößen ( $N = 2, 3, 9$ ) jeweils die Bänder mit  $k = 1$  und  $k = N$ . In den Abbildungen 5.3 bis 5.5 ist jeweils das Intensitätsverhältnis in einem Ausschnitt der  $(j, \lambda)$ -Parameterraums dargestellt. Dabei zeigt sich, dass jedes Verhältnis durch viele verschiedene Kombinationen von  $j$  und  $\lambda$  erzeugt werden kann. Verschieden große Aggregate zeigen dabei qualitativ das gleiche Verhalten. Es ist jedoch zu erkennen, dass bei größeren Aggregaten der Bereich, in dem die betrachteten Peaks die gleiche Intensität aufweisen, in der gewählten Darstellung flacher verläuft. Dies wird im folgenden Abschnitt 5.2.2 genauer erörtert.

Der störungstheoretische Ausdruck ist jedoch nur für kleine Kopplungsstärken eine gute Näherung. Aufschluss darüber, welche Kopplungsstärke noch als „klein“ anzusehen ist, gibt der Simpson-Peterson-Parameter SP [132], der als das Verhältnis von exzitonischem Splitting  $2|j|\omega$  und der Breite des Monomer-Absorptionsspektrums definiert ist. Die Breite wird durch die Verteilung der Franck-Condon-Faktoren, also des Quadrats der Überlappintegrale aus Gleichung (5.12) bestimmt und entspricht formal einer Poisson-Verteilung mit dem Parameter  $\lambda^2$ . Die Standardabweichung einer solchen Verteilung ist  $\lambda$ , für die Breite des Monomerspektrums erhalten wir daher  $\lambda\omega$ . Für unser Modellsystem gilt also  $SP = \frac{2|j|}{\lambda}$  [113, 133]. Der größte SP-Parameter im untersuchten Parameterbereich ist  $\frac{2 \cdot 0,25}{0,7} \approx 0,714$ . Dies liegt schon im Bereich mittlerer Kopplung ( $SP \approx 1$ ), in dem Abweichungen zu erwarten sind. Tatsächlich ergeben sich im Fall der numerisch bestimmten Spektren leicht andere Intensitätsverhältnisse, wobei der Unterschied zwischen der numerischen und der analytischen Berechnung zu größeren Kopplungsstärken hin zunimmt. Dies führt jedoch nicht dazu, dass das Peakverhältnis nun eindeutig auf die Kopplung und den Huang-Rhys-Faktor schließen ließe. Nur die Zahlenwerte, bei denen gleiche Peakintensitäten auftreten, weichen von der analytischen Vorhersage ab.

Die Abbildungen zeigen außerdem, dass im ( $k = 1$ )-Band der Übergang in den Zustand  $v' = 1$  (und höhere Zustände) intensiver wird, je größer die Kopplungsstärke ist. Für negative Kopplungen dominiert dagegen der Vibrationsgrundzustand. Im ( $k = N$ )-Band ist der Verlauf genau umgekehrt. Wenn nun das Spektrum durch äußere Einflüsse verbreitert wird, so dass die einzelnen Vibrationslinien nicht mehr gut aufgelöst werden können, äußert sich die Intensitätsabnahme der höheren Vibrationspeaks in einer schmalen Absorptionsbande. Entsprechend führt die Intensitätszunahme der höheren Vibrationspeaks zu einer sehr breiten Absorptionsbande. Auch der Fall, dass im Aggregat ein energetisch höherer Vibrationspeak am intensivsten ist, während das Absorptionsmaximum im Monomerspektrum beim Vibrationsgrundzustand liegt, ist aus Messungen an PBI-Farbstoffen bekannt [124].

Darüber hinaus erfährt bei positiven Kopplungen das ( $k = 1$ )-Band eine Blauverschiebung und das ( $k = N$ )-Band eine Rotverschiebung, siehe auch Gleichung (5.19). Bei negativen Kopplungen tauschen die beiden Bänder ihre Position im Spektrum. Damit finden



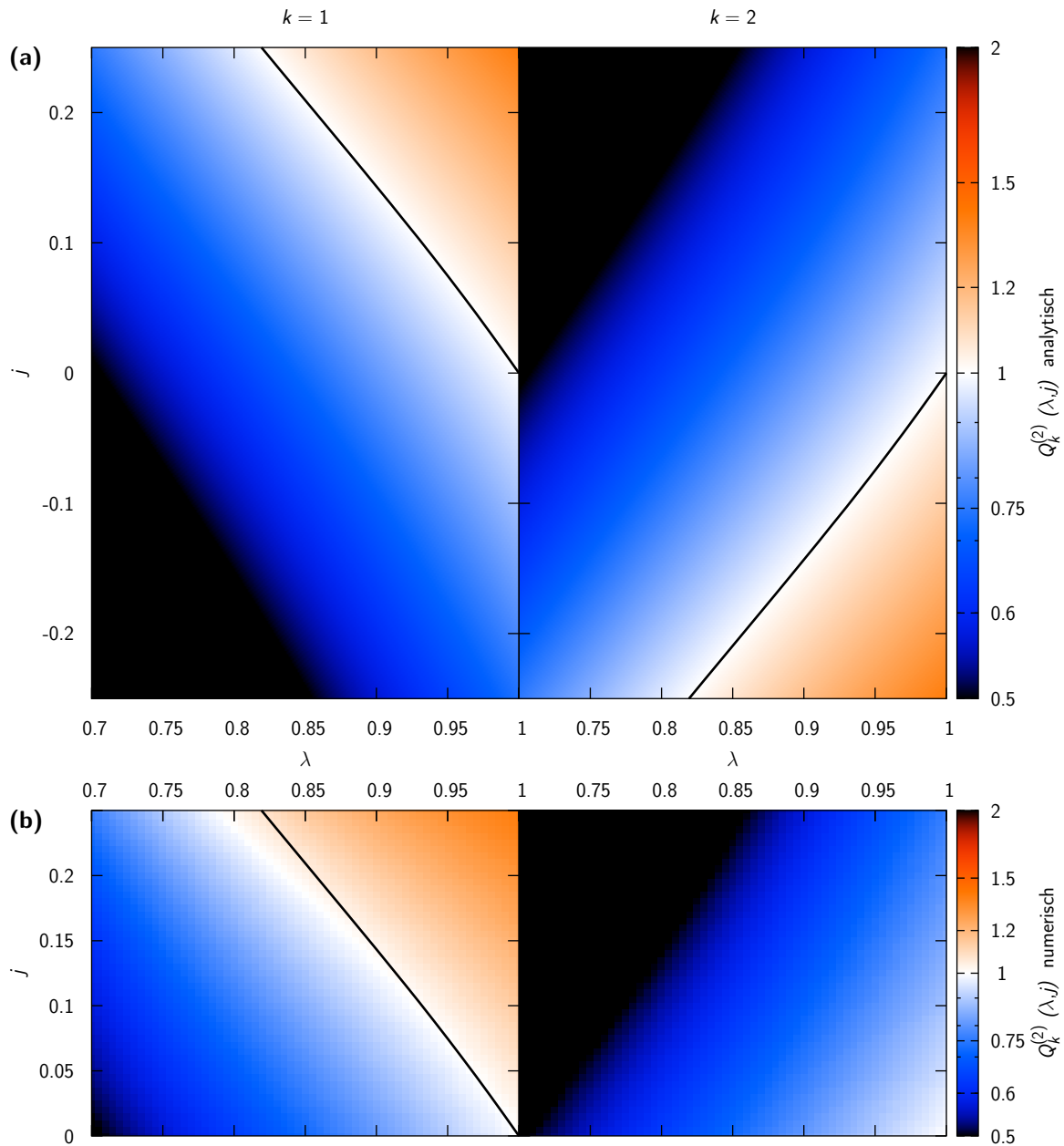


Abbildung 5.3: (a) Analytisch bestimmtes Verhältnis  $Q_k^{(2)}(j, \lambda)$  für das ( $k = 1$ )-Band (links) und das ( $k = N = 2$ )-Band (rechts). In den blauen Bereichen ist der jeweilige Peak mit  $v' = 0$  höher, in den orangenen Bereichen der Peak mit  $v' = 1$ . Die schwarze Linie kennzeichnet die  $(j, \lambda)$ -Punkte, an denen beide Peaks gleich intensiv sind. (b) Numerisch bestimmtes Verhältnis, jedoch nur für positive Kopplungsstärke. Die schwarze Linie ist die selbe wie in (a) und kennzeichnet die Punkte, an denen analytisch ein Verhältnis von  $Q_k^{(2)}(j, \lambda) = 1$  zu erwarten wäre.

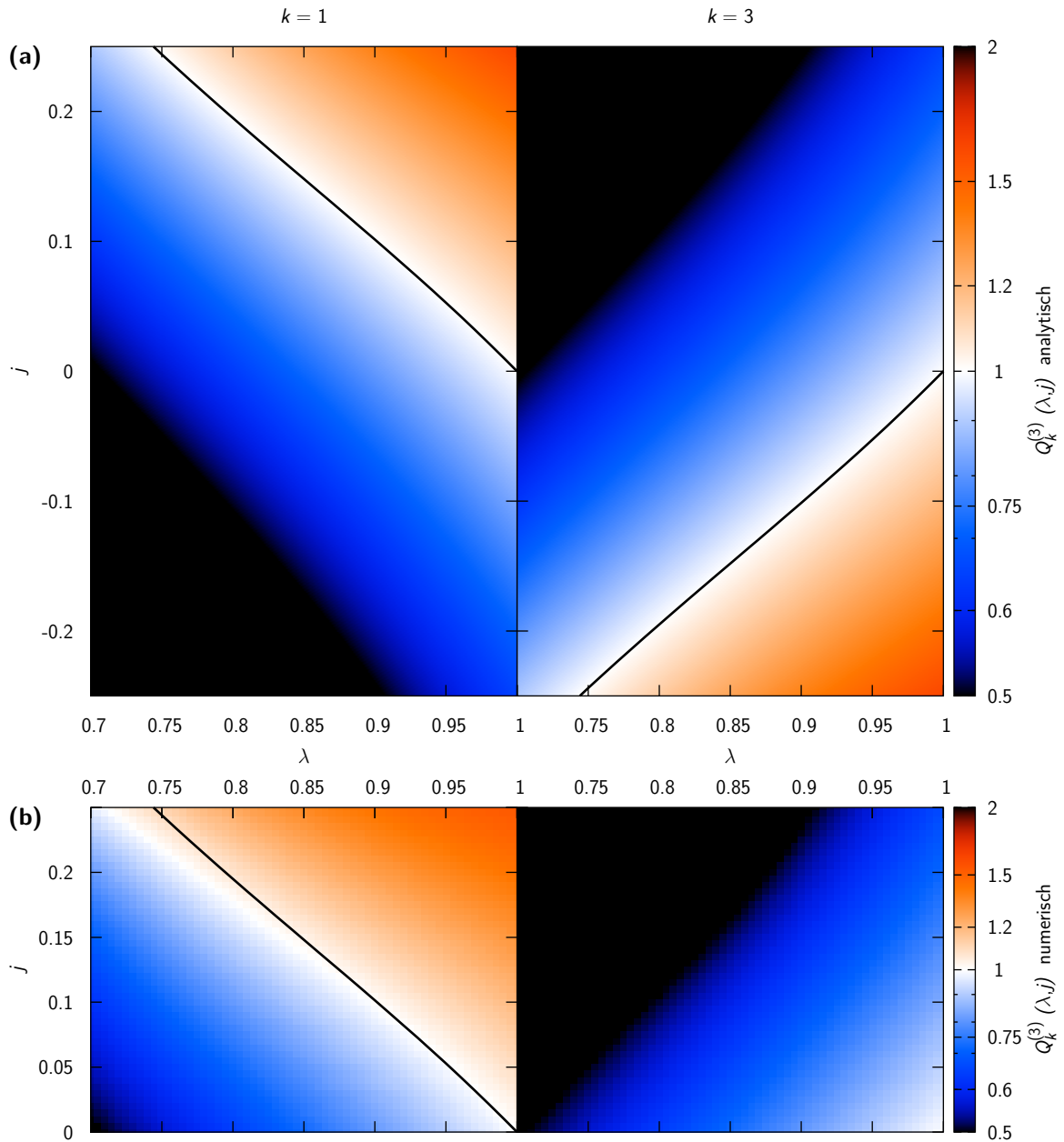


Abbildung 5.4: Wie Abbildung 5.3, hier für den Fall eines Trimers (Verhältnis  $Q_k^{(3)}(j, \lambda)$ ).

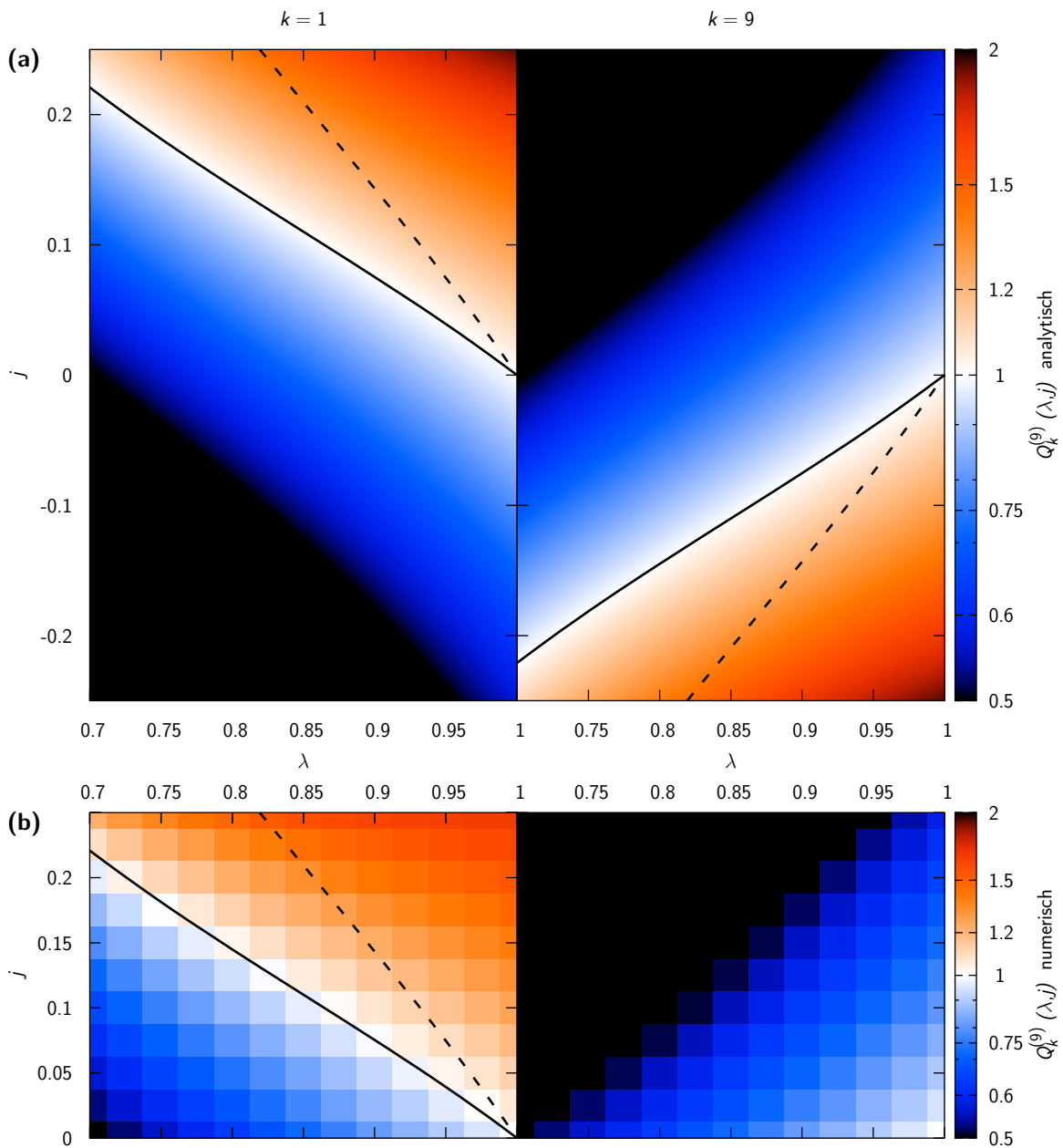


Abbildung 5.5: Wie Abbildung 5.3, hier für den Nonamer-Fall (Verhältnis  $Q_k^{(9)}(j, \lambda)$ ). Die durchgezogene Linie gibt die Punkte an, an denen im Nonamer das Verhältnis den Wert 1 annimmt, die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die entsprechenden Punkte für ein Dimer.

wir für H-Aggregate mit blauverschobenen Spektren, die eine deutliche Vibrationsstruktur aufweisen, zwei mögliche Parameterbereiche: zum einen bei einem Differenzwinkel von  $\gamma = 0^\circ$  ( $k = 1$ ) und positiver Kopplung  $j > 0$  und zum anderen bei einem Differenzwinkel von  $\gamma = 180^\circ$  ( $k = N$ ) und negativer Kopplung. Ein Beispiel für den letzteren Fall findet sich bei Merocyanin-Farbstoffen [134, 135]. Entsprechend finden wir in den jeweils anderen Kopplungsbereichen J-Aggregate mit rotverschobenen Spektren, in denen die Intensität der höheren Vibrationspeaks nur sehr klein ist.

### 5.2.2 Einfluss der Aggregatgröße

Es ist aus vielen Untersuchungen, sowohl an H- als auch an J-Aggregaten, bekannt, dass die jeweils typische, breite und blauverschobene bzw. schmale und rotverschobene Form der Absorptionsbande deutlicher hervortritt, wenn sich mehr Monomereinheiten zum Aggregat verbinden [114, 136]. Wir wollen daher nun untersuchen, wie sich das Intensitätsverhältnis  $Q_k^{(N)}(j, \lambda)$  mit der Zahl der Monomere ändert. Dabei beschränken wir uns auf das Band mit  $k = 1$  und positive Kopplungsstärken, für die anderen Fälle sind wie im vorherigen Absatz gegenläufige Änderungen zu erwarten. Man erkennt bereits in den Abbildungen 5.3 bis 5.5 im vorherigen Absatz, dass der Bereich des Parameterraums, für den  $Q_k^{(N)}(j, \lambda) \in [\frac{1}{2}, 2]$  gilt, bei zunehmender Aggregatgröße schmaler wird.

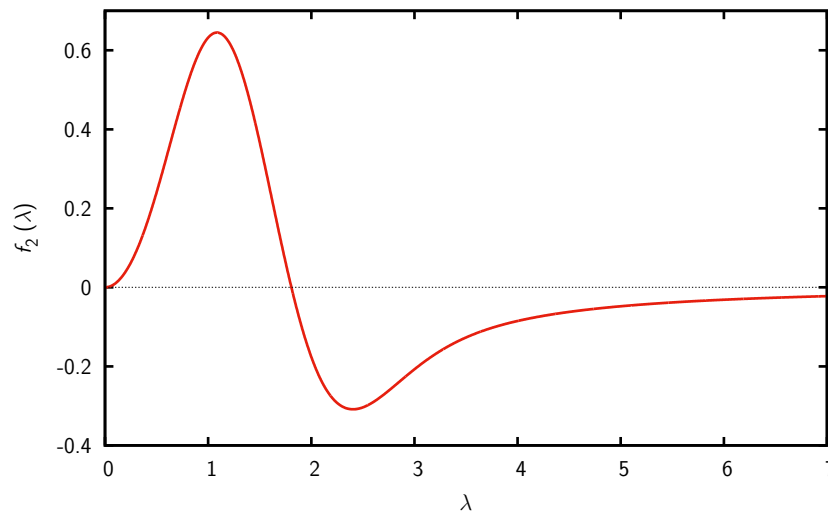


Abbildung 5.6: Die Funktion  $f_2(\lambda)$  aus Gleichung (5.30) bestimmt, wie sich das Verhältnis der Vibrationspeaks bei steigender Aggregatgröße ändert.

Betrachten wir  $N$  als kontinuierliche Größe, können wir die Ableitung des Intensitätsverhältnisses nach der Aggregatgröße bilden:

$$\frac{\partial}{\partial N} Q_{k=1}^{(N)} = 4\pi j \frac{\sin\left(\frac{\pi}{N+1}\right)}{(N+1)^2} f_1(N, j, \lambda) f_2(\lambda), \quad (5.28)$$

wobei wir mit  $f_1$  und  $f_2$  die Ausdrücke

$$f_1(N, j, \lambda) = \frac{1 - 2j \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \sum_{u' \neq 1} \frac{\lambda^{2u'} e^{-\lambda^2}}{(u'-1)u'!}}{\left(1 - 2j \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \sum_{u' \neq 0} \frac{\lambda^{2u'} e^{-\lambda^2}}{u' u'!}\right)^3} \approx 1 \quad (5.29)$$

und

$$f_2(\lambda) = \lambda^2 e^{-\lambda^2} \left(1 + \lambda^2 - \sum_{u' \neq (0,1)} \frac{\lambda^{2u'}}{u'(u'-1)u'!}\right) \quad (5.30)$$

abkürzen. Insbesondere die Funktion  $f_2(\lambda)$  ist hier von Interesse, da sie bei Huang-Rhys-Faktoren in dem Parameterbereich, den wir hier betrachten, im Gegensatz zu  $f_1(N, j, \lambda)$  stark variiert. Ihr Verlauf ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Man erkennt, dass die Funktion an der Stelle  $\lambda \approx 1,1$  ein Maximum (bei positiven Funktionswerten) aufweist, bei  $\lambda \approx 1,8$  einen Nulldurchgang und bei  $\lambda \approx 2,4$  ein Minimum bei negativen Funktionswerten. Die Ableitung (5.28) ist nun noch proportional zur Kopplungsstärke  $j$ , und der Faktor  $\frac{\sin(\pi/(N+1))}{(N+1)^2}$  geht für große Werte von  $N$  gegen Null. Wir erwarten daher eine starke Änderung der Linienform mit zunehmender Aggregatgröße bei kleinen Werten von  $N$ , großen Kopplungsstärken und einem Huang-Rhys-Faktor von  $\lambda \approx 1$ . Abbildung 5.7 zeigt das Intensitätsverhältnis  $Q_1^{(N)}$  in Abhängigkeit der Aggregatgröße bei Huang-Rhys-Faktoren von  $\lambda = 0,7$  und  $\lambda = 1$  jeweils für verschiedene Kopplungsstärken. Dabei wird wiederum der analytisch erwartete Verlauf mit den Intensitätsverhältnissen von numerisch bestimmten Spektren verglichen.

Wie erwartet zeigt sich dabei, dass die stärkste Änderung jeweils bei der größten Kopplungsstärke erfolgt. Bis ungefähr zum Pentamer ( $N = 5$ ) hängt das Intensitätsverhältnis stark von der Kettenlänge ab, bei größeren Aggregaten ist die Änderung nur noch schwach ausgeprägt. Man erkennt auch, dass der Effekt im Fall  $\lambda = 1$  stärker ist als bei  $\lambda = 0,7$ . Der Verlauf ist jedoch qualitativ gleich. Die Kurven für die numerisch bestimmten Peakverhältnisse folgen der analytischen Vorhersage, aber wie bei der vorherigen Untersuchung zeigen sich auch hier Abweichungen bei hohen Kopplungsstärken. Wiederum stimmen aber die analytischen und numerischen Ergebnisse in ihrem grundsätzlichen Verlauf überein.

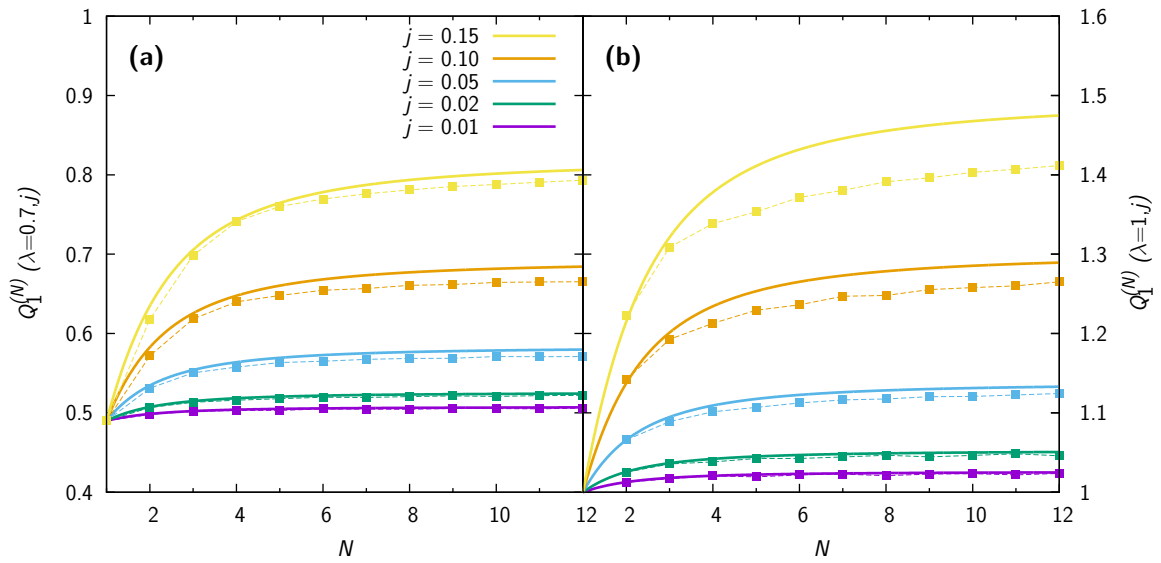


Abbildung 5.7: Verhältnis der Intensitäten der ( $v' = 1$ ) und ( $v' = 0$ )-Peaks im ( $k = 1$ )-Band als Funktion der Aggregatgröße  $N$  bei verschiedenen Kopplungsstärken  $j$ . Der Huang-Rhys-Faktor beträgt in (a)  $\lambda = 0,7$  und in (b)  $\lambda = 1$ . Die durchgezogenen Linien stellen die analytische Vorhersage dar, die gestrichelt verbundenen Punkte einzelne numerische Rechnungen.

### 5.3 Identische Spektren bei verschiedenen Systemen

Bis hierhin haben wir uns auf das Verhältnis der Peaks mit  $v' = 0$  und  $v' = 1$  konzentriert. In den Beispielspektren in Abbildung 5.1 und 5.2 sind jedoch auch höhere Vibrationspeaks zu sehen. Es lohnt sich, den Einfluss der Parameter auf diese Linien zu untersuchen, wenn wir klären wollen, ob sich die Parameter eindeutig aus der Form des Absorptionsspektrums bestimmen lassen.

In Abbildung 5.8 sind numerisch berechnete Spektren für verschiedene Parametersätze gezeigt, wobei die jeweils miteinander verglichenen Spektren das selbe Intensitätsverhältnis  $Q_{k=1}^{(N)}(j, \lambda)$  ihrer ersten beiden Vibrationspeaks aufweisen. In allen Fällen steigt aber die Intensität der Peaks, die zu höheren Vibrationsquantenzahlen  $v' \geq 2$  gehören, bei größerem Huang-Rhys-Faktor an. Die Abweichung nimmt mit steigender Schwingungsquantenzahl zu, so dass die Spektren anhand ihrer Vibrationsprogression auf der höherenergetischen Seite der Absorptionsbande unterschieden werden können.

Dabei fällt auf, dass das Intensitätsverhältnis zwischen dem Peak mit  $v' = 2$  und demjenigen mit  $v' = 1$  von der Kopplungsstärke nahezu unbeeinflusst ist. In den Dimerspektren in Abbildung 5.8a und b beträgt dieses Verhältnis 0,293 bzw. 0,296 für  $\lambda = 0,8$  und 0,433 bzw. 0,457 für  $\lambda = 0,95$ . Beim Nonamer (Abbildung 5.8c und d) findet man Verhältnisse von 0,285 bzw. 0,288 für  $\lambda = 0,75$  und 0,415 bzw. 0,413 für  $\lambda = 0,9$ . Hier scheint auch die Aggregatgröße keinen großen Einfluss auf das Intensitätsverhältnis der höheren Vibra-

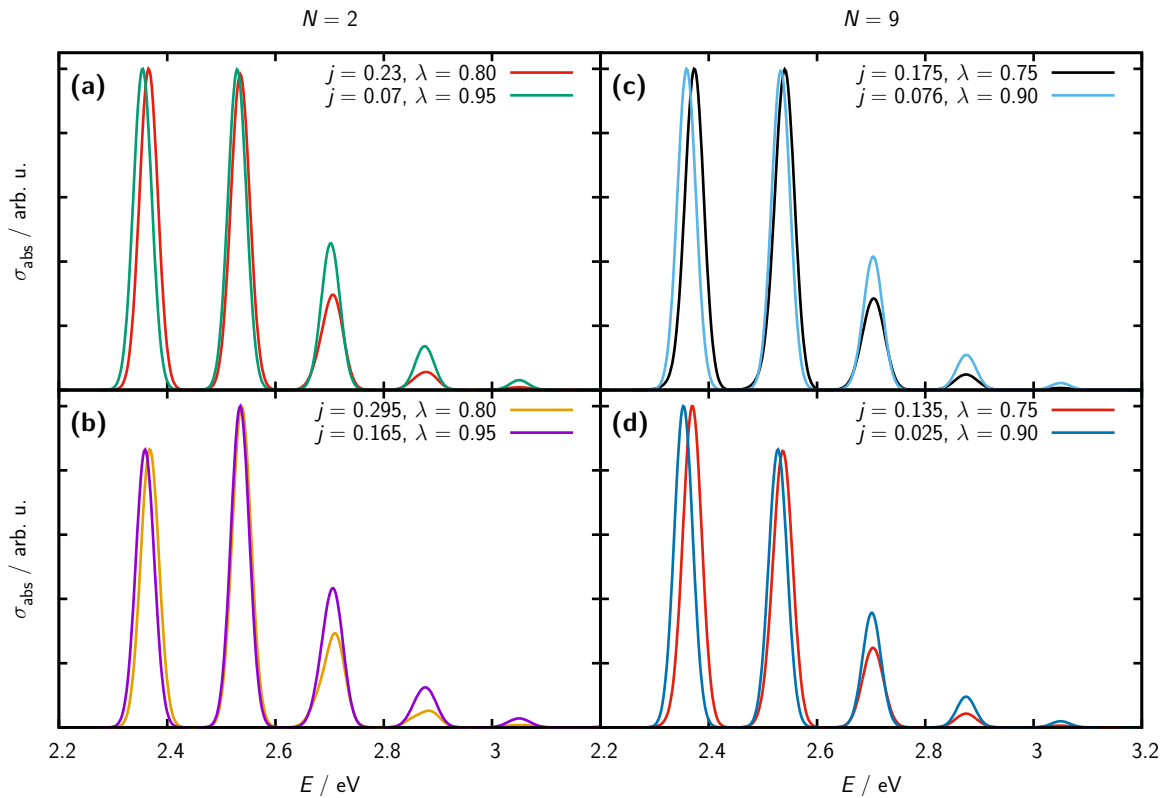


Abbildung 5.8: Dimer- (Felder (a) und (b)) und Nonamer-Spektren (Felder (c) und (d)) für verschiedene  $(j, \lambda)$ -Parametersätze. Die Zahlenwerte sind in den einzelnen Feldern aufgeführt. Die ersten zwei Vibrationspeaks zeigen jeweils gleiche Intensität, bei den höheren Peaks ergeben sich zunehmend Unterschiede zwischen den Spektren.

tionspeaks zu haben. Die Werte folgen vielmehr dem allgemeinen Trend, dass diese Peaks eine höhere relative Intensität zeigen, wenn der Huang-Rhys-Faktor größer ist.

Hier ist zu beachten, dass die Kopplungsstärke zwischen den Monomereinheiten und ihre Anzahl (sowie natürlich ihre geometrische Anordnung) auf der einen Seite und der Huang-Rhys-Faktor auf der anderen sich durch ihrem Ursprung unterscheiden: Während erstere *inter*-molekulare Größen sind, die die spektralen Eigenschaften der Aggregate bestimmen, handelt es sich bei letzterem um einen *intra*-molekularen Parameter. Es ist oft eine gute Näherung, dass dieser im Aggregat den gleichen Wert annimmt wie im isolierten Monomer. Auf der anderen Seite kann vor allem die Aggregatgröße stark von Umgebungsbedingungen, beispielsweise der Temperatur, abhängen [51, 137].

Man erkennt nun bereits in Abbildung 5.7, dass bei einem festen Huang-Rhys-Faktor in kleinen Aggregaten das selbe Intensitätsverhältnis auftreten kann wie in größeren, jedoch bei einer anderen, größeren Kopplungsstärke. Formal können wir dies wie folgt ausdrücken: Wenn wir den Term  $j \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)$  als  $a(N, j)$  abkürzen, erhalten wir für das Verhältnis

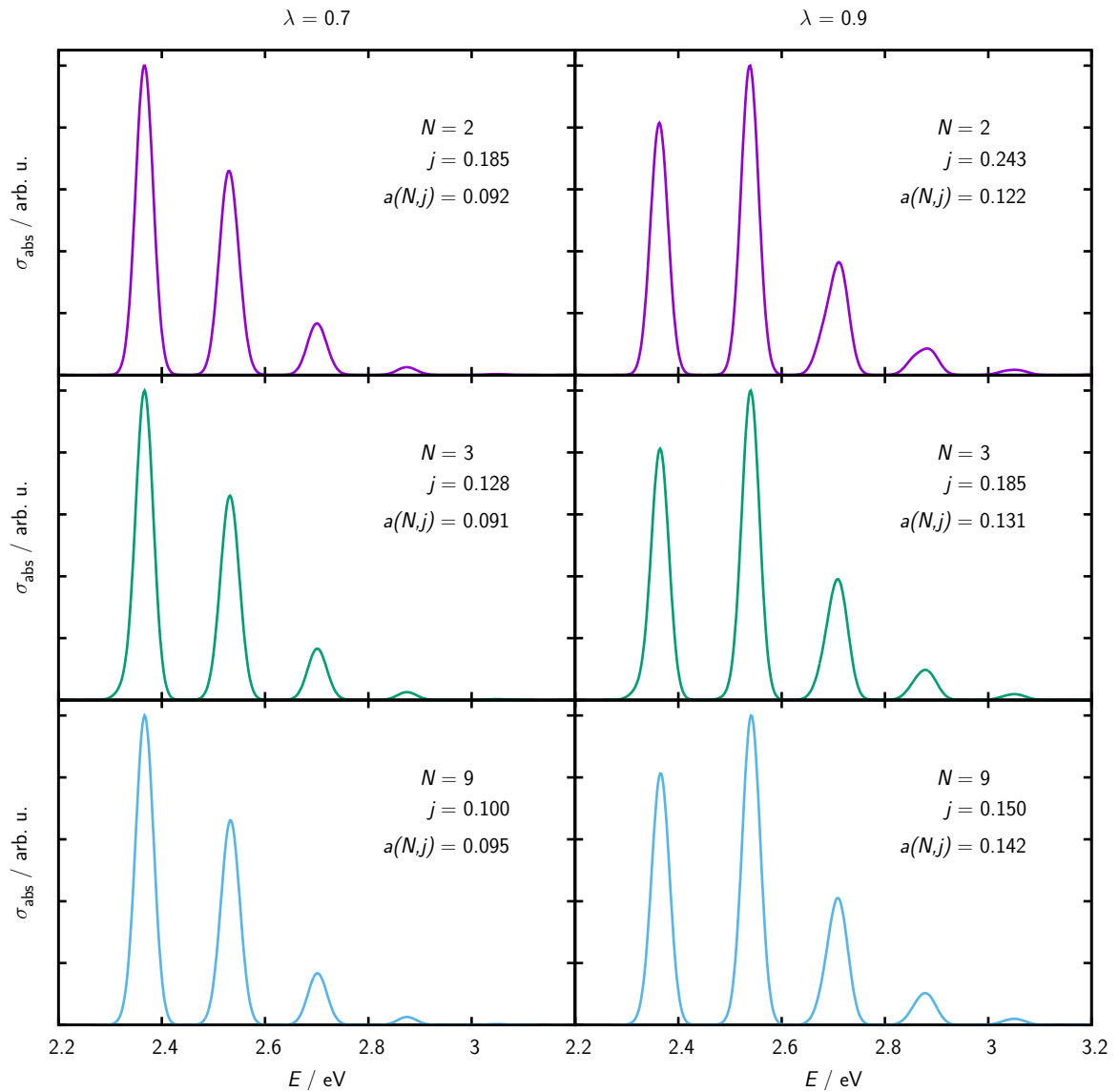


Abbildung 5.9: Absorptionsspektren für ein Dimer, Trimer und Nonamer bei den jeweils angegebenen Kopplungsstärken. In der linken Spalte beträgt der Huang-Rhys-Faktor  $\lambda = 0,7$  und in der rechten Spalte  $\lambda = 0,9$ . Die Spektren in einer Spalte sind praktisch identisch. Zusätzlich ist der Faktor  $a(N, j)$  angegeben, der in Gleichung (5.31) auftritt.



(5.27) der Peaks  $v' = 0$  und  $v' = 1$  die Form

$$Q_1^{(N)}(j, \lambda) = \left( \lambda \cdot \frac{1 - 2 a(N, j) c_1(\lambda)}{1 - 2 a(N, j) c_0(\lambda)} \right)^2. \quad (5.31)$$

Dabei sind die Funktionen  $c_1(\lambda)$  und  $c_0(\lambda)$  jeweils die Summe aus Gleichung (5.23) zusammengefasst. Wollen wir nun bei festgehaltenem Huang-Rhys-Faktor das gleiche Verhältnis für zwei verschiedene  $(N, j)$ -Paare erhalten, ergibt sich daraus die Bedingung

$$a(N_1, j_1) \stackrel{!}{=} a(N_2, j_2). \quad (5.32)$$

Abbildung 5.9 zeigt numerisch bestimmte Absorptionsspektren für solche Paare von Aggregatgröße und Kopplungsstärke bei festgehaltenem Huang-Rhys-Faktor. Diese Spektren sind nahezu identisch. Die jeweiligen Zahlenwerte für  $a(N, j)$  sind in den Graphen notiert. Im Fall  $\lambda = 0,7$  sind diese praktisch gleich, was die vorangegangene Überlegung bestätigt. Bei  $\lambda = 0,9$  zeigen sich Unterschiede, wobei bei dem dort betrachteten (willkürlich gewählten) Intensitätsverhältnis die Kopplungsstärken generell höher sind. Die Unterschiede sind also unabhängig vom Huang-Rhys-Faktor und vielmehr darauf zurückzuführen, dass die störungstheoretische Betrachtung fragwürdig wird, wenn der Bereich schwacher Kopplung verlassen wird. Nichtsdestotrotz zeigen die Untersuchungen, dass deutlich unterschiedliche Systeme nahezu identische Absorptionsspektren aufweisen können, die insbesondere bei stärkerer Linienverbreiterung im Experiment nicht zu unterscheiden sind.

## 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss verschiedener Parameter, die in einen häufig genutzten Hamiltonoperator für molekulare Aggregate eingehen, auf die Absorptionsspektren dieses Modellsystems untersucht. Eine starke Auswirkung auf die Form der Spektren, also die relativen Intensitäten der einzelnen Linien, haben dabei die Anzahl der Monomereinheiten, die geometrische Anordnung der Übergangsdipolmomente, die hier nur durch einen Winkel charakterisiert wird, die Stärke der Kopplung zwischen den Monomeren und der Huang-Rhys-Faktor, der das Überlappintegral der Schwingungswellenfunktionen bestimmt.

Im Grenzfall schwacher Kopplung können die Absorptionsspektren durch einen störungstheoretischen Ansatz in verschiedene Bänder aus jeweils einer Vibrationsprogression zerlegt werden. Dabei zeigt sich, dass die relative Intensität der Vibrationspeaks innerhalb eines Bandes nicht vom Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten abhängt und dieser nur bestimmt, welche Bänder im Spektrum zu sehen sind. Betrachtet man Aggregate fester Größe, gibt es nun viele verschiedene Paare von Kopplungsstärke und Huang-Rhys-Faktor, die zum gleichen Intensitätsverhältnis der Vibrationspeaks mit den Quantenzahlen  $v' = 0$  und  $v' = 1$  führen. Zusätzlich wurde die Abhängigkeit dieses Verhältnisses, bei festem

Huang-Rhys-Faktor, von der Anzahl der Monomere im Aggregat untersucht. Diese analytischen Untersuchungen können durch numerische Rechnungen bestätigt werden. Für stärkere Kopplungen („intermediate coupling“) weichen die analytisch berechneten Spektren von den numerisch exakten quantitativ ab. Qualitativ ergibt sich aber weiterhin das gleiche Bild: Die Parameter können nicht eindeutig aus den Absorptionsspektren bestimmt werden.

Die numerischen Untersuchungen zeigen jedoch, dass bei gleicher Aggregatgröße aber verschiedenen Paaren von Kopplung und Huang-Rhys-Faktor bei den Vibrationspeaks zu höheren Quantenzahlen Unterschiede auftreten, obwohl das Intensitätsverhältnis der unteren Peaks für beiden Paare gleich ist. Allerdings wird das Verhältnis der ( $v' = 1$ )- und ( $v' = 2$ )-Peaks nur sehr schwach durch die Größe des Aggregates und die Kopplungsstärke beeinflusst. Letztere wirkt sich vor allem auf die relative Intensität des ( $v' = 0$ )-Peaks aus. Hier ist zu beachten, dass der Huang-Rhys-Faktor eine intramolekulare Größe ist, die durch den Aggregationsprozess nur sehr wenig verändert wird. So können sich nun bei einem festen Huang-Rhys-Faktor praktisch identische Spektren für verschieden große Aggregate ergeben, wenn auch bei unterschiedlichen Kopplungsstärken. Dies unterstreicht die Tatsache, dass der Parameterraum zu groß ist um mittels eines Absorptionsspektrums einen eindeutigen Satz an charakteristischen Parametern zu bestimmen.

In einem Experiment, etwa an selbtaggregierten Systemen, können nun verschieden große Aggregate vorliegen. Die Größenverteilung ist zunächst unbekannt und muss selbst durch Messungen bestimmt werden. Für die Analyse der spektroskopischen Daten muss also die unterschiedliche Anzahl der Monomere im Aggregat berücksichtigt werden. Es kann dabei vorkommen, dass die Absorptionsspektren verschieden großer Aggregate praktisch nicht zu unterscheiden sind. Diese Systeme unterscheiden sich dann durch die Stärke der elektronischen Kopplung. Für eine detaillierte Untersuchung ist es daher notwendig, die jeweiligen Einflüsse durch zusätzliche spektroskopische Methoden zu separieren.

# 6 Lokalisierung von Anregungsenergie in molekularen Aggregaten

Wie in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, ist der Transport von Anregungsenergie von der Stelle, an der beispielsweise ein Photon absorbiert wird, zu einem Reaktionszentrum oder einer Grenzfläche von fundamentaler Bedeutung. So stellt dieser Transport auch eine der größten Herausforderungen für die organische Photovoltaik dar.

Lässt man Unordnung oder andere Störungen außer Acht, entsteht durch die Absorption eines Photons in einem molekularen Aggregat ein delokalisierte Ein-Exziton-Zustand, der als Superposition von Zuständen betrachtet werden kann, in denen die Anregungsenergie auf einem Monomer lokalisiert ist. Die Kopplung zwischen diesen Konfigurationen führt dann zu einer Energie- und Populationstransferdynamik [133, 137, 138]. Eine dauerhafte Lokalisierung auf einer Untereinheit des Aggregats, wie etwa einem Monomer oder Dimer, ist dabei nicht zu erwarten. Für Kristalle aus Perylen-basierten Farbstoffmolekülen geht man auf Grund von Beobachtungen jedoch davon aus, dass sich das Exziton nach kurzer Zeit nur noch über zwei Monomereinheiten erstreckt [9, 10].

Ein Erklärungsansatz für zunächst nicht von Unordnung beeinflusste Systeme ist, dass eine zeitabhängige Störung auf einen kleinen Teil des Aggregats wirkt. Dies bricht die Symmetrie des Systems und beeinflusst so die Energietransfereigenschaften. Solange die Störung effektiv ist, kann dies durchaus zu einer Lokalisierung der Anregungsenergie führen [15]. Wenn diese nun für eine Zeit  $\tau_{\text{lok}}$  anhält, kann sich eine elektronische Relaxation, die auf der Zeitskala  $\tau_{\text{relax}} < \tau_{\text{lok}}$  verläuft, auf den Transport auswirken. Insbesondere kann es zu einem „Self-Trapping“ des Exzitons kommen, wodurch seine Energie nicht mehr für Folgeprozesse zur Verfügung steht [12]. Falls doch eine Unordnung im System vorliegt, etwa wenn die Anregungsenergie von Monomer zu Monomer leicht schwankt, kommt es auch ohne äußere Störung zu einer Lokalisation [139–141].

Wir wollen nun aufbauend auf Ref. [15] die Transferdynamik in molekularen Aggregaten untersuchen. Besonderes Augenmerk legen wir dabei auf den Zustand des Systems, der durch das absorbierte Photon entsteht. Durch die Möglichkeit, diesen zu kontrollieren, können auch Energietransfer und -lokalisierung gesteuert werden – vergleichbar mit dem Ansatz der „state-selective chemistry“, in dem chemische Reaktionen durch die Präparation eines bestimmten Anfangszustands beeinflusst werden [142, 143]. Im Bereich organischer Photovoltaik stellt eine effizientere Exzitonendiffusion das Ziel dieses Kontrollansatzes dar.

Der Hamiltonoperator für das betrachtete Aggregatmodell

$$\hat{H}^{(N)}(\mathbf{x}, t) = \underbrace{|G\rangle H_G^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) \langle G|}_{=: H_g^{(N)}} + \underbrace{\sum_{n=1}^N |n\rangle H_{e,n}^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) \langle n| + \sum_{n \neq m} |n\rangle J_{nm} \langle m|}_{=: H_e^{(N)}} + \hat{W}(t) \quad (6.1)$$

beinhaltet einen zeitabhängigen Störterm  $\hat{W}(t)$  und hat ansonsten die aus den vorherigen Kapiteln bekannte Form mit elektronischen Zuständen  $|n\rangle$ , in denen allein das  $n$ -te Monomer angeregt ist, und den Schwingungshamiltonoperatoren

$$H_G^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) = \sum_n H_{g,n}^{\text{vib}}(x_n) \quad (6.2)$$

im gemeinsamen Grundzustand  $|G\rangle$  und

$$H_{e,n}^{\text{vib},(N)}(\mathbf{x}) = H_{e,n}^{\text{vib}}(x_n) + \sum_{m \neq n} H_{g,m}^{\text{vib}}(x_m) \quad (6.3)$$

in den lokalisierten angeregten Zuständen. Die Monomer-Schwingungsbewegung entlang der massenskalierten Koordinate  $x_n$  ist wiederum harmonisch mit der Kreisfrequenz  $\omega$  und im angeregten Zustand einem um  $x_e$  verschobenen Gleichgewichtsabstand und der Anregungsenergie  $\tilde{E}$ :

$$H_{g,n}^{\text{vib}}(x_n) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\omega^2}{2} x_n^2, \quad (6.4)$$

$$H_{e,n}^{\text{vib}}(x_n) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\omega^2}{2} (x_n - x_e)^2 + \tilde{E}. \quad (6.5)$$

Jeder lokalisierte angeregte Zustand ist über ein konstantes Kopplungselement  $J$  mit den Zuständen gekoppelt, bei denen die Anregung auf einem benachbarten Monomer zu finden ist:

$$J_{nm} = J (\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1} + \delta_{s,\text{cycl}} (\delta_{N,1} + \delta_{1,N})), \quad (6.6)$$

wobei  $s \in \{\text{lin}, \text{cycl}\}$  die Form des Aggregats beschreibt und die beiden letzten Summanden nur im zyklischen Fall eine Rolle spielen.

Die numerischen Werte der Parameter stammen aus Untersuchungen an PBI-Farbstoffen [124], vgl. auch Kapitel 5:  $\omega = 0,175$  eV,  $\tilde{E} = 2,35$  eV und  $x_e = 2,57$  eV $^{-1/2}$ . Die Kopplungsstärke wird, sofern nicht ausdrücklich angegeben, mit  $J = 0,0175$  eV so angesetzt, dass man noch vom Bereich niedriger Kopplung sprechen kann – der Simpson-Peterson-Parameter (siehe Kapitel 5) beträgt 0,263.

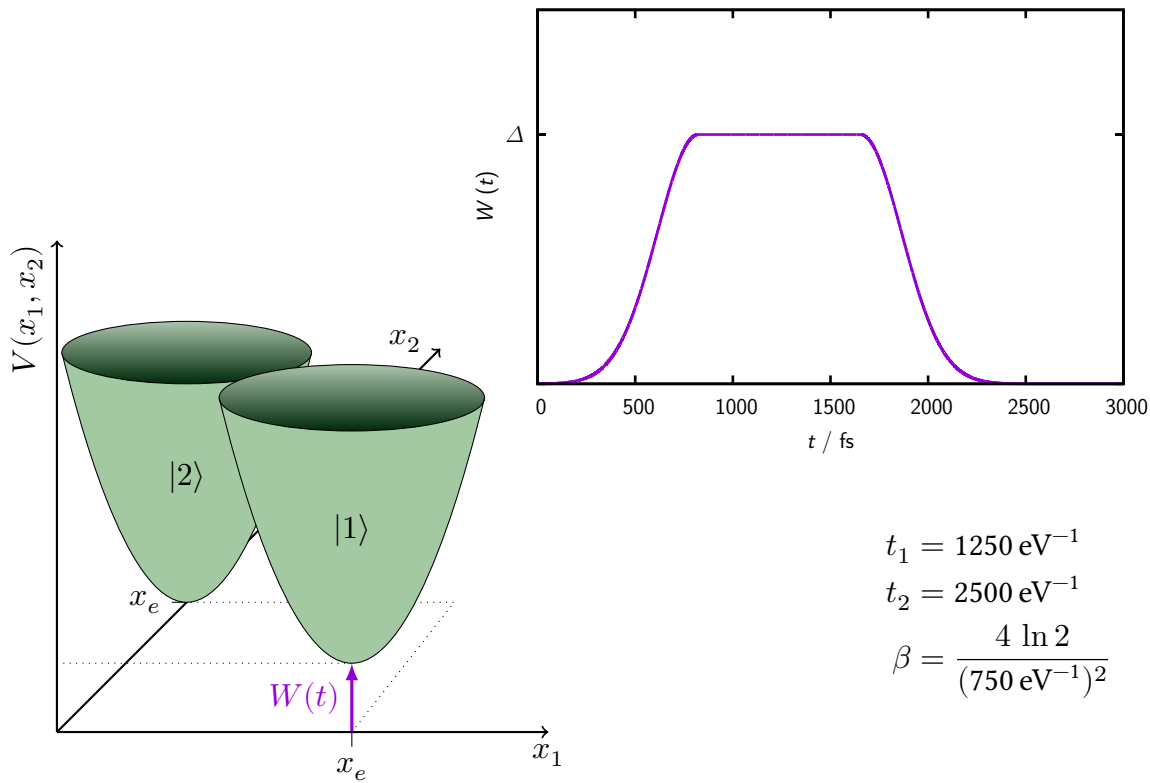


Abbildung 6.1: Potentiale für die Schwingungsbewegung in den Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  in einem Dimer. Auf ersteren wirkt die Störung  $W(t)$  mit dem dargestellten Verlauf, so dass das entsprechende Potential energetisch angehoben wird. Ihre Zeitabhängigkeit ist durch Gleichung (6.8) mit den angegebenen Zahlenwerten für  $t_1$ ,  $t_2$  und  $\beta$  bestimmt.

Eine simple zeitabhängige Störung wird nun durch den zusätzlichen Summanden

$$\hat{W}(t) = \sum_p |p\rangle W(t) \langle p| = \sum_p |p\rangle \Delta \cdot g(t) \langle p| \quad (6.7)$$

im Hamiltonian beschrieben. Die Summe läuft über alle Zustände, auf die die Störung wirkt. In den folgenden Betrachtungen ist dies jeweils nur an einem oder zwei Monomeren der Fall. Aufgrund der Basis der lokalisierten angeregten Zustände kann hier die Störung an einem bestimmten Monomer mit der Störung an einem bestimmten elektronischen Zustand identifiziert werden. Die Funktion  $g(t)$  beschreibt dabei den zeitlichen Verlauf der Störung, wobei wir hier

$$g(t) = \begin{cases} e^{-\beta(t-t_1)^2}, & t \leq t_1 \\ 1, & t_1 < t < t_2 \\ e^{-\beta(t-t_2)^2}, & t \geq t_2 \end{cases} \quad (6.8)$$

annehmen. Der Faktor  $\Delta$  bestimmt dann den maximalen Energiebetrag, um den die gestörten Monomere verschoben sind. Der Verlauf des Energieshifts  $W(t)$  ist, zusammen mit typischen Zahlenwerten für  $t_1$ ,  $t_2$  und  $\beta$ , in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Störung verläuft im Modell glatt, wohingegen bei einem oder mehreren Stoßprozessen mit Lösemittelmolekülen ein verrauschter Verlauf zu erwarten wäre. Im Mittel führt dies jedoch zu den gleichen Ergebnissen wie die glatte Störung [35].

Die Bewegung der Anregungsenergie über die verschiedenen Monomere des Aggregats wird über die Population

$$P_n(t) = \langle n, \psi_n(\mathbf{x}, t) | \psi_n(\mathbf{x}, t), n \rangle = \int d\mathbf{x} |\langle n | \Psi(t) \rangle|^2 = \int d\mathbf{x} |\psi_n(\mathbf{x}, t)|^2 \quad (6.9)$$

der lokalisierten angeregten Zustände verfolgt, in die die Wellenfunktion in den angeregten Zuständen zur Zeit  $t$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |\psi_n(\mathbf{x}, t), n\rangle \quad (6.10)$$

eingeht. Diese setzt sich aus Schwingungskomponenten  $\psi_n(\mathbf{x}, t)$  in den elektronischen Zuständen  $|n\rangle$  zusammen und wird durch den Anfangszustand  $|\Psi(t=0)\rangle$  bestimmt, der sich gemäß der zeitabhängigen Schrödingergleichung entwickelt. Die genaue Form des Anfangszustands, also die Schwingungskomponenten in den elektronischen Zuständen, hängt von seiner Präparation ab, die typischerweise durch die Wechselwirkung mit einem äußeren Laserfeld erfolgt. Der Wechselwirkungsoperator ist durch

$$\tilde{W}(t) = -\mu f(t-t_0) \cos(\Omega(t-t_0)) \sum_n |n\rangle \langle G| + h.c. \quad (6.11)$$

gegeben, wobei angenommen wird, dass alle Monomer-Übergangsdipolmomente den gleichen Betrag  $\mu$  haben und parallel zueinander sind. Die Funktion  $f(t-t_0)$  beschreibt die um  $t_0$  zentrierte Einhüllende des Laserpulses und  $\Omega$  seine Zentralfrequenz. Einzelheiten des Anregeprozesses sind hier nicht von Belang. Vielmehr sind die Anfangswellenfunktionen in den untersuchten Fällen vor dem Hintergrund einer solchen Laserpuls-Anregung zu betrachten.

An Dimeren wurden bereits Untersuchungen durchgeführt [15]. Daraus ist bekannt, dass es zu einer Lokalisierung der Anregungsenergie im energetisch höheren elektronischen Zustand kommt, wenn durch die Störung  $\hat{W}(t)$  die Energien der Zustände  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  „auseinandergeschoben“ werden. Dieser Effekt tritt auch schon bei kleinen Störstärken  $\Delta$  auf, sowohl für den rein elektronischen Fall, als auch für ein vibronisches System. Bei letzterem ist die Anfangswellenfunktion durch die Anregung mit einem unendlich kurzen Laserpuls, also einer Dirac-Delta-förmigen Einhüllenden  $f(t-t_0) = \delta(t-t_0)$ , bestimmt:

$$|\Psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{n=1}^2 \psi_{G,0}(\mathbf{x}) |n\rangle. \quad (6.12)$$

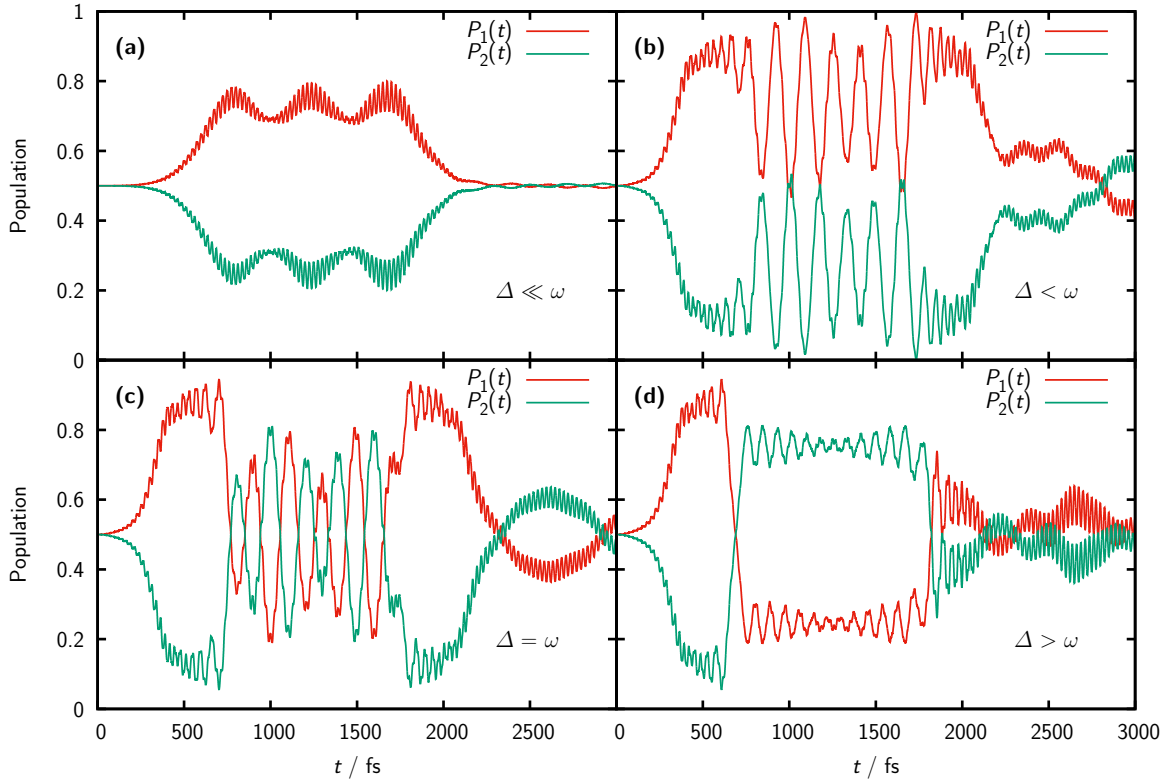


Abbildung 6.2: Populationen der lokalisierten angeregten Zustände im Dimer bei symmetrischer Anfangswellenfunktion (6.12). Das Potential im Zustand  $|1\rangle$  wird zeitabhängig um maximal  $\Delta$  zu höheren Energien verschoben: (a)  $\Delta = 0,00875$  eV, (b)  $\Delta = 0,160$  eV, (c)  $\Delta = 0,175$  eV, (d)  $\Delta = 0,220$  eV.

Dabei stellt  $\psi_{G,0}(\mathbf{x})$  die niedrigste Eigenfunktion des Grundzustands-Schwingungshamiltonoperators  $H_G^{\text{vib},(2)}$  aus Gleichung (6.2) dar. Ihre Form wird durch einen deltaförmigen Puls nicht verändert.

Abbildung 6.2 zeigt den Verlauf der Populationen  $P_1(t)$  und  $P_2(t)$  in einem vibronischen Dimer für verschiedene Störstärken  $\Delta$ . Im Unterschied zu Abbildung 1 aus Ref. [15] wurde hier die numerische Rechnung mit der MCTDH-Methode durchgeführt, außerdem sind die numerischen Werte für  $\Delta$  teilweise andere. Die Ergebnisse stimmen mit denen aus Ref. [15] überein. Man erkennt insbesondere den Populationsaustausch zwischen den Zuständen, wenn die Störstärke in der Nähe der Schwingungsfrequenz  $\omega$  liegt.

Im vibronischen Fall bewirkt die Störung (6.7) eine Anhebung des gesamten Potentials für die Schwingungsbewegung um den Betrag  $W(t)$ . Dadurch ist bei  $\Delta = \omega$  der Schwingungsgrundzustand des Zustands  $|1\rangle$  mit einem schwingungsangeregten Niveau im elektronischen Zustand  $|2\rangle$  in Resonanz, solange  $g(t) = 1$  ist. Da die beiden Potentiale entlang von unterschiedlichen Vibrationskoordinaten verschoben sind, sind die Schwingungswel-

lenfunktionen nicht orthogonal, vgl. auch die Diskussion am Ende von Abschnitt 4.2 und die Definition der Überlappintegrale (5.12). Dies führt zu einer Kopplung der beiden Vibrationsniveaus, und es kommt zum oszillierenden Populationsaustausch.

Wenn nun die Störstärke  $\Delta$  größer als der Energieunterschied  $\omega$  zweier benachbarter Schwingungseigenzustände ist, ist die Resonanzbedingung nur zu dem Zeitpunkt erfüllt, an dem während der steigenden Flanke gerade  $W(t) = \omega$  ist. Hier kommt es zum resonanten Transfer der Population auf das energetisch niedrigere Monomer. Der Rücktransfer wird aber durch die zwischenzeitlich weiter erhöhte Störung  $W(t)$  unterbunden und die Population bleibt auf dem energetisch niedrigeren Monomer lokalisiert, solange die Vibrationsniveaus nicht wieder in Resonanz kommen, was im Verlauf der fallenden Flanke von  $W(t)$  passiert.

In den folgenden Abschnitten wird die Untersuchung von Ref. [15] auf andere Fälle ausgedehnt. Zunächst wird der Verlauf der Populationen in größeren Aggregaten untersucht. Im Anschluss wird der Frage nachgegangen, ob das Lokalisierungsverhalten durch die gezielte Präparation einer Anfangswellenfunktion beeinflusst werden kann. Dabei wird zum einen der Fall betrachtet, in denen der Anfangszustand ein Eigenzustand des Hamiltonoperators  $H_e^{(N)}$  ist, und zum anderen die Situation, in der es durch eine unsymmetrische Anfangsverteilung auch ohne externe Störung zu einer längerfristigen Lokalisation der Anregungsenergie auf einem Monomer kommt.

### 6.1 Lokalisierungseffekte in Oligomeren

Als ersten Punkt wollen wir klären, ob sich die Ergebnisse der Dimer-Untersuchung auch auf größere Aggregate übertragen lassen. Das Dimer stellt aus mehreren Gründen einen Spezialfall dar. Hier liegen beide Monomere am Rand der „Kette“, gleichzeitig nimmt der Kopplungsanteil (6.6) im Hamiltonoperator für die lineare und die zyklische Anordnung die gleiche Form an, diese beiden Fälle können also im Dimer nicht unterschieden werden. Außerdem können in größeren Aggregaten mehrere Monomere gleichzeitig gestört werden.

Wir untersuchen nun die zeitabhängige Population der angeregten Zustände in einem Nonamer, sowohl in der Anordnung als lineare Kette von Monomeren als auch als zyklisch gekoppelter Ring, mit einer zeitabhängigen Störung, die wie im Dimerfall verläuft. Sie wirkt dabei zunächst nur auf Monomer Nummer 3. Dabei handelt es sich, im linearen Fall, weder um ein Rand-Monomer noch genau um das mittlere, an dem möglicherweise Effekte durch die symmetrische Teilung des Aggregats auftreten.

Aufgrund der Größe des Systems werden die numerischen Rechnungen zu vibronischen Aggregaten mit der MCTDH-Methode durchgeführt. Bei den rein elektronischen Aggregaten (gekoppeltes Neun-Niveau-System) kommt die Split-Operator-Methode zum Einsatz. Details zur Numerik finden sich in Anhang D.3.

Die Monomer-Populationen bei einem vibronischen Nonamer sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Dabei ist die Wellenfunktion zu Beginn in allen elektronischen Zuständen gleich,



analog zu Gleichung (6.12). Wir unterscheiden lineare und zyklische Aggregate bei drei verschiedenen Störstärken: Als Referenz dienen die Populationen im ungestörten System, und wie beim Dimer betrachten wir zum einen eine Störung, die klein gegenüber der Schwingungsfrequenz ist, und zum anderen den resonanten Fall. Abbildung 6.4 zeigt die gleichen Fälle für ein „elektronisches“ Nonamer ohne Schwingungsfreiheitsgrade.

Im linearen ungestörten Fall erkennt man jeweils einen periodischen Verlauf der Population zwischen den Rändern und der Mitte des Aggregats, ohne dass bestimmte Monomere dauerhaft stärker populierte wären als der Rest. Dies kommt durch Randeffekte zustande, da die Population von Monomer Nr. 1 und Monomer Nr. 9 nur auf ein benachbartes Monomer übertragen werden kann, während die übrigen Monomere jeweils zwei Nachbarn haben. Die Zeitskala dieses Auseinander- und wieder Zusammenlaufens wird durch die effektive elektronische Kopplungsstärke bestimmt. Beim vibronischen Aggregat gehen dort auch Überlappintegrale der beteiligten Schwingungseigenfunktionen ein. Diese sind kleiner als Eins, wodurch der Transferprozess langsamer abläuft als im rein elektronischen Fall.

Bei kleinen Störungen kommt es nun wie im Dimerfall zu einer Lokalisation auf dem energetisch höheren Monomer. Zu einer Erklärung für dieses unerwartete Verhalten – das unabhängig von der Aggregatgröße zu beobachten ist – kommen wir in Abschnitt 6.2. Darüber hinaus sieht man in den beiden zyklischen Fällen auf den nicht-gestörten Monomeren einen Populationsverlauf ähnlich zu dem im linearen störungsfreien Fall. Hier wirkt das gestörte Monomer ähnlich wie der Rand einer linearen Kette.

Wenn wir die Störstärke nun genau so groß wählen wie den energetischen Abstand der Schwingungsniveaus, finden wir wieder, dass die Population während der ansteigenden Flanke von  $W(t)$  zwar auf dem gestörten Monomer deutlich größer ist als auf den anderen Monomeren, sie aber dann auf die benachbarten Monomere übertragen wird. Im Gegensatz zum Dimer bleibt das gestörte Monomer in der Folge allerdings weitgehend „leer“ und die Population verteilt sich im Aggregat. Die Struktur des Populationsverlaufs der nicht-gestörten Monomere wird durch Interferenzen zwischen dem Wellenpaket, das vom energetisch verschobenen Monomer herrührt, mit Wellenpaketen, die durch Reflexion am Kettenende wieder in die Richtung der Störstelle laufen, bestimmt. Im zyklischen Fall gibt es die Asymmetrie durch verschieden weit von der Störstelle entfernten Kettenrändern nicht und wir finden ein symmetrisches Populationsmuster. Bei den rein elektronischen Aggregaten fehlen die Zielzustände für einen resonanten Transferprozess und die Population bleibt auf dem energetisch angehoben Monomer lokalisiert.

In größeren Aggregaten kann die Störung nun auch auf mehrere Monomere wirken. Daher betrachten wir nun den Fall, in dem die benachbarten Monomere 3 und 4 auf die gleiche Weise energetisch angehoben werden. Dies ist in Abbildung 6.5 (Seite 88) gezeigt.

Es ist wiederum ein Lokalisierungseffekt auf den beiden energetisch höheren Monomeren zu beobachten. Während im zyklischen Fall beide Monomere gleich populierte bleiben, findet im linearen Fall ein Populationsaustausch auf dieser gestörten Untereinheit statt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Populationen der Monomere schon vor der Störung nicht gleich waren, vgl. Abbildung 6.3a. Bei der resonanten Störung wird die Populati-

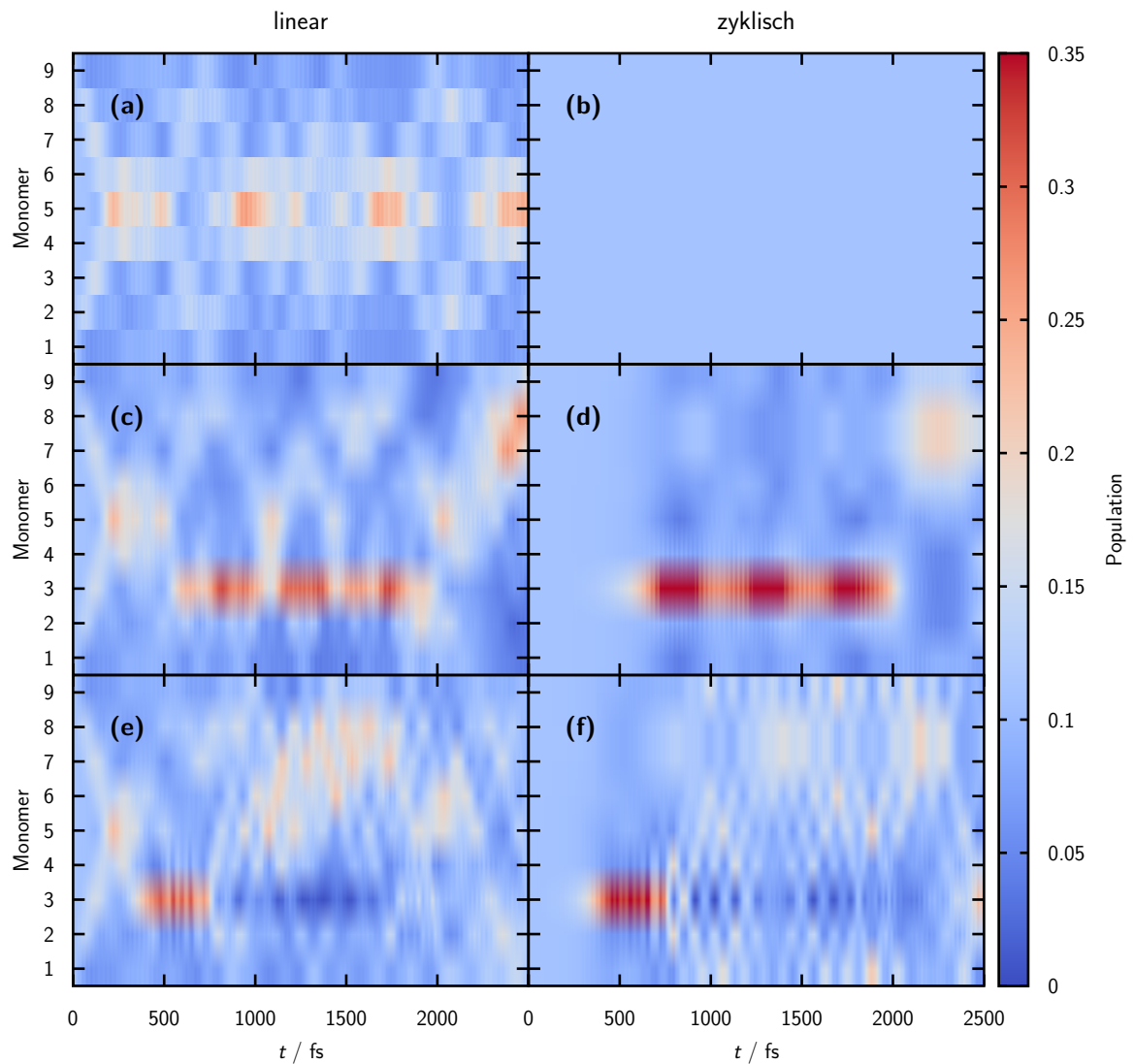


Abbildung 6.3: Populationen der einzelnen Monomere im linearen (links) und zyklischen (rechts) Nonamer. In (a) und (b) sind die ungestörten Fälle dargestellt. In (c) und (d) wirkt eine kleine Störung von  $\Delta = 0,0175$  eV auf Monomer 3 und in (e) und (f) ist die Störung  $\Delta = 0,175$ eV resonant mit der Schwingung.

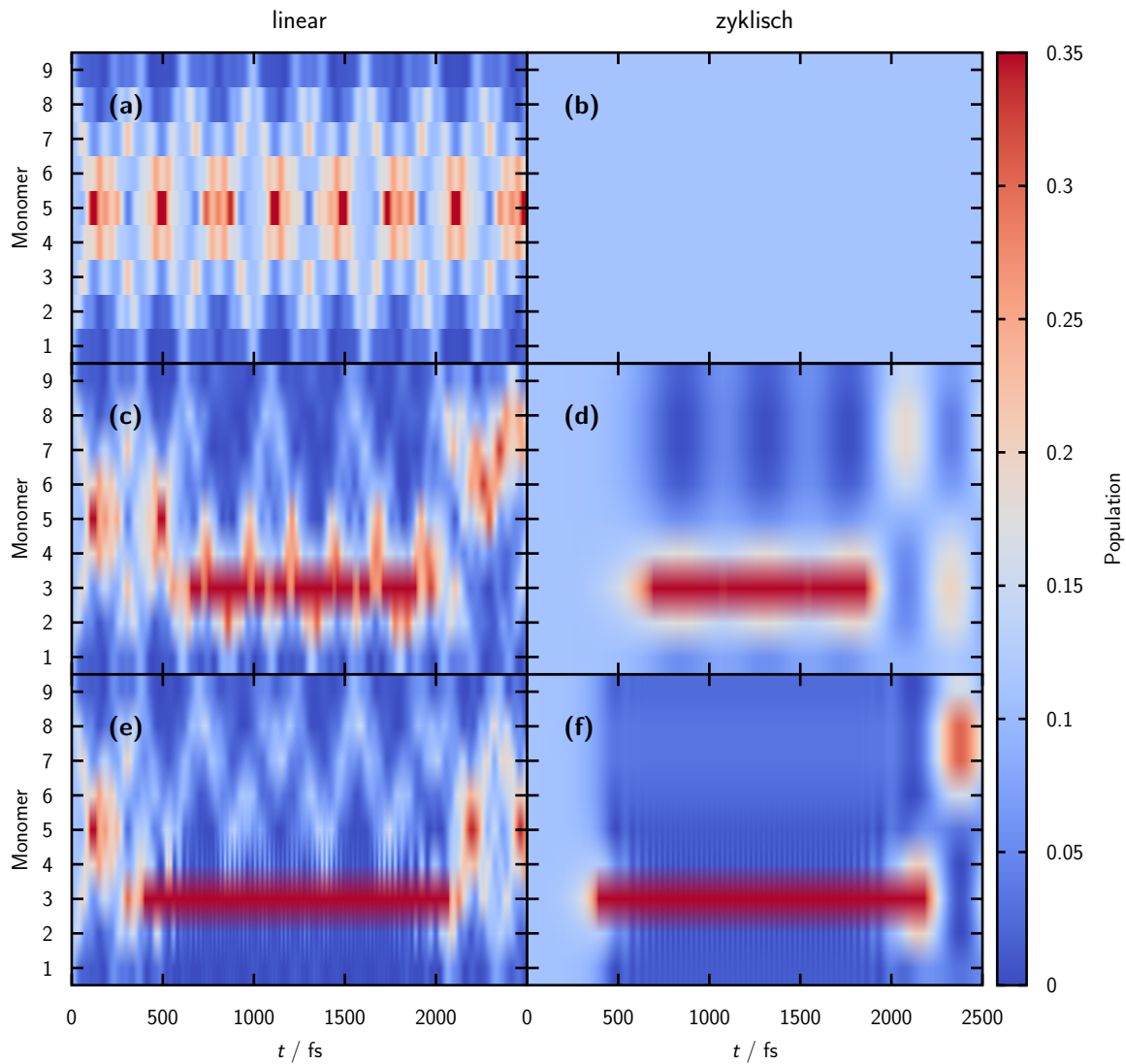


Abbildung 6.4: Wie Abbildung 6.3, jedoch ohne Vibration. Dadurch ist auch kein resonanter Transfer der Population auf benachbarte Monomere möglich und die höhere Störstärke führt nur zu einem deutlicher ausgeprägten Lokalisierungseffekt.

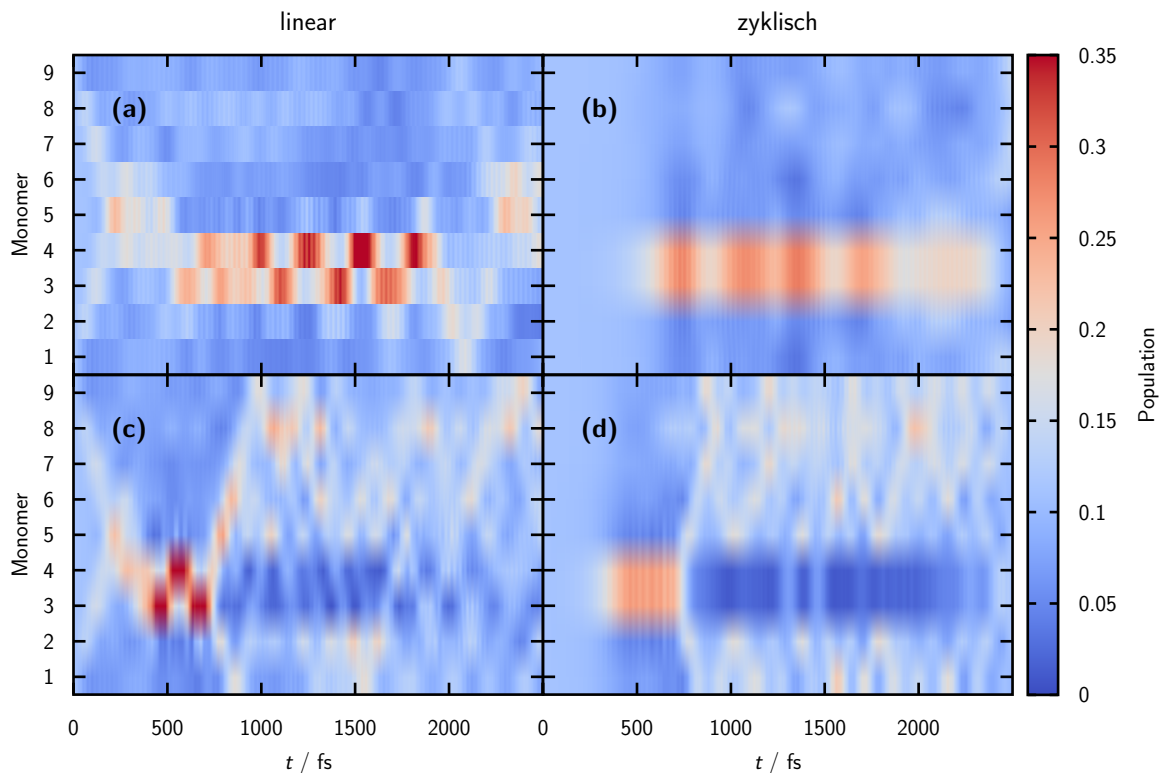


Abbildung 6.5: Populationen im linearen (links) und zyklischen (rechts) Nonamer, wobei die Störung auf die Monomere 3 und 4 gleich wirkt. Die Felder (a) und (b) zeigen die kleine Störung  $\Delta = 0,0175$  eV, (c) und (d) den resonanten Fall  $\Delta = 0,175$  eV.

on wiederum nach kurzer Zeit auf den nicht-gestörten Rest der Kette übertragen und die Population auf den energetisch angehobenen Monomeren bleibt signifikant niedriger, solange die Störung aktiv ist.

Ein sehr ähnliches Verhalten finden wir, wenn zwei Monomere gestört werden, die nicht direkt nebeneinander liegen. In Abbildung 6.6 ist der Fall gezeigt, in dem die Störung an Monomer Nummer 3 und an Monomer Nummer 6 eines linearen Nonamers angreift. Wiederum erkennt man bei einer kleinen Störung den Lokalisationseffekt auf den beiden gestörten Monomeren und bei der resonanten Störung den Populationstransfer hin zum Rest des Aggregats. Dadurch, dass die beiden Monomere nicht direkt miteinander gekoppelt sind, findet jedoch kein Populationsaustausch wie in in Abbildung 6.5a und c zwischen den gestörten Monomeren statt.

Die Trends, die sich aus den Beobachtungen am Dimer ergeben bleiben somit auch für größere Aggregate gültig. Von einem symmetrisch-delokalisiertem angeregten Zustand ausgehend führt die Störung an bestimmten Monomeren zu einer Lokalisation der Anregungsenergie. Bei großen Aggregaten kommt es, wenn die Energieverschiebung durch die Störung gleich dem Abstand der Schwingungsniveaus ist, jedoch nicht zu einem periodischen Po-

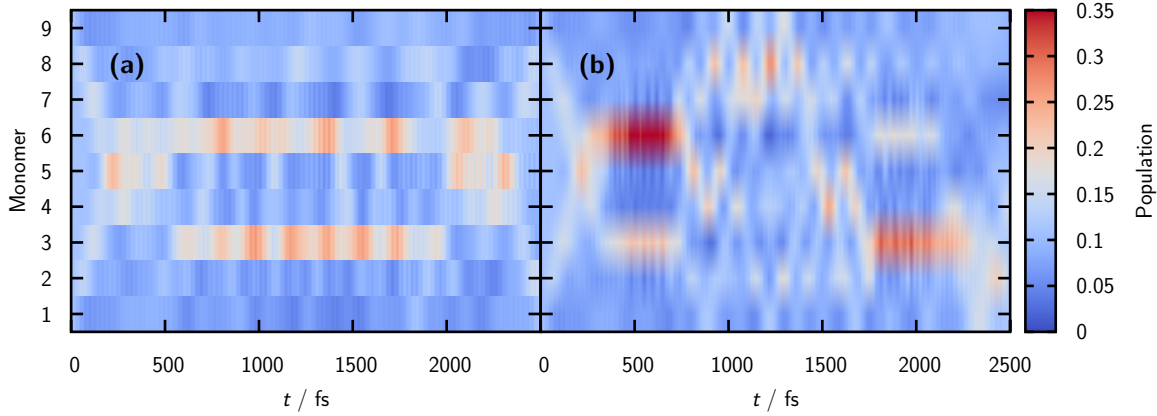


Abbildung 6.6: Populationen im linearen Nonamer, wobei die gleiche Störung auf die Monomere 3 und 6 wirkt. Feld (a) zeigt den Fall der kleinen Störung  $\Delta = 0,0175$  eV und Feld (b) den Fall der resonanten Störung  $\Delta = 0,175$  eV.

pulationsaustausch zwischen dem gestörten Monomer und seinen Nachbarn. Stattdessen wird die Population auf die weiteren Monomere übertragen.

Der Lokalisationseffekt ist auch nicht von der genauen Form der Störung abhängig. Bei einer abrupten Änderung der Energie eines Zustands kommt es zwar zu stärker oszillierenden Populationskurven, jedoch ist auch hier ein Monomer – bei kleiner Störung – für die Dauer der Störung signifikant stärker populiert als die anderen. Eine Lokalisation tritt insbesondere auch dann auf, wenn ein einzelnes Monomer einen zeitlich konstanten Energieunterschied zu den anderen Monomeren aufweist.

## 6.2 Lokalisierung bei Anregung in einen Eigenzustand

Bisher wurden Situationen mit einer symmetrischen Anfangswellenfunktion betrachtet, in denen also die Vibrationswellenfunktion in allen lokalisierten angeregten Zuständen gleich war. Solch eine Wellenfunktion ist jedoch kein Eigenzustand des Aggregat-Hamiltonoperators. Daher wollen wir nun, zunächst im Dimer<sup>1</sup> und darauf aufbauend in größeren Aggregaten, den Einfluss eines Eigenzustands als Anfangswellenfunktion untersuchen. Diese hat hier, im Gegensatz zu (6.12), also die Form

$$|\Psi_i(\mathbf{x}, t = 0)\rangle = \sum_n \psi_{i,n}(\mathbf{x}) |n\rangle, \quad (6.13)$$

wobei  $\hat{H}_e^{(N)}(\mathbf{x})|\Psi_i(\mathbf{x}, 0)\rangle = E_i|\Psi_i(\mathbf{x}, 0)\rangle$  ist. Sie kann numerisch präpariert werden, indem bei negativen Zeiten ein zeitlich langer, also energetisch schmaler, Puls mit der Zen-

<sup>1</sup>Die Untersuchungen am Dimer sind in enger Zusammenarbeit mit Johannes Wehner, Julian Hausner und Michael Wenzel entstanden.

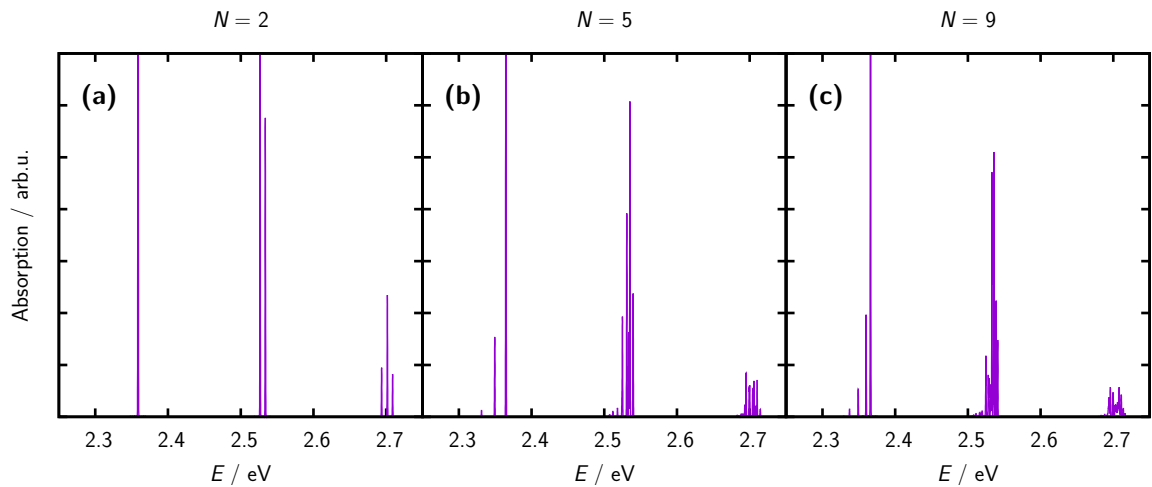


Abbildung 6.7: Absorptionsspektren für lineare Aggregate bei parallelen Übergangsdipolmomenten: **(a)** Dimer ( $N = 2$ ), **(b)** Pentamer ( $N = 5$ ), **(c)** Nonamer ( $N = 9$ ). Die intensivsten Peaks wurden jeweils abgeschnitten um die restlichen sichtbar zu machen.

tralfrequenz  $\Omega = E_i$  auf den Grundzustand  $\psi_{G,0}|G\rangle$  wirkt. Der Gesamthamiltonian muss dazu nicht diagonalisiert werden, denn die Eigenenergien erhält man aus einem ausreichend gut aufgelösten Absorptionsspektrum. Die Absorptionsspektren für ein Dimer, ein Pentamer und ein Nonamer, bei denen jeweils alle Übergangsdipolmomente parallel zueinander sind, sind in Abbildung 6.7 gezeigt.

Durch eine solche schmalbandige Anregung mit Zentralfrequenzen, die der Position der Absorptionslinien entsprechen, werden nun im Dimer die Eigenfunktionen präpariert, die in Abbildung 6.8 dargestellt sind. Aufgrund der parallelen Anordnung der Übergangsdipole sind dies jeweils Zustände im – in der Terminologie von Kapitel 5 – ( $k = 1$ )-Band, was sich durch symmetrische Vibrationswellenfunktionen in den beiden elektronischen Zuständen äußert. Der Verlauf der Populationen, wenn nach Präparation dieser Eigenfunktionen der Zustand  $|1\rangle$  energetisch angehoben wird, ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Numerisch wurde dabei die Form der Eigenfunktionen mit der Split-Operator-Methode ermittelt. Die Kurven der Populationsverläufe waren bei Split-Operator- und MCTDH-Rechnungen identisch. Dabei fällt zunächst auf, dass die Populationsverläufe in den Fällen **(a)**, **(c)** und **(f)**, sowie den Fällen **(b)** und **(e)** jeweils gleich sind. Die entsprechenden Wellenfunktionen unterscheiden sich nur durch zusätzliche Knotenebenen parallel zur Diagonalen  $x_1 = x_2$ . Der Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen von Eigenfunktionen besteht in einer Knotenebene senkrecht zu dieser Diagonalen. Den auffälligsten Verlauf zeigen die Populationen im Fall **(d)**, in dem die Eigenfunktion zwei Knotenebenen senkrecht zur Diagonalen aufweist: Hier findet eine Lokalisation auf dem nicht-gestörten, energetisch niedrigeren Monomer statt.

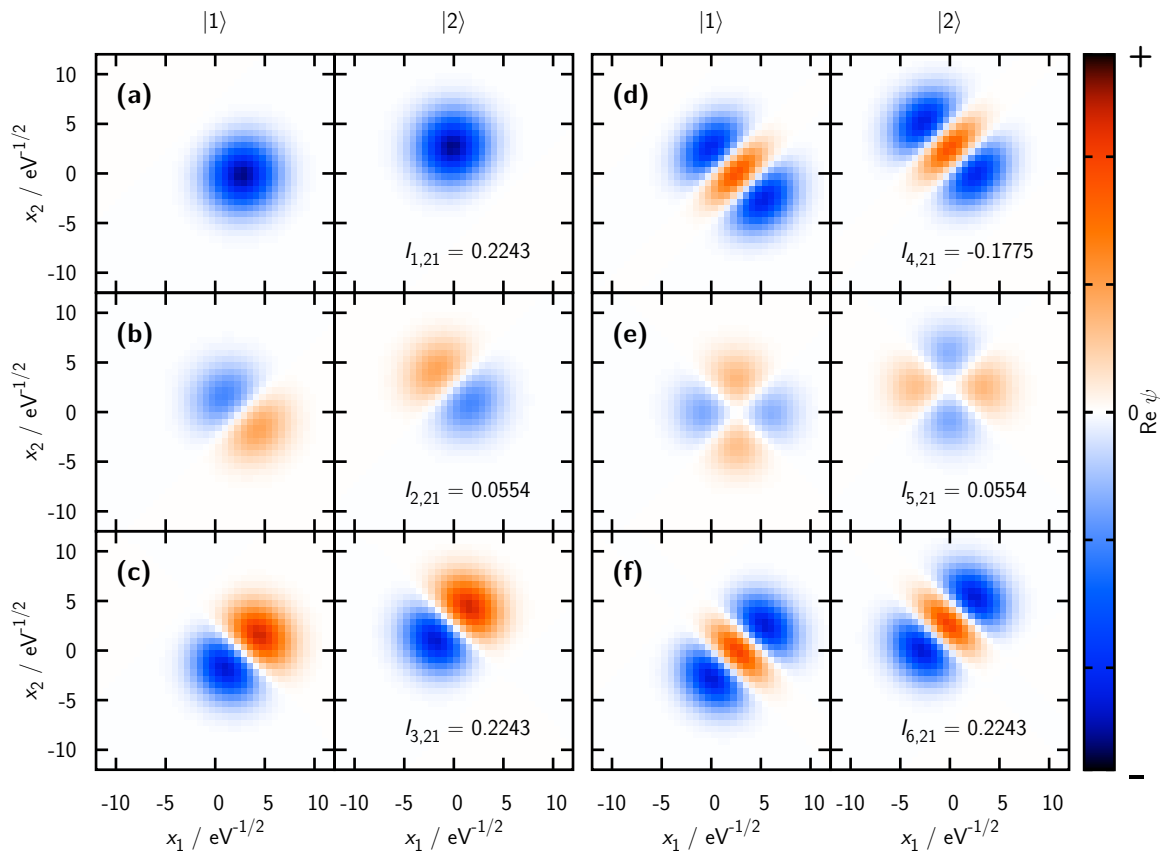


Abbildung 6.8: Realteil der angeregten vibronischen Eigenfunktionen, die zu den Absorptionslinien in Abbildung 6.7a gehören. Gezeigt ist jeweils links die Funktion  $\psi_{i,1}(x_1, x_2)$  im Zustand  $|1\rangle$  und rechts  $\psi_{i,2}(x_1, x_2)$  im Zustand  $|2\rangle$ . Der Energieabstand zum Grundzustand beträgt: (a) 2,3589 eV, (b) 2,5267 eV, (c) 2,5339 eV, (d) 2,6939 eV, (e) 2,7018 eV und (f) 2,7090 eV. Angegeben ist jeweils auch das Überlappintegral  $I_{i,21} = \langle \psi_{i,1} | \psi_{i,2} \rangle$ , das in Gleichung (6.16) auftritt.

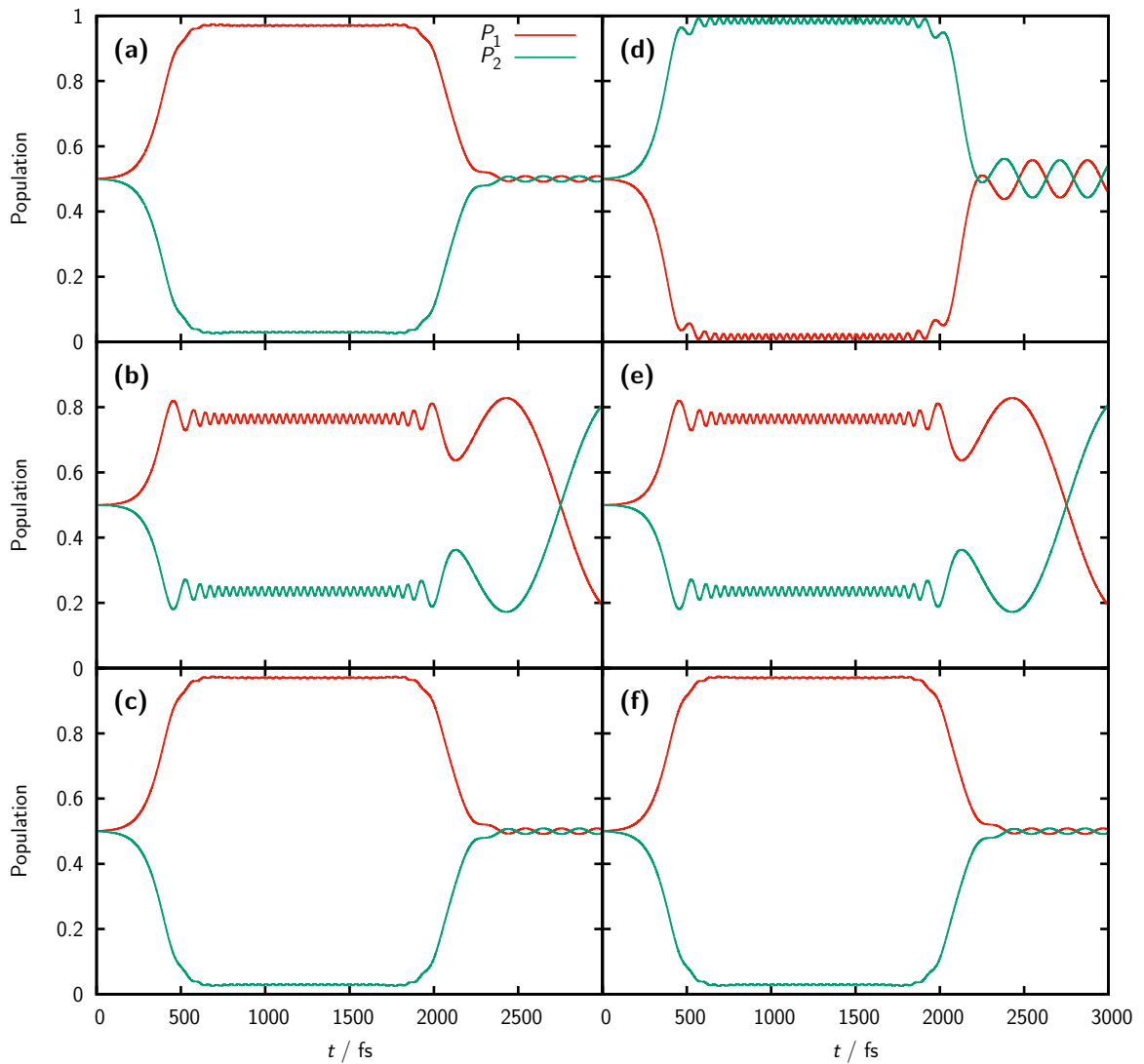


Abbildung 6.9: Populationen der lokalisierten angeregten elektronischen Zustände im Dimer. Die Anfangswellenfunktion entspricht jeweils der in Abbildung 6.8 dargestellten Eigenfunktion, die Störstärke beträgt in allen Fällen  $\Delta = 0,1$  eV.



Zur Erklärung betrachten wir die Kurzzeit-Dynamik des gestörten Systems. Dabei wollen wir vorübergehend die Zeitabhängigkeit der Störung vernachlässigen und setzen  $W(t) \equiv |1\rangle\Delta\langle 1|$ . Wenn wir nun den Zeitentwicklungsoperator bis in zweite Ordnung in  $dt$  entwickeln, erhalten wir

$$|\Psi(\mathbf{x}, dt)\rangle \approx \left(1 - i dt (H_e^{(2)} + |1\rangle\Delta\langle 1|) - \frac{dt^2}{2} (H_e^{(2)} + |1\rangle\Delta\langle 1|)^2\right) |\Psi(\mathbf{x}, 0)\rangle. \quad (6.14)$$

Dabei ist  $|\Psi(0)\rangle$  ein Eigenzustand von  $H_e^{(2)}$  zur Eigenenergie  $E_i$ , entsprechend Gleichung (6.13). Wir können dies als zweikomponentigen Vektor schreiben, so dass die Zeitentwicklung der Schwingungskomponenten durch

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \psi_{i,1}(dt) \\ \psi_{i,2}(dt) \end{pmatrix} &\approx \begin{pmatrix} \psi_{i,1}(0) \\ \psi_{i,2}(0) \end{pmatrix} - i dt \left[ E_i \begin{pmatrix} \psi_{i,1}(0) \\ \psi_{i,2}(0) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Delta \psi_{i,1}(0) \\ 0 \end{pmatrix} \right] \\ &+ \frac{dt^2}{2} \left[ E_i^2 \begin{pmatrix} \psi_{i,1}(0) \\ \psi_{i,2}(0) \end{pmatrix} + \Delta \begin{pmatrix} H_{e,1}^{\text{vib},(2)} \psi_{i,1}(0) \\ J \psi_{i,1}(0) \end{pmatrix} + E_i \begin{pmatrix} \Delta \psi_{i,1}(0) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Delta^2 \psi_{i,1}(0) \\ 0 \end{pmatrix} \right] \end{aligned} \quad (6.15)$$

gegeben ist. Die Abhängigkeit von den Schwingungskoordinaten  $\mathbf{x}$  wurde hier der Kürze halber nicht mitgeschrieben. Dies führt, bis zur zweiten Ordnung in  $dt$ , zur Population des zweiten, nicht-gestörten Zustands:

$$P_2(dt) = \int d\mathbf{x} |\langle 2 | \Psi(\mathbf{x}, dt) \rangle|^2 \approx P_2(0) - J\Delta \underbrace{\langle \psi_{i,2}(\mathbf{x}, 0) | \psi_{i,1}(\mathbf{x}, 0) \rangle}_{=: I_{i,21}} dt^2. \quad (6.16)$$

Die Population im ungestörten elektronischen Zustand nimmt also ab oder zu, je nach Vorzeichen des Überlappintegrals  $I_{i,21}$  der Eigenzustands-Schwingungskomponenten in den beiden elektronischen Zuständen.

Die Überlappintegrale der Schwingungswellenfunktionen sind in Abbildung 6.8 angegeben. Bei denjenigen Anfangswellenfunktionen, die in Abbildung 6.9 den gleichen Populationsverlauf zeigen, nimmt auch das Integral den gleichen Wert an. Dabei ist zu beobachten, dass in den Fällen **(b)** und **(e)** der Wert des Integrals kleiner ist als in **(a)**, **(c)** und **(f)**. Dies führt auch zu einem geringer ausgeprägten Lokalisationseffekt. Die Eigenfunktion im Fall **(d)** weist als einzige ein negatives Überlappintegral auf. Damit nimmt die Population des ungestörten Monomers zu und es kommt, sowohl in der analytischen Vorhersage als auch in der numerischen Rechnung, zu einer Umkehr des Lokalisationseffekts.

Auch in größeren Aggregaten können wir gezielt vibronische Eigenzustände präparieren, bevor die Störung  $W(t)$  einsetzt. Dabei betrachten wir wegen der hohen Zustandsdichte allerdings nicht die vibrationsangeregten Zustände wie im Dimer, sondern verschiedene Eigenzustände in der Nähe der elektronischen Anregungsenergie im Monomer von 2,35 eV. Dies sind die Zustände aus den  $(k = 1)$ - bis  $(k = N)$ -Bändern (siehe Kapitel 5), in denen die Schwingungswellenfunktion keine Knotenebene aufweist. Hier können wir die Vorzeichen der Überlappintegrale durch eine rein elektronische Betrachtung bestimmen, indem wir

die elektronische Kopplungsmatrix diagonalisieren [105]. Wir erhalten für das Pentamer die Eigenvektoren

$$\mathbf{c}_1^{(5)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2}, +\frac{\sqrt{3}}{2}, 1, +\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right)^T \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{c}_5^{(5)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 1, -\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right)^T \quad (6.17)$$

für den Zustand mit  $k = 1$  bzw.  $k = N = 5$ . Dabei fällt auf, dass beim Eigenvektor  $\mathbf{c}_1^{(5)}$  alle Einträge das selbe Vorzeichen haben, während dies bei  $\mathbf{c}_5^{(5)}$  alterniert. Gleiches finden wir auch für das Nonamer, denn der  $n$ -te Eintrag des  $k$ -ten Eigenvektors ist

$$c_{k,n}^{(9)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sin \left( \frac{nk\pi}{10} \right). \quad (6.18)$$

Aus der Periodizität und Symmetrie der Sinusfunktion folgt nun

$$c_{9,n}^{(9)} = (-1)^{n+1} c_{1,n}^{(9)}. \quad (6.19)$$

Wir stören dieses Aggregat nun am mittleren Monomer – Nummer 3 beim Pentamer bzw. Nummer 5 beim Nonamer. Aus den Überlegungen, die zu Gleichung (6.16) führen, folgt nun, dass die beim Pentamer die Populationen  $P_2(t)$  und  $P_4(t)$  bzw. beim Nonamer  $P_4(t)$  und  $P_6(t)$  jeweils gleich abnehmen, wenn der Anfangszustand dem Eigenvektor  $\mathbf{c}_1^{(5)}$  bzw.  $\mathbf{c}_1^{(9)}$  entspricht. Bei einer Startwellenfunktion, die durch die Vektoren  $\mathbf{c}_5^{(5)}$  bzw.  $\mathbf{c}_9^{(9)}$  gegeben ist, ist eine Zunahme dieser Populationen zu erwarten.

Dies ist in der Tat der Fall, wie die numerischen Rechnungen zeigen, die in Abbildung 6.10 dargestellt sind. Beim Nonamer wurde dabei eine rein elektronische Betrachtung (numerisch per Split-Operator) angestellt, die Anfangszustände sind also vollständig durch die oben genannten Eigenvektoren gegeben. Beim Pentamer ist eine vibronische Behandlung auch praktisch (MCTDH) noch möglich, wobei die Wellenfunktionen vor der Störung wie beim Dimer durch einen sehr schmalbandigen Puls bei der Eigenenergie des Zielzustands präpariert werden.

Die Untersuchungen zeigen also, dass die Lokalisation der Anregungsenergie bei einer externen Störung vom Anfangszustand abhängt. Dabei sind nicht nur Unterschiede in der Stärke des Effekts zu beobachten, sondern auch in gewissen Fällen eine inverse Lokalisierung. Durch die Anregung mit einem speziell auf die Eigenzustände des Systems abgestimmten Laserpuls ist es also möglich, die Populationsdynamik bei einer externen Störung zu beeinflussen, indem gezielt Komponenten mit unterschiedlichem Verhalten angeregt werden.

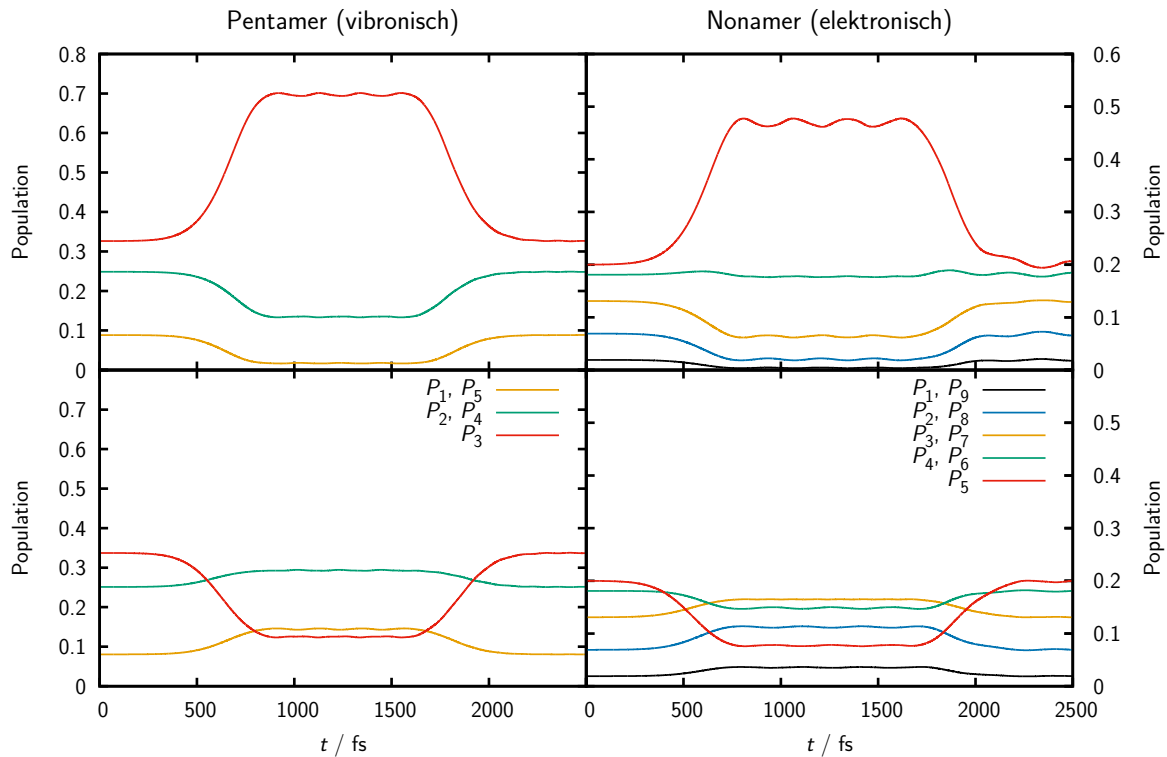


Abbildung 6.10: Populationsdynamik im Pentamer (links) und Nonamer (rechts), wobei jeweils zum Zeitpunkt  $t = 0$  eine Eigenfunktion des Systems vorliegt. Beim Pentamer sind dies die Zustände bei einer Anregungsenergie von 2,3647 eV (oben) bzw. 2,3311 eV (unten). Für das Nonamer ist der rein elektronische Fall – gekoppeltes Neun-Zustands-System – gezeigt, die Eigenvektoren  $c_1^{(9)}$  (oben) und  $c_9^{(9)}$  (unten) entsprechen den vibronischen Eigenzuständen bei 2,3660 eV bzw. 2,3292 eV über dem Grundzustand.

### 6.3 Selbstlokalisierung durch eine vibrationsangeregte Startwellenfunktion

Wir wollen nun den Einfluss einer asymmetrischen Anfangswellenfunktion untersuchen, die keine Eigenfunktion des Systems ist. Dabei beschränken wir uns weitgehend auf ein Dimersystem. Zunächst erweitern wir unser Modell um eine intermolekulare Torsions- bzw. Rotationsbewegung. Wenn wir den intermolekularen Winkel mit  $\gamma$  bezeichnen, können wir den Gesamthamiltonoperator als

$$\hat{H}^{(2)}(\mathbf{x}, \gamma) = |G\rangle \left( H_G^{\text{vib},(2)}(\mathbf{x}) + H^{\text{tor}}(\gamma) \right) \langle G| + \sum_{n=1}^2 |n\rangle \left( H_{e,n}^{\text{vib},(2)}(\mathbf{x}) + H^{\text{tor}}(\gamma) \right) \langle n| + J(\gamma) (|2\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 2|) \quad (6.20)$$

schreiben. Am Beispiel von PBI-Molekülen stellt die N-N-Verbindungsline innerhalb eines Monomers eine ausgezeichnete Achse dar, anhand derer der Winkel zwischen zwei Monomeren bestimmt werden kann. In der gleichen Achse ist beim PBI auch das Übergangsdipolmoment zwischen dem elektronischen Grund- und dem angeregten Zustand orientiert. Vor dem Hintergrund einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung (2.52) hängt nun die elektronische Kopplung zwischen den Monomere von diesem Winkel ab. Das Potential für die Torsionsbewegung wird dabei in allen elektronischen Zuständen als identisch angenommen. Im Fall kleiner Auslenkungen um die Gleichgewichtslage kann es ebenfalls als harmonisch angenommen werden:

$$H^{\text{tor}}(\gamma) = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + a \gamma^2. \quad (6.21)$$

Dabei stellt  $I$  als Trägheitsmoment die effektive Masse für die Torsionsbewegung dar. Wenn wir beim Beispiel von PBI-Molekülen bleiben, die in einem Stapel angeordnet sind, ist dies das Trägheitsmoment bei Drehung um die Achse, die durch den Schwerpunkt des Moleküls senkrecht zur Ebene des  $\pi$ -Systems verläuft. Wir schätzen dies hier mit  $I = 4,167 \cdot 10^7$  a.u. ab [144]. Den Faktor  $a$  bestimmen wir anhand von Ref. [145] so, dass die Krümmung im Potentialminimum – das dort im Grundzustand bei einem Winkel von etwa  $30^\circ$  liegt – annähernd richtig wiedergegeben wird und setzen daher  $a = 1$  eV. Für die Winkelabhängigkeit der Kopplung nehmen wir zwei einfache Fälle an. Zum einen handelt es sich um einen linearen Verlauf  $J(\gamma) = J_0 \cdot \gamma$ , wie er näherungsweise auftritt, wenn das Potentialminimum der Torsionsbewegung mit einer orthogonalen Anordnung der Übergangsdipolmomente zusammenfällt. Zum anderen betrachten wir einen konstanten Verlauf  $J(\gamma) \equiv J_0$ . Hier sind, bei einer reinen Dipol-Dipol-Kopplung, die Übergangsdipole in der Torsions-Gleichgewichtslage parallel.

Die numerischen Rechnungen zu diesem Abschnitt beinhalten fast ausschließlich nur drei Freiheitsgrade. Sie wurden daher mittels der Split-Operator-Methode durchgeführt, für die Vibrationsfreiheitsgrade wurde jedoch ein DVR-Grid (siehe Abschnitt 3.2.3) benutzt.

### 6.3.1 Populationsdynamik bei elektronischer Kopplung mit einer Nullstelle am Potentialminimum

Wir betrachten zunächst den Fall, in dem die geometrische Anordnung der Monomere so ist, dass die elektronische Kopplung am Minimum des Torsionspotentials verschwindet und ihr Betrag abseits der Gleichgewichtslage linear ansteigt. Wegen der unterschiedlichen Symmetrie des Kopplungsverlaufs und der Wellenfunktion im Torsionsgrundzustand gilt in diesem auch für den Erwartungswert der Kopplungsstärke  $\langle J \rangle = 0$ . Wir nehmen in diesem linearen Verlauf als Vorfaktor  $J_0 = 0,2 \text{ eV}$  an [144]. Der Anfangszustand ist durch

$$|\Psi(t=0)\rangle \sim \psi_0(\mathbf{x}, \gamma) \left( \sqrt{\tilde{P}} |1\rangle + \sqrt{1-\tilde{P}} |2\rangle \right) \quad (6.22)$$

gegeben, wobei  $\tilde{P}$  die anfängliche Population im Zustand  $|1\rangle$  ist und  $\psi_0$  die harmonische Grundzustandswellenfunktion der Schwingungs- und Torsionsbewegung darstellt:

$$\psi_0(\mathbf{x}, \gamma) = e^{-\frac{\omega}{2}(x_1^2+x_2^2)} \cdot e^{-\sqrt{\frac{I_a}{2}}\gamma^2}. \quad (6.23)$$

Der Verlauf der Populationen für verschiedene Anfangswerte  $\tilde{P}$  und verschiedene Gleichgewichtsabstände in der Vibrationsbewegung ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Letzteres bestimmt, ob neben der Torsions- auch eine Schwingungsbewegung stattfinden kann.

Bei gleich populierte Zuständen, also  $\tilde{P} = \frac{1}{2}$ , findet wie erwartet kein Netto-Populationstransfer statt. Für  $\tilde{P} = 1$  beobachtet man, wenn allein die Torsionsbewegung stattfinden kann, dass die beiden Populationen sich schnell aber glatt angleichen und nach etwa 3,6 ps wieder nur der auch anfänglich besetzte Zustand populiert ist. Bei einer zusätzlichen Vibrationsbewegung ist der Verlauf ähnlich, aber abgeschwächt. Um dieses auf den ersten Blick unerwartete Verhalten zu erklären, betrachten wir die Wellenfunktionen  $\psi_{1,2}^{(a)}$  in den elektronischen Eigenzuständen. Für diese „adiabatischen“ Wellenfunktionen gilt

$$\psi_{1,2}^{(a)}(\mathbf{x}, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1^{(d)}(\mathbf{x}, \gamma) \pm \psi_2^{(d)}(\mathbf{x}, \gamma) \right) \quad (6.24)$$

und umgekehrt für die „diabatischen“ Wellenfunktionen in den lokalisierten angeregten elektronischen Zuständen

$$\psi_{1,2}^{(d)}(\mathbf{x}, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1^{(a)}(\mathbf{x}, \gamma) \pm \psi_2^{(a)}(\mathbf{x}, \gamma) \right). \quad (6.25)$$

Die Populationen der diabatischen elektronischen Zustände hängen also wie folgt von den adiabatischen Wellenfunktionen ab:

$$P_{1,2}^{(d)} = \frac{1}{2} \left( P_1^{(a)} + P_2^{(a)} \pm 2 \text{Re} \left\{ \langle \psi_1^{(a)} | \psi_2^{(a)} \rangle \right\} \right). \quad (6.26)$$

Wenn nun zu Beginn nur ein diabatischer Zustand besetzt ist, gilt für die adiabatischen Wellenfunktionen  $\psi_1^{(a)} = \psi_2^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1^{(d)} \pm 0 \right)$ . Wir wollen der Einfachheit halber hier

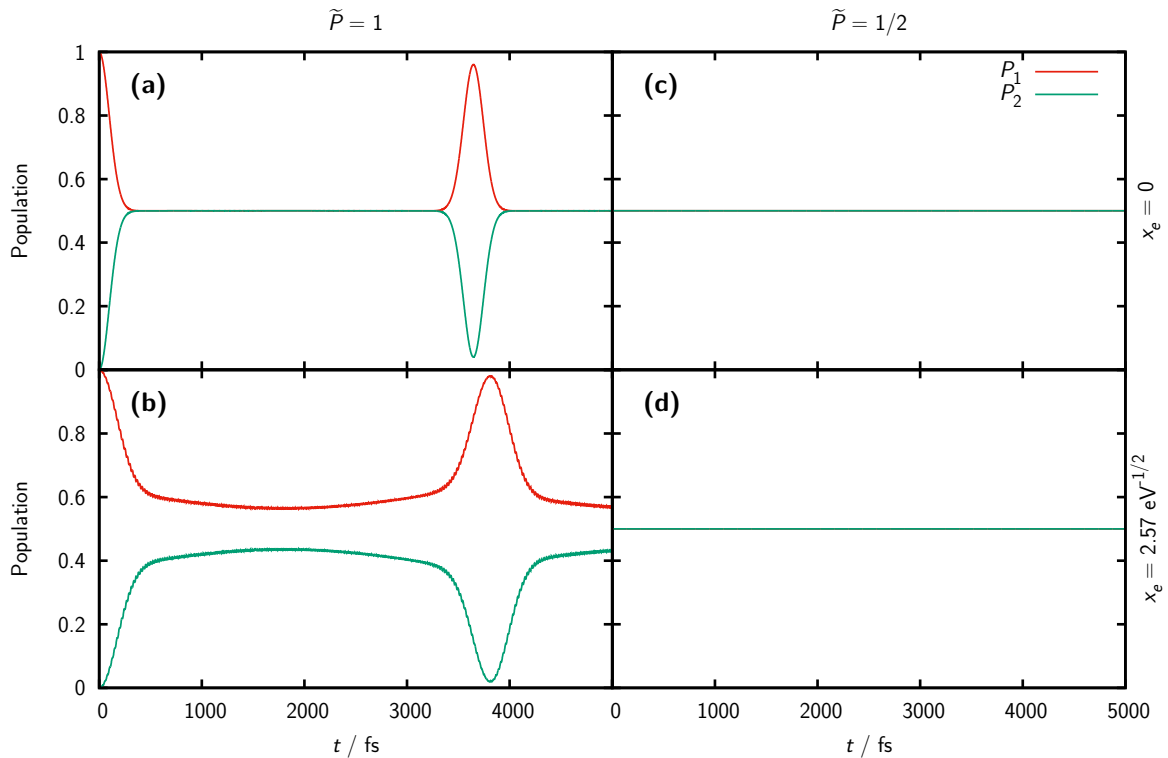


Abbildung 6.11: Zeitlicher Verlauf der Population der diabatischen elektronischen Zustände  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$ . In den Fällen (a) und (b) ist zu Beginn nur Monomer Nummer 1 populiert, in (c) und (d) beide Monomere zu gleichen Teilen. Hier ist auch die anfängliche Schwingungs- und Torsionswellenfunktion auf beiden Monomeren identisch. In der oberen Zeile (Felder (a) und (c),  $x_e = 0$ ) findet nur die Torsionsbewegung statt, in den Vibrationskoordinaten liegt eine Eigenfunktion vor. In der unteren Zeile (Felder (b) und (d),  $x_e = 2,57 \text{ eV}^{-1/2}$ ) ist das Anfangswellenpaket in keiner der drei Koordinaten eine Eigenfunktion, so dass auch in allen drei Freiheitsgrade eine Bewegung stattfindet. Die schnelle oszillierende Modulation der Kurven im Feld (b) entspricht der Umlaufzeit der Vibrationsbewegung.

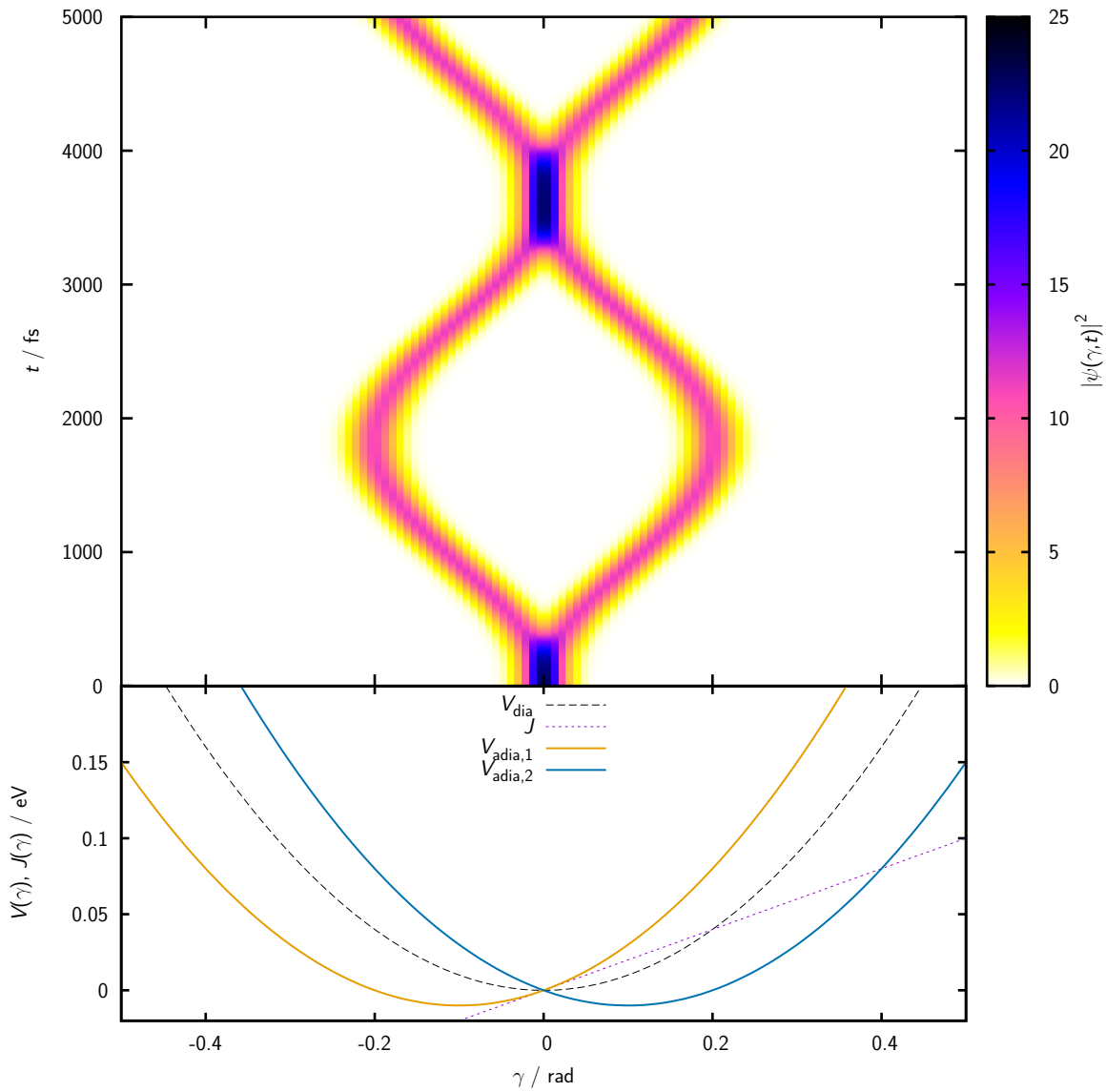


Abbildung 6.12: Zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(\gamma, t)|^2$ , entsprechend Gleichung (6.27), und potentielle Energie in den verschiedenen elektronischen Zuständen entlang der Torsionskoordinate  $\gamma$ . In den diabatischen Zuständen sind die Potentiale identisch, in den adiabatischen Zuständen kreuzen sie sich an der Stelle, an der die Kopplung eine Nullstelle aufweist. Das Wellenpaket besteht aus zwei Teilen, die jeweils am Kreuzungspunkt starten und entlang der adiabatischen Potentialkurven eine harmonische Bewegung vollführen.

nur die Torsionsbewegung betrachten. Die beiden adiabatischen Wellenpakete beginnen zur Zeit  $t = 0$  um  $\gamma = 0$  zentriert und führen eine Bewegung entlang der jeweiligen adiabatischen Potentialkurve durch. Die dia- und adiabatischen Potentiale sowie die Dichte

$$|\psi(\gamma, t)|^2 = \int d\mathbf{x} \left( |\psi_1^{(d,a)}(\mathbf{x}, \gamma, t)|^2 + |\psi_2^{(d,a)}(\mathbf{x}, \gamma, t)|^2 \right), \quad (6.27)$$

die insgesamt unabhängig davon ist, ob sie aus den diabatischen oder adiabatischen Wellenfunktion bestimmt wird, sind in Abbildung 6.12 gezeigt. Dabei entspricht jeweils eines der auseinanderlaufenden Teilwellenpakete einer der adiabatischen Wellenfunktionen. Ihr Überlappintegral sinkt nach kurzer Zeit auf Null, denn die Funktionen sind aufgrund der hohen Masse der Torsionsbewegung schmal, aber sie laufen bei ausreichend großer Kopplung verhältnismäßig weit auseinander. Dadurch sind die diabatischen Populationen gleich. Beim gewählten harmonischen diabatischen Potential und dem linearen Kopplungsverlauf sind auch die adiabatischen Potentialkurven harmonisch. Die Wellenpakete kommen also nach einem Umlauf wieder mit der gleichen Form wie zu Beginn am Ausgangspunkt an. Ihre Umlaufzeit beträgt  $T = \pi\sqrt{\frac{2I}{a}} = 3619$  fs. Zu diesem Zeitpunkt ist also wie zu Beginn  $\psi_1^{(a)} = \psi_2^{(a)}$ , für die diabatischen Wellenfunktionen gilt damit  $\psi_1^{(d)} \sim \psi_1^{(a)} + \psi_2^{(a)} \neq 0$  und  $\psi_2^{(d)} \sim \psi_1^{(a)} - \psi_2^{(a)} = 0$ . Es ist also nur der diabatische elektronische Zustand  $|1\rangle$  besetzt. Wenn hier die Schwingungsbewegung hinzukommt, überlagern sich Vibrations- und Torsionsbewegung mit unterschiedlichen charakteristischen Zeiten. Darüber hinaus sind die Schwingungswellenfunktionen im Verhältnis zur Verschiebung des Potentialminimums sehr viel breiter und ihr Überlappintegral sinkt nicht vollständig auf Null. Dies führt dazu, dass sowohl die Gleichverteilung der Population als auch der „Rückkehreffekt“ weniger ausgeprägt sind.

Wir stören nun das System, indem wie in den Abschnitten 6.1 und 6.2 Monomer Nummer 1 energetisch angehoben wird. Aus dem Populationsverlauf in Abbildung 6.13 ist zu erkennen, dass diese Störung dazu führt, dass das Angleichen der Populationen unterbunden wird. Daher bleibt fast ausschließlich Monomer Nummer 1 populiert, solange die Störung aktiv ist. Je nach Beginn der Störung kann sich das Verhalten ändern. So kommt es beispielsweise zu einer Lokalisierung der Population auf Monomer Nummer 2, wenn die Störung ihre volle Stärke erst erreicht, nachdem die adiabatischen Wellenpakete auseinandergeraten sind. In jedem Fall zeigt sich aber eine deutliche Abweichung von den Populationsverläufen aus Abbildung 6.11.

Wenn die Anfangswellenfunktion schon eine Asymmetrie aufweist, die bisher durch die Störung eingeführt wurde, sollte auch ohne eine externe Störung ein Lokalisationseffekt zu sehen sein. Dazu ist die Beobachtung aufschlussreich, dass sich die Freiheitsgrade im Modellsystem in drei Klassen mit unterschiedlichen charakteristischen Zeiten einteilen lassen. Die kürzeste ist mit der Bewegung der Elektronen verknüpft, die im verwendeten Modell von vornherein nur durch verschiedene elektronische Zustände anstelle eines expliziten Hamiltonoperators beschrieben wird. Auf die gleiche Weise wie das Verhältnis zwischen Elektronen- und der Kernbewegung können wir auch das der Vibrations- zur Torsionsbewegung betrachten: Die Schwingung findet auf einer viel kürzeren Zeitskala statt als die



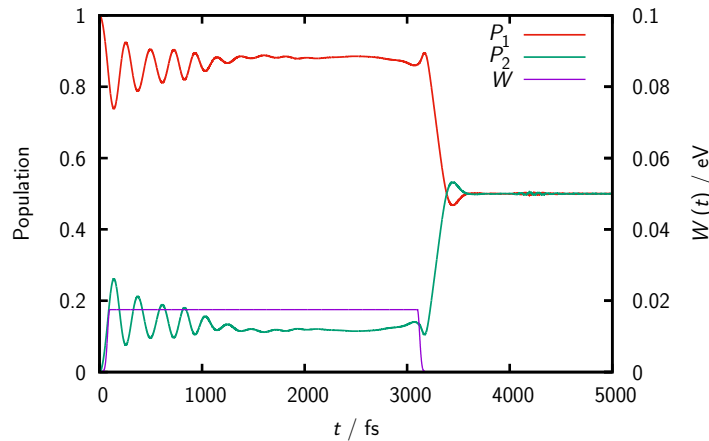


Abbildung 6.13: Verlauf der diabatischen Populationen, wobei die Energie des Zustands  $|1\rangle$  zeitabhängig um  $W(t)$  verschoben wird. Die Anfangsbedingungen sind die gleichen wie in dem in Abbildung 6.11a dargestellten Fall.

intermolekulare Drehbewegung. Dies führt im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung zu einer weitgehenden Entkopplung der beiden Freiheitsgrade, und es ist zu erwarten, dass sich eine Änderung der Vibrationsenergie auf die Torsionsbewegung sehr ähnlich auswirkt, wie die in den vorherigen Abschnitten betrachtete Änderung der elektronischen Energie auf die Vibrationsbewegung. Wie am Ende von Abschnitt 6.1 angedeutet, führt auch eine konstant höhere Energie eines Monomers zu einem schnellen Lokalisationseffekt. Daher sollte hier eine Lokalisation bei einer anfänglichen Vibrationswellenfunktion auftreten, die so präpariert ist, dass die Vibrationsenergie in einem Monomer größer ist als im anderen.

Bisher konnten die betrachteten Anfangswellenfunktionen durch einen einzelnen Puls aus dem Gesamt-Grundzustand generiert werden. In den meisten Fällen handelte es sich dabei um einen deltaförmigen, also energetisch unendlich breiten, Puls. In Abschnitt 6.2 basierte die Anfangswellenfunktion auf der Idee eines langen, energetisch schmalen Pulses, so dass gezielt eine einzelne Eigenfunktion angeregt wurde. Dabei handelte es sich jedoch immer noch um einen einzelnen Puls. Im Gegensatz dazu wollen wir nun ein Anregungsschema mit zwei Pulsen zugrunde legen: Zuerst wird durch einen Infrarot-Puls ein Schwingungswellenpaket im elektronischen Grundzustand erzeugt. Davon ausgehend wird das System dann durch einen zweiten, deltaförmigen „UV/Vis“-Puls in die höheren elektronischen Zustände angeregt. Durch dessen energetische Breite ändert sich die Form des Schwingungswellenpakets dabei nicht und seine Bewegung nach dem Puls ist neben der schon vorher vorhandenen kinetischen Energie nun durch den Verlauf der potentiellen Energie in den angeregten Zuständen bestimmt. Diese Potentialflächen unterscheiden sich in den verschiedenen elektronischen Zuständen, vgl. auch Abbildung 6.1. Sie sind jedoch symmetrisch bezüglich der Diagonalen  $x_1 = x_2$ . Wenn nun das durch den ersten,

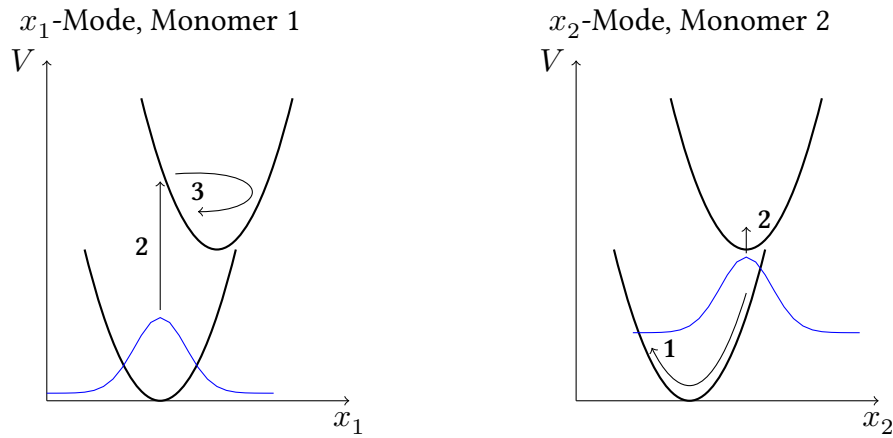


Abbildung 6.14: Anregeschema, das bei den folgenden Untersuchungen der Startwellenfunktion zugrundeliegt. Zunächst (1) ist im elektronischen Grundzustand die  $x_2$ -Mode angeregt, die  $x_1$ -Mode nicht. Der Umkehrpunkt der  $x_2$ -Bewegung entspricht dem Potentialminimum im angeregten Zustand  $|2\rangle$ . Nach der elektronischen Anregung zum Umkehrzeitpunkt (2) befindet sich die Schwingungswellenfunktion im Zustand  $|2\rangle$  in diesem Potentialminimum. Im Zustand  $|1\rangle$ , in dem das Potentialminimum im Vergleich zum Grundzustand entlang der  $x_1$ -Achse verschoben ist, entspricht die selbe Wellenfunktion keinem Eigenzustand. Stattdessen beginnt durch das verschobene Potential eine Bewegung (3) in beiden Vibrationskoordinaten.

infraroten Puls präparierte Wellenpaket in dieser Hinsicht asymmetrisch ist, ist auch seine Bewegung auf den angeregten Potentialflächen nach der Anregung durch den zweiten Puls nicht symmetrisch. Diese Asymmetrie geht auch mit einer unterschiedlichen Energie in der Vibrationsbewegung einher.

Um ein Anregungsschema zu konstruieren, das diesen Energieunterschied maximiert, betrachten wir zunächst einen eindimensionalen Fall mit Potentialkurven  $V_g(x) = \frac{\omega^2}{2}x^2$  und  $V_e(x) = \frac{\omega^2}{2}(x - x_e)^2$ . Wenn ein einzelner deltaförmigen Puls auf das System im Grundzustand wirkt, entsteht im angeregten Zustand ein Wellenpaket. Dieses kann in der Basis der Eigenzustände  $|n\rangle$  des angeregten Vibrationshamiltonoperators als

$$|\psi_\lambda\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi_\lambda \rangle = \sum_n \frac{\lambda^n e^{-\lambda^2/2}}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (6.28)$$

entwickelt werden, wobei  $\lambda = x_e \sqrt{\frac{\omega}{2}}$  den Huang-Rhys-Faktor darstellt (siehe auch Kapitel 5). Es vollführt im angeregten Zustand eine quasiklassische Bewegung [36], bei der an den Umkehrpunkten bei  $x = 0$  und  $x = 2x_e$  eine rein reelle Wellenfunktion vorliegt.

Nun sei durch einen IR-Puls solch ein „kohärentes“ Wellenpaket im elektronischen Grundzustand mit dem selben Entwicklungskoeffizienten  $\lambda$  erzeugt worden. Dann stellt ein zwei-

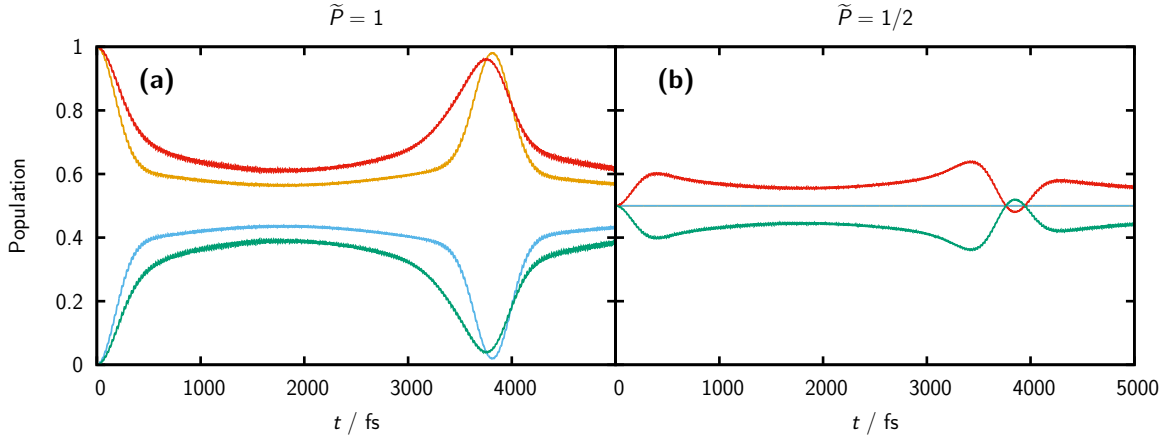


Abbildung 6.15: Zeitlicher Verlauf der diabatischen Populationen für ein verschobenes Anfangswellenpaket entsprechend Gleichung (6.29) ( $\xi = x_e = 2,57 \text{ eV}^{-1/2}$ ). In (a) ist wiederum zu Beginn nur Monomer 1 populiert, in (b) beide Monomere zu gleichen Teilen. Zum Vergleich sind in orange bzw. hellblau die Populationen aus Abbildung 6.11b und 6.11d gezeigt.

ter, deltaförmiger Laserpuls, der genau zu dem Zeitpunkt wirkt, an dem das Wellenpaket seinen Umkehrpunkt  $+x_e$  erreicht, genau den umgekehrten Prozess der beschriebenen Anregung mit einem einzelnen Puls dar. Aus Symmetriegründen<sup>2</sup> ist danach im angeregten elektronischen Zustand nur der Schwingungsgrundzustand besetzt.

Wir betrachten für das Dimer mit zwei Schwingungsmoden den Spezialfall, dass der IR-Puls nur die Bewegung entlang der  $x_2$ -Koordinaten anregt. Entlang der  $x_1$ -Koordinaten bleibt die Wellenfunktion unverändert im Vergleich zum Schwingungsgrundzustand. Wir finden also nach dem zweiten Puls, wenn wir vorübergehend die elektronische Kopplung außer Acht lassen, im Zustand  $|2\rangle$  den Schwingungsgrundzustand und im Zustand  $|1\rangle$  ein Wellenpaket, das sich sowohl entlang der  $x_1$ - als auch der  $x_2$ -Koordinate bewegt. Aufgrund der Kopplung findet allerdings auch im Zustand  $|2\rangle$  eine Schwingungsbewegung statt. Dieser Prozess ist in Abbildung 6.14 schematisch dargestellt.

Wie in den bisherigen Abschnitten wollen wir die Beschreibung des Anregeprozesses an sich nicht näher betrachten und vielmehr die Auswirkungen des Wellenpakets, das durch ihn präpariert wird, auf die Populationsdynamik untersuchen. Dieses hat, abweichend von Gleichung (6.23), die Form

$$\psi_0(\mathbf{x}, \gamma) = e^{-\frac{\omega}{2}(x_1^2 + (x_2 - \xi)^2)} \cdot e^{-\sqrt{\frac{I_a}{2}} \gamma^2}. \quad (6.29)$$

Der Verlauf der Populationen für  $\xi = 0$ , was der bisherigen Situation ohne vorherigen IR-Puls entspricht, und dem gerade beschriebenen  $\xi = x_e$  ist in Abbildung 6.15 gezeigt.

<sup>2</sup>Aus dem selben Grund ist das Emissionsspektrum des Systems ein Spiegelbild seines Absorptionsspektrums, vgl. die Monomerspektren in Kapitel 4.

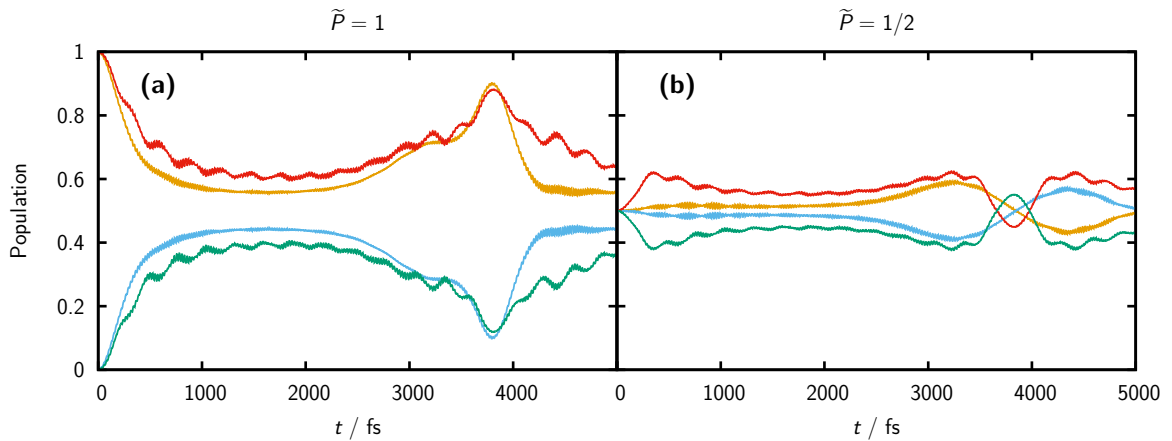


Abbildung 6.16: Wie Abbildung 6.15, hier jedoch mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen  $\omega_1 \neq \omega_2$  der beiden Vibrationsfreiheitsgrade.

Sowohl für  $\tilde{P} = 1$  als auch für  $\tilde{P} = \frac{1}{2}$  ist ein Lokalisierungseffekt zu erkennen, der während der gesamten Umlaufzeit der Torsionsbewegung bestehen bleibt. Der Populationsunterschied  $P_{1,\xi=x_e}(t) - P_{1,\xi=0}(t)$  zwischen der Kurve mit symmetrischer und der mit asymmetrischer Anfangswellenfunktion ist dabei nahezu unabhängig von der Anfangspopulation  $\tilde{P}$ . Der Lokalisierungseffekt ist zwar deutlich weniger ausgeprägt als in den bisher diskutierten Fällen, jedoch deutlich zu erkennen und sowohl langanhaltend als auch groß genug, dass sekundäre Prozesse zu einer Stabilisierung der Asymmetrie führen können. Um gezielt die Bewegung in einer einzelnen Schwingungsmode anzuregen, muss ein ausreichend großer Unterschied der Schwingungsfrequenzen vorhanden sein. Wir untersuchen daher nun ein Dimer, in dem die beiden Monomere unterschiedliche Vibrationsfrequenzen aufweisen: Entlang der  $x_1$ -Koordinate halten wir wie bisher  $\omega_1 = 0,175$  eV fest, entlang der  $x_2$ -Koordinate betrachten wir eine Schwingung mit  $\omega_2 = 0,160$  eV. Die entsprechenden Populationsverläufe sind in Abbildung 6.16 gezeigt. Qualitativ entsprechen sie denen aus Abbildung 6.15 für gleiche Schwingungsfrequenzen. Man erkennt jedoch eine zusätzliche Modulation der Kurven auf einer Zeitskala, die durch den Frequenzunterschied  $\omega_1 - \omega_2$  gegeben ist. Aufgrund der qualitativen Übereinstimmung mit dem Verlauf bei gleichen Schwingungsfrequenzen wird im folgenden Abschnitt nur noch diesen Fall mit einem symmetrischen Hamiltonoperator mit identischen Vibrationsfrequenzen in beiden Moden betrachtet.

### 6.3.2 Populationsdynamik bei konstanter elektronischer Kopplung

Wir betrachten nun den Fall einer konstanten Kopplung  $J(\gamma) \equiv J_0$ . Dieser entspricht, um beim oben verwendeten Beispiel von PBI-Aggregaten zu bleiben, einer Situation, in der das Minimum des Torsionspotentials bei der parallelen, gestapelten Anordnung der Monomere liegt. Eine solche parallele Anordnung lag auch den Untersuchungen in Abschnitt 6.2

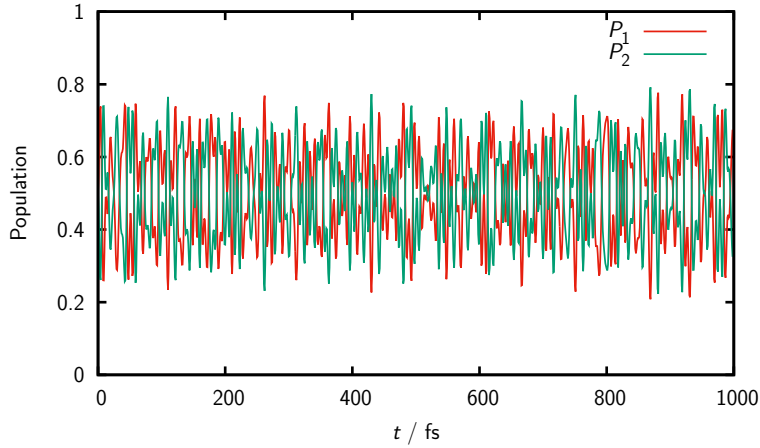


Abbildung 6.17: Populationsverlauf bei gleichem asymmetrischem Anfangszustand wie in Abbildung 6.15b, hier jedoch mit einer entlang der Torsionskoordinate  $\gamma$  konstanten elektronischen Kopplung  $J(\gamma) \equiv J_0 = 0,2$  eV.

zugrunde. Da wir darüber hinaus das Torsionspotential in jedem elektronischen Zustand als identisch betrachten, führt die Kopplung hier, im Gegensatz zur in Abbildung 6.12 gezeigten Situation, zu zwei adiabatischen Potentialen, die sich nur um den konstanten Energiebetrag  $2J_0$  voneinander unterscheiden. So ist der diabatische Torsionsgrundzustand auch jeweils ein Eigenzustand der adiabatischen Torsionshamiltonoperatoren. In diesem Fall ist zunächst keine Selbstlokalisierung zu erkennen, wie Abbildung 6.17 zeigt. Stattdessen findet man einen sehr schnellen Populationsaustausch zwischen den Monomeren. Die Zeitskala dieses Austauschs ist durch die elektronische Kopplung  $J_0$  bestimmt, qualitativ ergibt sich jedoch über einen weiten Bereich von Kopplungsstärken der gleiche Populationsverlauf. Die Anfangswellenfunktion in den Vibrations- und der Torsionskoordinate ist dabei die gleiche wie in Abbildung 6.15b bzw. Gleichung (6.29) mit  $\xi = x_e$ , die Anfangspopulation des Zustands  $|1\rangle$  ist  $\tilde{P} = \frac{1}{2}$ . Für  $\xi = 0$  findet man erwartungsgemäß keinen Netto-Populationstransfer.

Wir reduzieren unser Modell für weitere Untersuchungen zunächst auf die reine Torsionsbewegung, führen aber gleichzeitig eine Verschiebung  $\pm\gamma_e$  des Potentialminimums ein, die vom elektronischen Zustand abhängt. Wir erhalten so die beiden Torsionshamiltonoperatoren

$$H_{1,2}^{\text{tor}}(\gamma) = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + a(\gamma \mp \gamma_e)^2. \quad (6.30)$$

Abbildung 6.18 zeigt die Verläufe der diabatischen Populationen für verschiedene Lagen des Potentialminimums  $\gamma_e$  und verschiedene Werte des Trägheitsmoments  $I$ . Ohne darauf Rücksicht zu nehmen, ob eine solche Anfangswellenfunktion durch ein Anregeschema wie

in Abbildung 6.14 skizziert erzeugt werden kann, nehmen wir an, dass die Torsionswellenfunktion zu Beginn jeweils um  $+\gamma_e$  zentriert ist und beide elektronischen Zustände gleich bevölkert ( $\tilde{P} = \frac{1}{2}$ ) sind.

Hier (Kopplung  $J_0 = 0,0175$  eV) ist zu erkennen, dass bei größerer Masse bzw. Trägheitsmoment der Populationsaustausch zwischen den diabatischen elektronischen Zuständen langsamer verläuft. Das gleiche Verhalten findet man bei einem größeren Abstand der Potentialminima. Der Verlauf der Populationen ist dabei häufig asymmetrisch, bezogen beispielsweise auf einen Zeitpunkt, an dem die diabatischen Populationen gleich sind. Insofern ist eine Lokalisation der Anregungsenergie auf einem der beiden Monomere erkennbar. Alle Kurven zeigen darüber hinaus einen schnell oszillierenden unvollständigen Populationstransfer, der auf Rabi-Oszillationen zurückgeführt werden kann [146, 147].

Den Populationstransfer von einem diabatischen Zustand auf den anderen bewirkt dabei die elektronische Kopplung. Diese wird bei Vorhandensein eines zweiten Freiheitsgrades, etwa einer Vibrations- oder hier der Torsionsbewegung durch die Überlappintegrale der Wellenfunktionen in diesem Freiheitsgrad moduliert. Sowohl die Verschiebung der Potentialminima als auch eine höhere Masse, die in einem schmalen Wellenpaket resultiert, verringern hier das Überlappintegral der Torsions-Eigenfunktionen innerhalb der elektronischen Zustände mit jeweils gleicher oder ähnlicher Quantenzahl. Dies ist auch in der Definition des Huang-Rhys-Faktors erkennbar, der bei Berücksichtigung der Masse bzw. des Trägheitsmoments für die hier betrachtete Torsionsbewegung die Form  $\lambda = 2\gamma_e \left(\frac{Ia}{2}\right)^{1/4}$  annimmt. Die Erhöhung des Huang-Rhys-Faktors kann auch dazu führen (siehe Abb. 6.18d bei einem Trägheitsmoment von  $I = 4,167 \cdot 10^7$  a.u.), dass der langsame Populationsaustausch, der in Abb. 6.18e bei  $I = 4,167 \cdot 10^6$  a.u. noch sichtbar ist, unterbunden wird. Die durch die schnelle Oszillation zu Beginn hergestellte Ungleichverteilung bleibt dann im Mittel bestehen. Bei größeren Kopplungsstärken findet man qualitativ das gleiche Verhalten wie in Abbildung 6.18. Dabei verläuft jedoch der „langsame“ Populationsaustausch schneller und es ist ein höheres Trägheitsmoment oder eine größere Verschiebung der Potentiale nötig um einen deutlichen Lokalisationseffekt zu beobachten. Insofern scheint die Lokalisierung der Anregungsenergie aufgrund einer asymmetrischen Anfangswellenfunktion nur im Grenzfall schwacher Kopplung möglich.

Wir gehen nun zum dreidimensionalen Modell – eine Torsions- und zwei Vibrationskoordinaten – zurück, das in der Rechnung zu Abbildung 6.17 benutzt wurde. Bei einer elektronischen Kopplung von  $J_0 = 0,2$  eV und einem Huang-Rhys-Faktor in der Vibration von  $\lambda \approx 0,76$  finden wir dort eine Situation, die mit einem Simpson-Peterson-Parameter von etwa 3,0 weit entfernt vom Bereich schwacher Kopplung ist. Ein höherer Huang-Rhys-Faktor in der Vibrationsbewegung sollte also nun dazu führen, dass ein Lokalisationseffekt sichtbar wird. Dies ist tatsächlich der Fall, wie anhand der Populationsverläufe in Abbildung 6.19a zu erkennen ist. Hier beträgt der Unterschied der Gleichgewichtsabstände  $x_e = 18,57$  eV<sup>-1/2</sup>, was einem Huang-Rhys-Faktor von  $\lambda = 5,49$  und einem SP-Parameter von 0,41 entspricht. Allein der Simpson-Peterson-Parameter gibt jedoch nicht direkt Aufschluss über die Lokalisierungstendenz, wie Abbildung 6.19b zeigt. Hier ist, trotz einer Kopplungs-

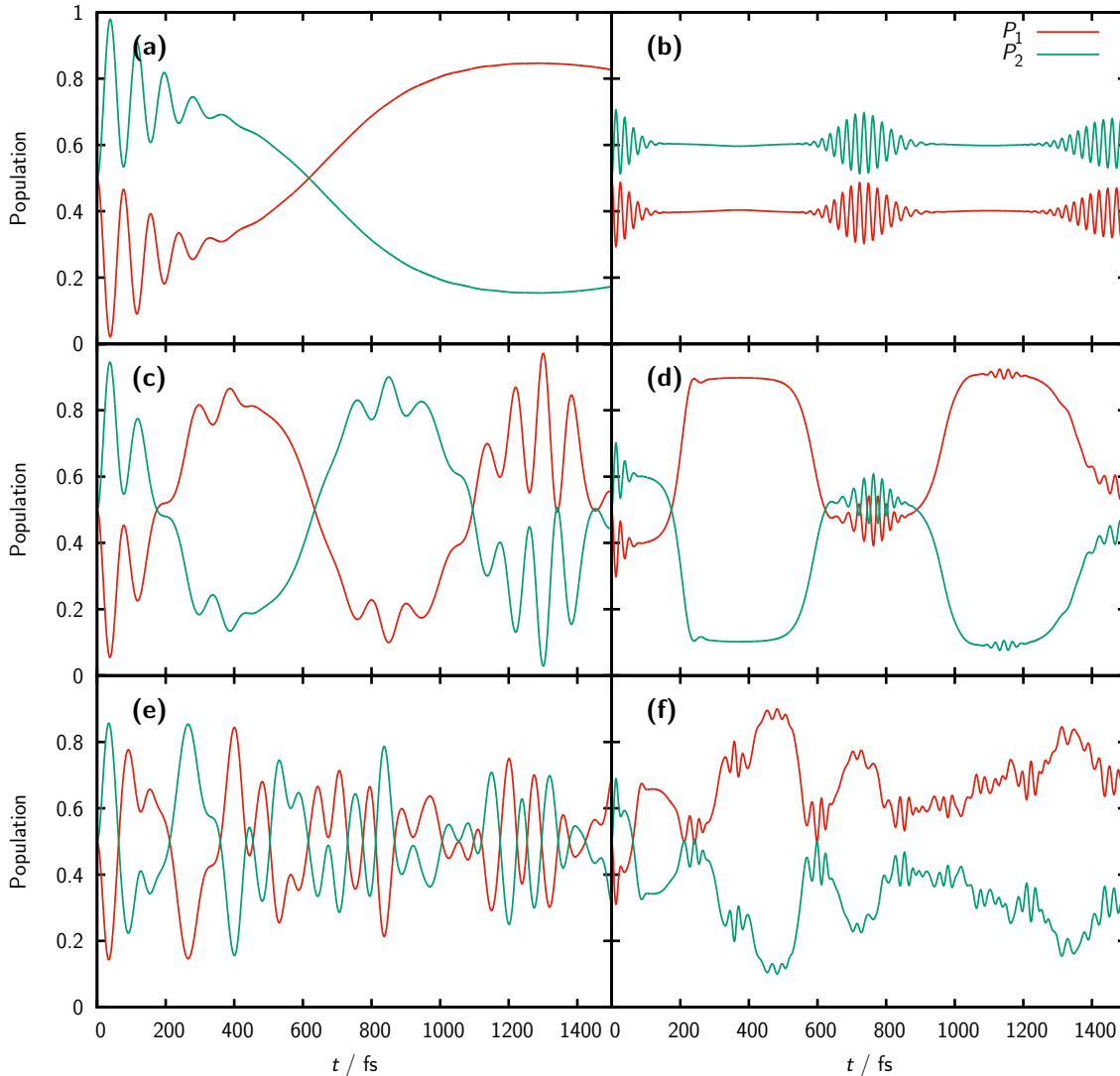


Abbildung 6.18: Verlauf der diabatischen Populationen bei einer konstanten elektronischen Kopplungsstärke. Das Wellenpaket startet dabei zentriert um das Minimum des Potentials im Zustand  $|1\rangle$  bei  $+\gamma_e$ , beide elektronische Zustände sind gleich populiert. In der linken Spalte ist  $\gamma_e = 0,1$  rad und in der rechten Spalte  $\gamma_e = 0,2$  rad. Das Trägheitsmoment der Torsionsbewegung ist in (a) und (b)  $I = 4,167 \cdot 10^{-7}$  a.u., in (c) und (d)  $I = 4,167 \cdot 10^{-6}$  a.u. und in (e) und (f)  $I = 4,167 \cdot 10^{-5}$  a.u. Die Stärke der elektronischen Kopplung beträgt jeweils  $J_0 = 0,0175$  eV.

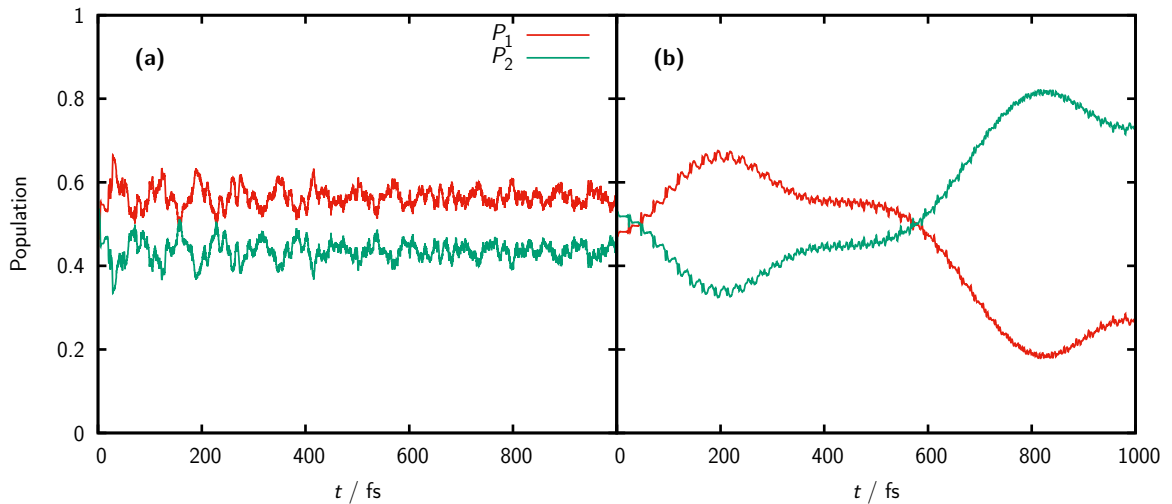


Abbildung 6.19: Populationsverläufe wie in Abbildung 6.17, jedoch durch gezielte Wahl von elektronischer Kopplung und Huang-Rhys-Faktor näher am Grenzfall schwacher Kopplung. In (a) ist wie bisher  $J_0 = 0,2$  eV, jedoch bei  $x_e = 18,57$  eV $^{-1/2}$ . In (b) ist  $J_0 = 0,02$  eV und  $x_e = 8,57$  eV $^{-1/2}$ .

stärke von nur  $J_0 = 0,02$  eV eine Verschiebung von  $x_e = 8,57$  eV $^{-1/2}$  ( $\lambda = 2,535$  bzw. SP = 0,09) notwendig um einen ähnlichen Effekt zu erzielen wie in Abb. 6.19a.

Wir wollen dies nun nutzen, um in größeren vibronischen Aggregaten durch eine gezielte Präparation der Anfangswellenfunktion die Populationstransfereigenschaften zu beeinflussen. Wir gehen dazu zurück zum Nonamermodell aus Abschnitt 6.1, jedoch ohne die externe Störung  $W(t)$ . Stattdessen nehmen wir für die Schwingung – das Modell enthält keinen Torsionsfreiheitsgrad – eine Anfangswellenfunktion der Form

$$\psi_0(\mathbf{x}) = \exp \left[ -\frac{\omega}{2}(x_1 - \xi)^2 + \sum_{m=2}^9 x_m^2 \right] \quad (6.31)$$

an. Zu Beginn ist dabei nur der elektronische Zustand  $|1\rangle$  bevölkert, die gesamte Anregungsenergie also auf Monomer Nummer 1 lokalisiert. Dabei unterscheiden wir wiederum die beiden Fälle  $\xi = 0$  und  $\xi = x_e$ : Im ersten Fall ist der Ortserwartungswert des Schwingungswellenpakets zu Beginn auf der Potentialfläche des Zustands  $|1\rangle$  ausgelenkt (entspricht einer direkten UV/Vis-Anregung ohne vorhergehenden IR-Puls), im zweiten startet es am Potentialminimum des angeregten Zustands.

Die entsprechenden diabatischen Populationen sind in Abbildung 6.20 für ein lineares Nonamer dargestellt, die Stärke der elektronischen Kopplung beträgt  $J_0 = 0,0175$  eV. Dabei wurde die die Verschiebung des angeregten Zustands auf  $x_e = 5,95$  eV $^{-1/2}$  erhöht. Dies entspricht einem Huang-Rhys-Faktor  $\lambda = 1,76$  und damit einem SP-Parameter von 0,11.



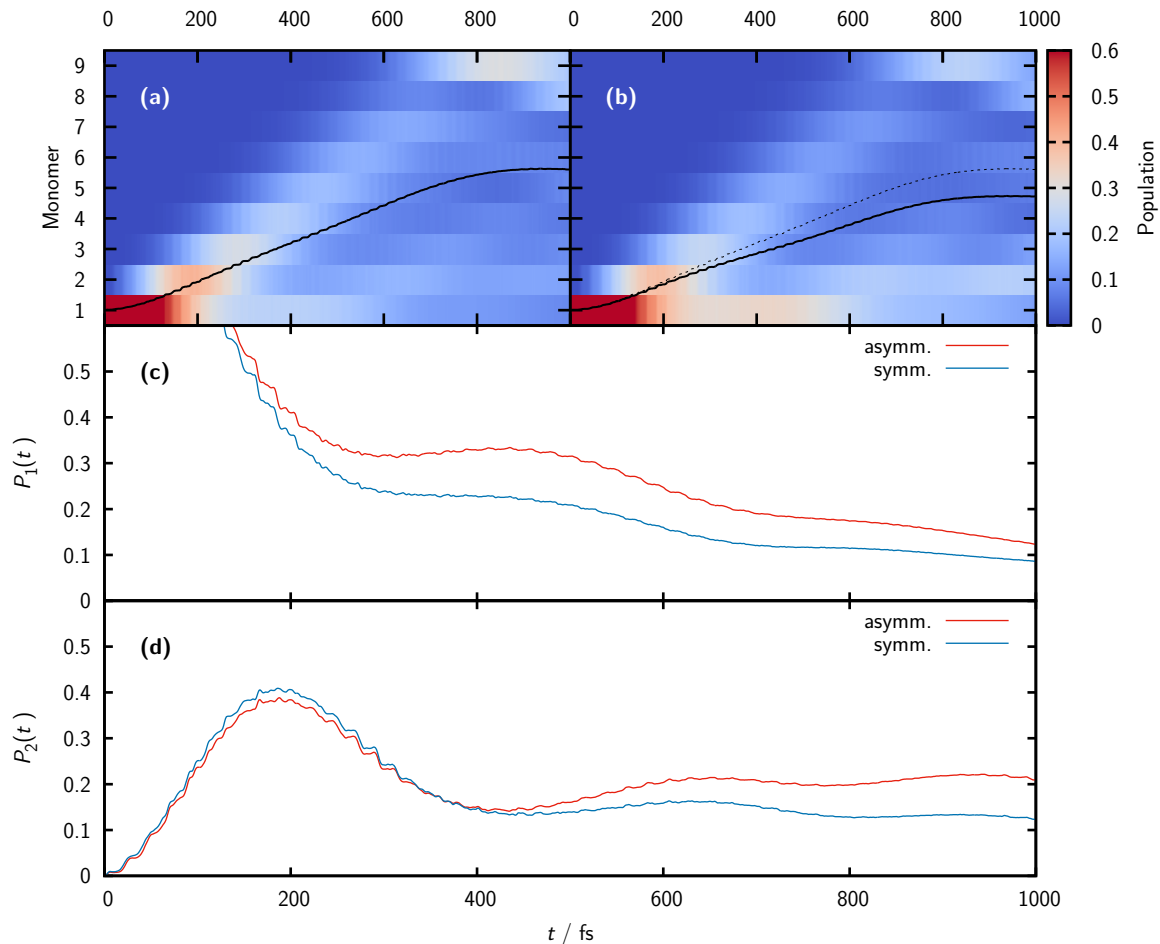


Abbildung 6.20: Transport von Anregungsenergie entlang einer Kette aus neun Monomereinheiten. In Feld (a) ist die anfängliche Schwingungswellenfunktion relativ zum Potentialminimum im Monomer 1 ausgelenkt ( $\xi = 0$ ). Die schwarze Linie markiert den Schwerpunkt der Populationsverteilung. In Feld (b) beginnt die Schwingungswellenfunktion bei  $\xi = x_e$  im Potentialminimum des Zustands  $|1\rangle$ . Zum Vergleich ist der Erwartungswert aus (a) hier noch einmal gestrichelt dargestellt. Feld (c) vergleicht den Verlauf der Population  $P_1(t)$  auf Monomer 1 im asymmetrischen ( $\xi = x_e$ ) und symmetrischen ( $\xi = 0$ ) Fall, Feld (d) den Verlauf der Population  $P_2(t)$  auf Monomer 2. Der Erkennbarkeit halber wurden dabei alle Populationsachsen bei einem Wert von 0,6 abgeschnitten.

Die Anregungsenergie wird dabei zu einem Teil von Monomer zu Monomer die Kette entlang transportiert, und am Kettenende bei Monomer Nummer 9 reflektiert. Ein anderer Teil wird von später erreichten Monomeren wieder auf die vorherigen übertragen und verteilt sich so auf dem Aggregat. Die bevorzugte Richtung des Transports hängt dabei von Phasenunterschieden der Schwingungswellenpakete auf benachbarten Monomeren ab [148]. Der Schwerpunkt oder „Orts“-Erwartungswert der Populationsverteilung bewegt sich so ebenfalls entlang der Kette, erreicht mit seinem Umkehrpunkt jedoch nur etwa die Mitte des Aggregats. Bei der Anfangswellenfunktion, die um das Potentialminimum in  $|1\rangle$  zentriert ist, liegt dieser Umkehrpunkt etwa eine Monomereinheit näher am Ausgangspunkt als beim der anfänglich ausgelenkten Schwingungswellenpaket. Insbesondere die hervorgehobenen Populationsverläufe  $P_1(t)$  und  $P_2(t)$  der Zustände  $|1\rangle$  bzw.  $|2\rangle$  zeigen, dass im „asymmetrischen“ Fall  $\xi = x_e$  die Population auf den Monomeren 1 und auch 2 weniger stark abnimmt als im symmetrischen Fall. Der anfängliche Zustand, dass die Population vollständig auf Monomer Nummer 1 lokalisiert ist, bleibt damit zu einem größeren Anteil erhalten. Dementsprechend ist der Anteil der Anregungsenergie, der die Kette entlang transportiert wird und nach einiger Zeit auf den Monomer Nummer 9 zu finden ist, geringer, wenn durch den vorhergehenden IR-Puls die Anfangswellenfunktion um das Potentialminimum eines angeregten Zustands (hier  $|1\rangle$ ) anstelle des Grundzustands zentriert ist.

Ein kleinerer Huang-Rhys-Faktor beschleunigt im Vergleich den Transport auf die benachbarten Monomere. So ist kaum noch ein Unterschied der Populationsverläufe zu erkennen, wenn die Verschiebung des Potentialminimums wie in Abschnitt 6.1 nur  $x_e = 2,57 \text{ eV}^{-1/2}$  beträgt, entsprechend einem Huang-Rhys-Faktor von  $\lambda = 0,76$ . Dies unterstreicht, dass das Beeinflussen der Populationsdynamik vor allem dann möglich ist, wenn der Simpson-Peterson-Parameter durch einen großen Huang-Rhys-Faktor im Bereich schwacher Kopplung liegt.

### 6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Studie der Populationsdynamik in molekularen Aggregaten durchgeführt, in denen die Symmetrie durch verschiedene Einflüsse gebrochen oder reduziert wird. Dies kann durch äußere Einflüsse, wie etwa dem Stoß mit einem Lösemittelmolekül, erfolgen, aber auch durch eine speziell präparierte Wellenfunktion.

Zunächst wurde am Beispiel von Aggregaten aus neun Monomereinheiten gezeigt, dass die Population in den angeregten Zuständen und damit die Anregungsenergie in kurzer Zeit zu einem großen Anteil auf gewissen Monomeren des Aggregats lokalisiert, nachdem dieses einer externen Störung ausgesetzt wird. Wenn die Störung zu einer Energieanhebung des angeregten Zustands bestimmter Monomere führt, sind gerade diese Monomere wesentlich stärker populiert als die übrigen, solange die Störung anhält. Dies gilt jedoch nur bei Störstärken, die klein im Vergleich zum Abstand der Schwingungseigenzustände der Monomere sind. Wenn der Betrag der Energieverschiebung mit der Schwingungsfre-

quenz zusammenfällt, wird die Population hingegen resonant auf die benachbarten Monomereinheiten übertragen. In Systemen ohne Schwingungsfreiheitsgrade tritt dieser Effekt nicht auf. Dies unterstreicht die Bedeutung zusätzlicher und durch eine entsprechende Kopplung zugänglicher Moden bei der intuitiv nachvollziehbaren Beobachtung, dass eine Energieanhebung eines Teilsystems zu einer niedrigeren Population in diesem Teil führt. Der Lokalisationseffekt ist weiterhin zustandsabhängig. Am Beispiel des Dimers wurde dazu die Populationsdynamik bei gleicher Störung aber unterschiedlichen Anfangswellenfunktionen untersucht, bei denen durch einen energetisch schmalen Laserpuls gezielt ein Eigenzustand des Systems angeregt wurde. Hier stellt sich das Überlappintegral der Schwingungskomponenten in den verschiedenen elektronischen Zuständen als wichtiger Einfluss heraus: Es bestimmt nicht nur den Grad der Lokalisation, also den Populationsunterschied zwischen gestörtem und nicht-gestörtem Monomer, sondern durch sein Vorzeichen auch, welches Monomer während der Störung stärker populiert ist. Dieses unterschiedliche Lokalisierungsverhalten bei verschiedenen Eigenzuständen des Systems vor Einsetzen der Störung findet man auch in größeren Aggregaten, in denen die Zustandsdichte um ein Vielfaches höher ist.

Auch ohne die externe Störung kann es zu einem Lokalisationseffekt kommen. Die dazu notwendige Reduzierung der Symmetrie, die in den oben beschriebenen Fällen durch die äußere Störung verursacht wurde, muss hier im Zustand des Systems liegen. Beispielsweise lässt sich durch einen infraroten Laserpuls, der eine Schwingungsanregung erzeugt, und eine darauf folgende elektronische Anregung eine Wellenfunktion generieren, deren Symmetrieachsen nicht mit denen der Potentialflächen zusammenfallen. Diese Asymmetrie führt dann zu unterschiedlichen Bewegungen des Wellenpakets auch in den eigentlich symmetrischen diabatischen elektronischen Zuständen. Das Zusammenspiel dieser unterschiedlichen Bewegungen mit der elektronischen Kopplung kann eine Situation hervorrufen, in denen ein Monomer dauerhaft stärker populiert ist als ein anderes, obwohl zu Beginn der Betrachtung die Population und auch die Schwingungswellenfunktion in beiden Zuständen gleich ist.

Eine wesentliche Voraussetzung für diesen Selbstlokalisierungseffekt ist eine starke Kopplung zwischen elektronischen und Schwingungsfreiheitsgraden, die durch den Huang-Rhys-Faktor gekennzeichnet ist, bei einer im Vergleich dazu schwachen elektronischen Kopplung. So konnte in den numerischen Rechnungen zu Dimersystemen der Effekt erst in einem Parameterbereich beobachtet werden, der für organischen Farbstoffmolekülen bisher nicht belegt ist. Nichtsdestotrotz bieten die Rechnungen einen Einblick in die Dynamik bei einer asymmetrischen Anfangswellenfunktion und liefern einen Ansatz, die Populationstransfereigenschaften von molekularen Aggregaten mittels einer gezielten Infrarot-Anregung zu beeinflussen.



## 7 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit den spektralen Signaturen molekularer Aggregate sowie mit ihrer Wellenpakets- und Populationsdynamik in angeregten Zuständen unter dem Einfluss externer Störungen und photoinduzierter Asymmetrie. Hierzu werden quantendynamische numerische Berechnungen mit der *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*-Methode durchgeführt, um die angesprochenen Prozesse zu charakterisieren. Durch die Konzentration auf Modellrechnungen sind die qualitativen Ergebnisse dieser Arbeit auf viele Systeme übertragbar.

Zunächst widmet sich die Arbeit den linearen UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von Aggregaten. Hier zeigt sich, dass die Anzahl der Größen, die ein Absorptionsspektrum bestimmen – etwa die Anzahl der Chromophore, ihre geometrischen Anordnung und die elektronische Kopplung zwischen ihnen – zu groß ist, um ihre numerischen Werte eindeutig aus den Spektren bestimmen zu können. Insbesondere können sich die Auswirkungen der Aggregatgröße und der Kopplungsstärke gegenseitig so beeinflussen, dass die Form der Absorptionsbande bei sehr unterschiedlichen Systemen nahezu identisch ist. Daraus ergeben sich Schwierigkeiten bei der Interpretation experimenteller Spektren, insbesondere von selbst-aggregierten Oligomeren, deren Größe unbekannt ist. Es ist daher notwendig, entweder die elektronische Kopplung oder die Anzahl der Monomere in einem Aggregat durch andere experimentelle Methoden unabhängig zu bestimmen. Ist die Aggregatgröße jedoch bekannt, können die Absorptionsspektren sehr wohl zur Bestimmung anderer Eigenschaften des Systems herangezogen werden.

Die Spektren werden durch verschiedene inter- und intramolekulare Größen bestimmt. Die Monomerspektren zeigen im Allgemeinen eine Schwingungsprogression, zu der eine effektive Vibrationsfrequenz und die Kopplung – beschrieben durch den Huang-Rhys-Faktor – des elektronischen Übergangs an die Schwingungsmoden im Molekül beiträgt. Beim Übergang zu molekularen Oligomeren kommen zu diesen intra- die oben genannten intermolekularen Parameter hinzu. Der wechselseitige Einfluss dieser Größen auf die Absorptionsspektren wird in dieser Arbeit eingehend untersucht. Dazu werden sowohl analytische als auch numerische Rechnungen durchgeführt. Sie zeigen, dass die Spektren in verschiedene Absorptionsbänder zerlegt werden können, die den elektronischen Eigenzuständen des gekoppelten Systems zuzuordnen sind. Ihre spektrale Intensität wird durch die Anordnung der Monomere, vor allem ihrer Übergangsdipolmomente, bestimmt. Die hier eingehenden Geometriefaktoren entsprechen für eine rein elektronische Betrachtung den bekannten Dipol-Auswahlregeln. So ist bei parallelen Übergangsdipolmomenten (H-Aggregat) besonders das energetisch höchste Band zu sehen, bei antiparalleler Anordnung

(J-Aggregat) das energetisch niedrigste. Für vibronische Systeme zeigen die Bänder selbst eine Vibrationsstruktur. Die relative Intensität der auftretenden Peaks wird jedoch nicht nur von intramolekularen Größen wie dem Huang-Rhys-Faktor bestimmt, sondern auch durch die elektronische Kopplung und die Aggregatgröße.

Ein Beispiel für Systeme mit bekannter Größe stellen kovalent gebundene zyklische Aggregate aus drei und vier *cis*-Indolenin-Squarain-Molekülen dar. An Modellen für die Aggregate sowie für isolierte Monomere wurden durch Anpassen der theoretischen Absorptionsspektren an experimentelle Daten zunächst der Huang-Rhys-Faktor und die Stärke der elektronischen Kopplung bestimmt. Um die berechneten Emissionsspektren ebenfalls mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung zu bringen, waren zwei Erweiterungen des Modells notwendig. Das Emissionsspektrum des Monomers zeigt einen Stokes-Shift im Vergleich zum Maximum des Absorptionsspektrums, der energetisch nicht mit der Schwingungsprogression, die in beiden Spektren zu sehen ist, in Einklang gebracht werden kann. Dies deutet darauf hin, dass das Modell um mindestens eine weitere Schwingungs-mode erweitert werden muss. Jeder Vibrationspeak der im gemessenen Spektrum sichtbaren Schwingungsprogression beinhaltet selbst eine Progression einer niederfrequenten Mode. Durch Umgebungseinflüsse sind die Spektren verbreitert, so dass die weitere Schwingungsprogression in den Daten nicht sichtbar ist. Sie äußert sich allerdings in der Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima. In den Emissionsspektren der Tri- und Tetramere wird ein weiterer Effekt sichtbar: Während ihre Absorptionsspektren für eine symmetrische Anordnung der Übergangsdipolmomente sprechen, können die relativen Intensitäten verschiedener Vibrationslinien in den Emissionsspektren nur durch eine asymmetrische Konfiguration erklärt werden. Diese Aufhebung der Symmetrie bricht die Auswahlregeln und führt damit zu einer nichtverschwindenden Intensität eines Übergangs, der ansonsten dipolverboten ist. Die Beobachtungen deuten auf eine Verzerrungsbewegung der Aggregate nach der Absorption eines Photons hin. Deren genaue Charakterisierung erfordert jedoch umfassende quantenchemische Berechnungen und wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Das zweite Hauptthema der Arbeit ist die Populationsdynamik in angeregten Zuständen molekularer Aggregate. Dazu werden numerische Rechnungen an Dimeren, Pentameren und Nonameren durchgeführt. Eine Asymmetrie, sei es im System selbst oder am Wellenpaket, das durch die Anregung entsteht, kann dazu führen, dass ein einzelnes Monomer dauerhaft bevorzugt populierte ist.

Wenn das Aggregat beispielsweise mit einem Lösemittelmolekül stößt, und so die Energie des angeregten Zustands bestimmter Monomere für eine gewisse Zeit erhöht ist, kommt es zu einer Lokalisation der Population in diesem energetisch höheren Zustand. In einem System mit weiteren internen Freiheitsgraden wird die Population auf benachbarte Monomere übertragen, wenn der Betrag der Energieverschiebung des gestörten Zustands mit dem Abstand der Schwingungsniveaus zusammenfällt. Im Dimer findet man dann einen oszillierenden Verlauf mit nahezu vollständigem Populationsaustausch zwischen den beiden Monomeren. In größeren Aggregaten sind weitere Moleküle vorhanden, auf die die

---

Population übertragen werden kann. Das Monomer, dessen Energie angehoben wurde, bleibt dann deutlich schwächer populiert, solange die Störung anhält. Der anfängliche Lokalisierungseffekt ist darüber hinaus zustandsspezifisch: Er wird durch die Überlappintegrale der Schwingungskomponenten der Wellenfunktion in den diabatischen angeregten elektronischen Zuständen bestimmt. Durch die Präparation bestimmter vibronischer Eigenzustände der gekoppelten Systeme kann selektiv erreicht werden, dass die Population eines gestörten Monomers steigt oder fällt. Die beschriebenen Effekte stimmen dabei für jede Aggregatgröße qualitativ überein.

Durch die Kombination von zwei Laserpulsen kann auch ein Wellenpaket in den angeregten Zuständen erzeugt werden, dessen Symmetrieachsen nicht mit denen der Potentialflächen des Systems zusammenfallen: Ein infraroter Puls erzeugt ein Wellenpaket im Grundzustand, ein darauf folgender ultrakurzer UV-Puls regt das System elektronisch an, wobei das Schwingungswellenpaket nicht verändert wird. Dadurch, dass hier die Asymmetrie schon im Wellenpaket vorliegt, kann es auch ohne äußere Störung zu einer Lokalisation der Population auf einem Monomer kommen. Dies wird an einem Dimer mit einem zusätzlichen Torsionsfreiheitsgrad und unterschiedlichen Verläufen der elektronischen Kopplung entlang dieser Koordinate untersucht. Der Selbstlokalisierungseffekt ist dann zu beobachten, wenn eine große Kopplung zwischen elektronischer Anregung und Wellenpaketsbewegung, also ein großer Huang-Rhys-Faktor, und gleichzeitig eine im Vergleich dazu schwache elektronische Kopplung vorliegt. Dies führt im Verlauf der Bewegung zu einem kleinen Überlappintegral zwischen den Wellenpaketen in den verschiedenen elektronischen Zuständen, was den Populationsaustausch minimiert. Auch dieser Effekt lässt sich auf größere Aggregate übertragen: In einem linear gekoppelten Nonamer kann der Populationstransport entlang der Kette beeinflusst werden, indem der Mittelpunkt des anfänglichen Wellenpakets – entsprechend dem Einfluss des IR-Pulses – relativ zu den Potentialminima in den angeregten Zuständen verschoben wird.

Zusammenfassend ergeben die vorliegenden quantendynamischen Untersuchungen mit dem Fokus auf dynamische Unordnung Hinweise für das experimentell beobachtete Verhalten, dass durch Absorption eines Photons generierte Exzitonen in molekularen Aggregaten nach kurzer Zeit auf wenige Monomereinheiten räumlich begrenzt sind. Sie zeigen auch einen Weg auf, die Transporteigenschaften der Aggregate durch kombinierte IR-/UV-Anregungsschemata zu beeinflussen. Die Analyse der linearen Spektren von Molekülaggregaten liefert wichtige Anhaltspunkte, um zu beurteilen, inwiefern experimentelle spektroskopische Daten Rückschlüsse insbesondere auf die Kopplung zwischen den Monomeren zulassen, und ob gegebenenfalls die Notwendigkeit komplementärer Untersuchungsmethoden besteht.





## 8 Summary

The present work studies the spectral signatures of molecular aggregates as well as their excited-state wave-packet and population dynamics under the influence of external perturbations and photo-induced asymmetry. Quantum dynamical numerical calculations employing the *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree* method are performed in order to characterize the aforementioned processes. Concentrating on model calculations, the results of this work can qualitatively be transferred to a variety of different systems.

First, linear UV/Vis- absorption and emission spectra of aggregates are investigated. It becomes apparent that the number of quantities which determine an absorption spectrum – such as the number of chromophores, their geometrical arrangement and the electronic coupling between them – is too large to uniquely determine their numerical values from the spectra. Especially, the effects of the aggregate size and the coupling strength can influence each other in a way such that nearly identical spectra are obtained for vastly different systems. This leads to difficulties in the interpretation of experimental spectra, in particular when investigating self-assembled oligomers whose size is unknown. It is thus necessary to determine either the number of monomers within the aggregate or their electronic coupling independently via other experimental techniques. If the aggregate size is, however, known, absorption spectra provide a valuable tool for determining other properties of the system under investigation.

The spectra are determined by a variety of inter- and intramolecular quantities. The monomer spectra show, in general, a vibrational progression to which an effective vibrational frequency and the coupling – characterized by the Huang-Rhys factor – of the electronic excitation and vibrational motion contribute. In addition to these intramolecular quantities, the abovementioned intermolecular parameters come into play when one turns to molecular oligomers. The interdependent influence of these quantities on the absorption spectra is examined in detail in the present work. To this end, analytical and numerical calculations are performed. They show that the spectra can be decomposed into different absorption bands which represent the electronic eigenstates of the coupled system. The spectral intensity of the bands is given by the geometrical arrangement of the monomers or, more specifically, their transition dipole moments. The geometry factors which enter here, correspond to the dipole selection rules of a purely electronic treatment of the system. Therefore, the high-energy band is most clearly visible if the dipole moments are arranged in a parallel fashion (H-aggregate), whereas an anti-parallel arrangement leads to a strongly allowed low-energy band. In vibronic systems, these bands show a vibrational sub-structure. The relative intensity of the visible peaks within one band is, however, not

only determined by intramolecular quantities such as the Huang-Rhys factor, but electronic coupling and aggregate size manifest themselves as well.

One example for systems of known size are covalently linked cyclic aggregates comprised of three or four *cis*-Indolenine Squaraine dye molecules. In model calculations on these aggregates, as well as of isolated monomers, numerical values for the Huang-Rhys factor and the electronic coupling strength are determined by fitting the theoretical absorption spectra to experimental data. Two extensions of the model are necessary in order to arrive at emission spectra in agreement with the experiment. First, the monomer emission spectrum shows a Stokes shift compared to the absorption maximum which is, in terms of energy, not in accordance with the vibrational progression observed in both spectra. This indicates that at least one additional vibrational mode has to be incorporated in the model. Each vibrational peak of the progression found in the measured spectrum is then comprised of another progression of a low-frequency mode. Interaction with the environment leads to broadening of the spectra so that the additional vibrational progression remains unresolved. It results, however, in the non-coincidence of the absorption and emission maxima. Another effect can be found in the emission spectra of the trimers and tetramers: While the shape of the absorption spectra indicates a symmetric arrangement of the transition dipole moments, the relative intensities of different vibrational lines in the emission spectra can only be explained by an asymmetric configuration. This reduction of symmetry breaks the selection rules and thus leads to a non-vanishing intensity of an otherwise dipole-forbidden transition. The observations suggest a deformational motion of the aggregates following the absorption of a photon. Characterizing this motion in a detailed fashion requires extensive quantum chemical calculations and is therefore not being performed in the present work.

The second main topic of the thesis is the excited-state population dynamics of molecular aggregates. Here, numerical calculations for dimer, pentamer and nonamer systems are performed. It is shown that any asymmetry, originating from the system itself or from the photo-excited wave-packet, leads to a quasi-permanent enhancement of the population of a single monomer unit.

When the aggregate, for example, collides with a solvent molecule leading to an energy increase of the excited states of certain monomers, the excited-state population is, after a very short time, localized in the state with higher energy. In a system that features additional internal degrees of freedom, the population is transferred to neighboring monomers if the energy shift of the perturbed state is in resonance with the spacing of the vibrational levels. The dimer then exhibits an oscillating behaviour with near-complete exchange of population between the two monomers. Larger aggregates offer further monomers to which the population can be transferred. The perturbed monomer thus remains significantly less populated as long as the perturbation is active. In addition, the initial localization effect is state-specific as it is determined by the overlap integral of the vibrational wave-function components in the diabatic electronic states. The population of the perturbed monomer can selectively be steered to increase or decrease via the preparation of a specific vibronic

---

eigenstate of the coupled system. The effects are found to qualitatively agree for arbitrarily sized aggregates.

By combining two laser pulses, it is possible to generate an excited-state wave-packet whose axes of symmetry do not coincide with those of the potential energy surfaces of the system: First, an infra-red pulse generates a vibrational wave-packet in the electronic ground state and a subsequent ultra-short UV pulse leads to an electronic excitation without deforming the wave-packet (vertical transition). Since, here, the asymmetry is already contained in the wave-packet, localization of the population on a single monomer is possible even without an external perturbation. This is studied in detail for a dimer system with an additional torsional degree of freedom and different characteristics of the electronic coupling along this coordinate. A self-localization effect can be observed if a large coupling between electronic and nuclear degrees of freedom, i. e. a large Huang-Rhys factor, is present while, at the same time, the electronic coupling is weak compared to the former. This leads to a small overlap integral of the wave-packets in the different electronic states along the course of the wave-packet motion and thus minimizes the population exchange between the states. This effect can be found in larger aggregates as well: The population transport along the chain of a linearly coupled nonamer can be significantly influenced as the center of the initial wave-packet – corresponding to the effect of the IR pulse – is displaced with respect to the minima of the excited-state potential energy surfaces.

The present quantum dynamical study focussing on dynamic disorder yields insight on the experimental observation that excitons generated via photo-absorption in molecular aggregates tend to localize on only a few monomer units on a very short time scale. It also demonstrates a way to manipulate the transport properties of molecular aggregates using combined IR/UV excitation patterns. The analysis of the linear spectra of molecular aggregates provides helpful guidelines on the question whether quantities such as the electronic coupling between the monomers can be determined from experimental spectroscopical data or complementary methods of investigation turn out to be necessary.



# A Herleitung der MCTDH-Bewegungsgleichungen

Die folgende Darstellung lehnt sich an die Herleitung der Time-Dependent-Hartree- und MCTDH-Bewegungsgleichungen an, die in [29] dargestellt wird. Sie ist jedoch an einigen Stellen ausführlicher.

Der MCTDH-Wellenfunktionsansatz ist

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1, \dots, j_f}(t) \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^k(q_k, t). \quad (\text{A.1})$$

Mit dem zusammengesetzten Index  $J$  und dem Hartree-Produkt aus den einzelnen Single-Particle Functions lässt sich dieser als

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_J A_J(t) \Phi_J(\mathbf{q}, t) \quad (\text{A.2})$$

schreiben. Eine andere mögliche Schreibweise ist

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_j \varphi_j^k \psi_j^{(k)}, \quad (\text{A.3})$$

wobei

$$\psi_j^{(k)} := \sum_{j_1, \dots, j_f}^{(k)} A_{J_j^k} \prod_{k' \neq k} \varphi_{j_{k'}}^{k'}(q_{k'}, t) \quad (\text{A.4})$$

die Definition der Single-Hole Function darstellt.

Die Bewegungsgleichungen werden nun aus dem Dirac-Frenkel-Variationsprinzip

$$\langle \delta\Psi | i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle = i\langle \delta\Psi | \dot{\Psi} \rangle - \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{A.5})$$

gewonnen, wobei für die Zeitableitung der Wellenfunktion

$$\dot{\Psi} = \sum_J \dot{A}_J \Phi_J + \sum_k \sum_j \dot{\varphi}_j^k \psi_j^{(k)} \quad (\text{A.6})$$

gilt. Für die Variation der Wellenfunktion bezüglich der A-Koeffizienten und der SPFs gilt

$$\frac{\delta\Psi}{\delta A_J} = \Phi_J \quad \text{bzw.} \quad \frac{\delta\Psi}{\delta\varphi_j^k} = \psi_j^{(k)}. \quad (\text{A.7})$$

Durch Variation der Wellenfunktion bezüglich des A-Vektors erhält man

$$i\langle\Phi_J|\dot{\Psi}\rangle - \langle\Phi_J|\hat{H}|\Psi\rangle = 0. \quad (\text{A.8})$$

Bringt man den Term mit dem Hamiltonian auf die andere Seite und setzt die Zeitableitung der Wellenfunktion (A.6) ein,

$$i\sum_L \underbrace{\langle\Phi_J|\Phi_L\rangle}_{=\delta_{JL}} \dot{A}_L + i\sum_k \sum_l \langle\Phi_J|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle = \langle\Phi_J|\hat{H}|\Psi\rangle, \quad (\text{A.9})$$

$$i\dot{A}_J + i\sum_k \sum_l \langle\Phi_J|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle = \langle\Phi_J|\hat{H}|\Psi\rangle, \quad (\text{A.10})$$

erhält man einen Ausdruck für die zeitliche Ableitung von  $A_J$ , der allerdings noch eine weitere Zeitableitung – die der Single-Particle Functions – enthält. Für diesen Summanden gilt

$$\begin{aligned} i\langle\Phi_J|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle &= i\prod_{n=1}^f \langle\varphi_{j_n}^n|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle \\ &= i\langle\varphi_{j_k}^k|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle \cdot \prod_{n\neq k} \langle\varphi_{j_n}^n|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle \\ &= g_{j_k l}^k \psi_l^{(k)} \cdot \prod_{n\neq k} \langle\varphi_{j_n}^n|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Hier treten die Matrixelemente des Constraint-Operators auf. Wählt man  $\mathbf{g}^k \equiv 0$ , ist

$$i\langle\Phi_J|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle = \underbrace{g_{j_k l}^k}_{=0} \psi_l^{(k)} \cdot \prod_{n\neq k} \langle\varphi_{j_n}^n|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle = 0. \quad (\text{A.12})$$

Rückeinsetzen in Gleichung (A.10) führt schließlich auf die Bewegungsgleichung für den A-Vektor:

$$i\dot{A}_J + \sum_k \sum_l \underbrace{i\langle\Phi_J|\dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)}\rangle}_{=0} = \sum_L \langle\Phi_J|\hat{H}|\Psi\rangle, \quad (\text{A.13})$$

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle\Phi_J|\hat{H}|\Phi_L\rangle A_L. \quad (\text{A.14})$$

In letzterem Ausdruck wurde die Schreibweise (A.2) für die Gesamtwellenfunktion benutzt. Damit wird die Verwandtschaft der A-Bewegungsgleichung mit Gleichungen für die Zeitentwicklung von Koeffizienten bei einer zeitunabhängigen Basis deutlich – die Matrixelemente des Hamiltonians sind hier jedoch zeitabhängig.

Für die Variation der Wellenfunktion bzgl. der Single-Particle Functions erhält man

$$i \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\Psi} \rangle - \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0, \quad (\text{A.15})$$

bzw. mit (A.6)

$$i \sum_L \langle \psi_j^{(k)} | \Phi_L \rangle \dot{A}_L + i \sum_{k'} \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle = \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.16})$$

Für den ersten Summanden auf der linken Seite benutzt man zunächst die Bewegungsgleichung des A-Vektors (A.13) und erhält

$$i \sum_L \langle \psi_j^{(k)} | \Phi_L \rangle \dot{A}_L = \sum_L \langle \psi_j^{(k)} | \Phi_L \rangle \langle \Phi_L | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.17})$$

Mit der Definition der Single-Hole Function (A.4) wird daraus

$$\begin{aligned} i \sum_L \langle \psi_j^{(k)} | \Phi_L \rangle \dot{A}_L &= \sum_L \sum_{j_1 \dots j_f}^{(k)} A_{J_j^k}^* \langle \prod_{k' \neq k} \varphi_{j_{k'}}^{k'} | \Phi_L \rangle \langle \Phi_L | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \sum_L \sum_{j_1 \dots j_f}^{(k)} A_{J_j^k}^* \langle \prod_{k' \neq k} \varphi_{j_{k'}}^{k'} | \prod_n \varphi_{l_n}^n \rangle \langle \Phi_L | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \sum_L \sum_{j_1 \dots j_f}^{(k)} A_{J_j^k}^* \overbrace{\prod_{n \neq k} \langle \varphi_{j_n}^n | \varphi_{l_n}^n \rangle}_{=\delta_{j_n, l_n}} \cdot \overbrace{|\varphi_{l_k}^k\rangle}_{n=k} \langle \Phi_L | \hat{H} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Führt man hier nun die Summen über die  $j_i$  aus, wird wegen der Kronecker-Deltas aus dem  $A_{J_j^k}$  ein  $A_{L_j^k}$ . Schreibt man dann das übrige Hartree-Produkt als Produkt aus SPFs, kann man die Summe über  $l_k$  sowie die SPFs des  $k$ -ten Freiheitsgrades vorziehen und den Rest wiederum mit einer Single-Hole Function identifizieren:

$$\begin{aligned} i \sum_L \langle \psi_j^{(k)} | \Phi_L \rangle \dot{A}_L &= \sum_L |\varphi_{l_k}^k\rangle A_{L_j^k}^* \langle \Phi_L | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{l_k} |\varphi_{l_k}^k\rangle \sum_{l_1 \dots l_f}^{(k)} A_{L_j^k}^* \langle \varphi_{l_k}^k | \langle \prod_{k' \neq k} \varphi_{l_{k'}}^{k'} | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \underbrace{\sum_{l_k} |\varphi_{l_k}^k\rangle \langle \varphi_{l_k}^k |}_{=P^k} \cdot \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Mit der Definition des MCTDH-Projektors erhält man dann

$$i \sum_L \langle \psi_j^{(k)} | \Phi_L \rangle \dot{A}_L = P^k \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.20})$$

Setzt man dies wiederum in (A.16) ein und bringt den Term auf die rechte Seite,

$$\begin{aligned} i \sum_{k'} \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\varphi}_l^k \psi_l^{(k)} \rangle &= \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi \rangle - P^k \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= (1 - P^k) \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

ergibt sich eine Gleichung, die als einzige Zeitableitung jene der SPFs enthält. Um diese zu isolieren und eine Gleichung der Form  $i\dot{\varphi} = \dots$  zu erhalten, betrachtet man den verbleibenden Term auf der linken Seite,

$$\begin{aligned} i \sum_{k'} \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle &= i \underbrace{\sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \psi_l^{(k)} \rangle \dot{\varphi}_l^k}_{k'=k} + i \underbrace{\sum_{k' \neq k} \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle}_{k' \neq k} \\ &= i \sum_l \rho_{jl}^{(k)} \dot{\varphi}_l^k + i \sum_{k' \neq k} \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

wobei es zweckmäßig ist, den Summanden  $k' = k$  aus der  $k'$ -Summe vorzuziehen. Für die Restsumme gilt, wobei wiederum im Bra die Definition der Single-Hole Functions benutzt wird,

$$\begin{aligned} i \sum_{k' \neq k} \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle &= i \sum_{j_1 \dots j_f}^{(k)} A_{J_j^k}^* \prod_{n \neq k} \langle \varphi_{j_n}^n | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle \\ &= i \sum_{j_1 \dots j_f}^{(k)} A_{J_j^k}^* \overbrace{\langle \varphi_{j_{k'}}^{k'} | \dot{\varphi}_l^{k'} \rangle}_{=g_{j_{k'}, l}^{k'}} \psi_l^{(k')} \cdot \overbrace{\prod_{n \neq (k, k')} \langle \varphi_{j_n}^n | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle}_{n \neq k'}. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Analog zu Gleichung (A.12) gilt dann bei  $\mathbf{g}^k \equiv 0$  ebenfalls

$$i \sum_{k' \neq k} \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle = 0, \quad (\text{A.24})$$

wodurch sich (A.22) zu

$$i \sum_{k'} \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \dot{\varphi}_l^{k'} \psi_l^{(k')} \rangle = i \sum_l \rho_{jl}^{(k)} \dot{\varphi}_l^k + 0 \quad (\text{A.25})$$

vereinfacht. Rückeinsetzen in Gleichung (A.21) ergibt dann, mit (A.3),

$$\begin{aligned} i \sum_l \rho_{jl}^{(k)} \dot{\varphi}_l^k &= (1 - P^k) \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= (1 - P^k) \sum_l \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \psi_l^{(k)} \rangle \varphi_l^k. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$



Teilt man den gesamten Hamiltonoperator nun in Single-Particle Operatoren und einen Restterm auf,

$$\hat{H} = \sum_k h^k + \hat{H}_R, \quad (\text{A.27})$$

gilt für die Matrixelemente auf der rechten Seite von (A.26)

$$\begin{aligned} \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H} | \psi_l^{(k)} \rangle &= \langle \psi_j^{(k)} | \left( \sum_n h^n + \hat{H}_R \right) | \psi_l^{(k)} \rangle \\ &= \underbrace{\langle \psi_j^{(k)} | \psi_l^{(k)} \rangle}_{=\rho_{jl}^{(k)}} h^k + \langle \psi_j^{(k)} | \hat{H}_R | \psi_l^{(k)} \rangle + \underbrace{\langle \psi_j^{(k)} | \sum_{n \neq k} h^n | \psi_l^{(k)} \rangle}_{=\varepsilon_{jl}^{(k)}}, \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

wobei eine Matrix  $\varepsilon^{(k)}$  definiert wird. Einsetzen in (A.26) liefert nun

$$i\rho^{(k)}\dot{\varphi}^k = (1 - P^k) \left[ \rho^{(k)} h^k + \langle \hat{H}_R \rangle^{(k)} + \varepsilon \right] \varphi^k. \quad (\text{A.29})$$

Hier wurde eine direkte Matrix-Vektor-Multiplikation anstelle von komponentenweiser Darstellung geschrieben.

Betrachtet man den Term  $P^k \varepsilon^{(k)} \varphi^k$  genauer, erkennt man, dass der Projektor  $P^k$  auf die SPFs des  $k$ -ten Freiheitsgrads wirkt, während die Single-Particle Operatoren, die in  $\varepsilon^{(k)}$  eingehen, nur auf die anderen Freiheitsgrade wirken. Daher kann man  $\varepsilon^{(k)}$  vorziehen (hier wieder in Komponentenschreibweise):

$$\begin{aligned} P^k \langle \psi_j^{(k)} | \sum_{n \neq k} h^n | \psi_l^{(k)} \rangle \cdot |\varphi_l^k\rangle &= \sum_{l_k} |\varphi_{l_k}^k\rangle \langle \varphi_{l_k}^k | \cdot \langle \psi_j^{(k)} | \sum_{n \neq k} h^n | \psi_l^{(k)} \rangle \cdot |\varphi_l^k\rangle \\ &= \langle \psi_j^{(k)} | \sum_{n \neq k} h^n | \psi_l^{(k)} \rangle \cdot \sum_{l_k} |\varphi_{l_k}^k\rangle \underbrace{\langle \varphi_{l_k}^k | \varphi_l^k \rangle}_{=\delta_{l_k, l}} \\ &= \langle \psi_j^{(k)} | \sum_{n \neq k} h^n | \psi_l^{(k)} \rangle \cdot |\varphi_l^k\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Damit ist  $P^k \varepsilon_{jl}^{(k)} \varphi_l^k = \varepsilon_{jl}^{(k)} \varphi_l^k$ , also  $(1 - P^k) \varepsilon \varphi^k = 0$ . Insgesamt ergibt sich also, wenn man die Dichtematrix links auf die andere Seite bringt, die Bewegungsgleichung

$$i\dot{\varphi}^k = (1 - P^k) \left[ \mathbf{1} h^k + (\rho^{(k)})^{-1} \langle \hat{H}_R \rangle^{(k)} \right] \varphi^k \quad (\text{A.31})$$

für den Vektor der Single-Particle Functions des  $k$ -ten Freiheitsgrads.



## B Herleitung der Kopplungselemente für die Squarain-Spektren

Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht über die elektronischen Kopplungselemente, die für die Berechnung der Spektren von zyklischen Trimeren und Tetrameren von *cis*-Indolenin-Squarain-Molekülen benutzt werden. Sie zeigen eine nichttriviale Winkelabhängigkeit. Im Folgenden soll eine Herleitung für diese Ausdrücke gegeben werden.

Wir nehmen als Kopplung eine reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung an. Für die elektronischen Kopplungselemente gilt daher entsprechend Gleichung (2.52)

$$J_{nm} = \frac{\boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_m}{|\mathbf{R}_{nm}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{R}_{nm} \cdot \boldsymbol{\mu}_n)(\mathbf{R}_{nm} \cdot \boldsymbol{\mu}_m)}{|\mathbf{R}_{nm}|^3}. \quad (\text{B.1})$$

Sowohl beim Trimer als auch beim Tetramer legen wir eine flache Ringstruktur aus identischen Monomereinheiten zugrunde. Alle Übergangsdipolmomentvektoren haben daher den gleichen Betrag  $\mu$  haben und liegen in der  $x$ - $y$ -Ebene. Wir können sie daher als zweidimensionale Vektoren schreiben, die jeweils durch den Winkel  $\gamma_n$  zur  $x$ -Achse gekennzeichnet sind:

$$\boldsymbol{\mu}_n = \mu \begin{pmatrix} \cos \gamma_n \\ \sin \gamma_n \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

In beiden Molekülen gilt daher für das Skalarprodukt der Übergangsdipolmomente

$$\boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_m = \mu^2 \cos(\gamma_n - \gamma_m), \quad (\text{B.3})$$

das in den ersten Summanden von (B.1) eingeht.

Der zweite Summand wird dadurch bestimmt, wie der Verbindungsvektor  $\mathbf{R}_{nm}$  relativ zu den Dipolmomenten steht. Hier plazieren wir die Übergangsdipole auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bzw. Quadrats, das so auf einer Spitze steht, dass sich diese Ecke im Ursprung des Koordinatensystems befindet und die  $y$ -Achse die Figur symmetrisch teilt. Die Kantenlänge des Dreiecks bzw. Quadrats, also den Abstand zweier benachbarter Übergangsdipole, bezeichnen wir mit  $L$ . Die Übergangsdipole werden auf diesen Punkten festgehalten, unabhängig von ihrer eigenen Ausrichtung zur  $x$ -Achse. Sie werden aber als frei drehbar angenommen.

Die Anordnung im Trimer ist in Abbildung B.1 zu sehen. Die Innenwinkel des Dreiecks betragen  $60^\circ$ , ebenso wie der Winkel zwischen  $\mathbf{R}_{12}$  und der  $x$ -Achse. Daraus ergeben sich

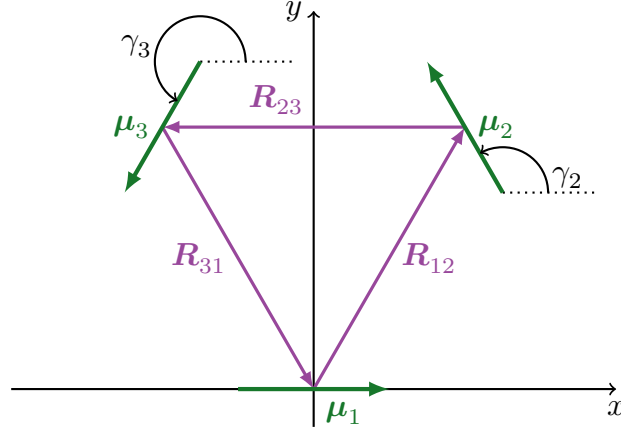


Abbildung B.1: Geometrische Anordnung der Übergangsdipolmomente im Trimer.

die Verbindungsvektoren zwischen den Übergangsdipolen

$$\mathbf{R}_{12} = \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_{23} = L \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{R}_{31} = \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Alle drei Vektoren haben den Betrag  $L$ . Für die Skalarprodukte der Verbindungsvektoren mit den Übergangsdipolmomenten gilt also

$$\mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \frac{\mu L}{2} (\cos \gamma_n + \sqrt{3} \sin \gamma_n), \quad (\text{B.5})$$

$$\mathbf{R}_{23} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \mu L (-\cos \gamma_n) \quad (\text{B.6})$$

und

$$\mathbf{R}_{31} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \frac{\mu L}{2} (\cos \gamma_n - \sqrt{3} \sin \gamma_n). \quad (\text{B.7})$$

Setzen wir nun (B.3) und (B.5) in (B.1) ein, erhalten wir das Kopplungselement

$$\begin{aligned} J_{12} &= \frac{\mu^2 \cos(\gamma_1 - \gamma_2)}{L^3} - 3 \frac{\frac{\mu^2 L^2}{4} (\cos \gamma_1 + \sqrt{3} \sin \gamma_1) (\cos \gamma_2 + \sqrt{3} \sin \gamma_2)}{L^5} \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} \left[ \cos(\gamma_1 - \gamma_2) - \frac{3}{4} (\cos \gamma_1 + \sqrt{3} \sin \gamma_1) (\cos \gamma_2 + \sqrt{3} \sin \gamma_2) \right]. \quad (\text{B.8}) \end{aligned}$$

Wegen des Faktors  $\sqrt{3}$  lassen sich die Winkelfunktionen nicht weiter vereinfachen. Durch Einsetzen von (B.3) und (B.6) erhalten wir das zweite Kopplungselement

$$\begin{aligned} J_{23} &= \frac{\mu^2 \cos(\gamma_2 - \gamma_3)}{L^3} - 3 \frac{\mu^2 L^2 (-\cos \gamma_2) (-\cos \gamma_3)}{L^5} \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} [\cos(\gamma_2 - \gamma_3) - 3 \cos \gamma_2 \cos \gamma_3] \quad (\text{B.9}) \end{aligned}$$

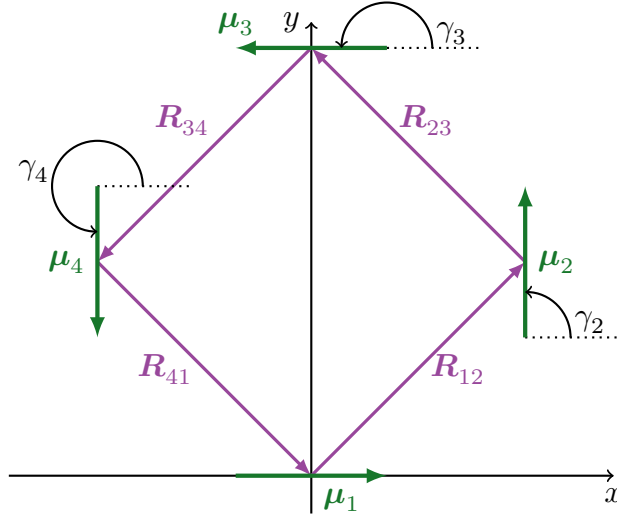


Abbildung B.2: Geometrische Anordnung der Übergangsdipolmomente im Tetramer.

und mit (B.3) und (B.7) schließlich, analog zu (B.8),

$$J_{31} = \frac{\mu^2}{L^3} \left[ \cos(\gamma_3 - \gamma_1) - \frac{3}{4} (\cos \gamma_1 - \sqrt{3} \sin \gamma_1) (\cos \gamma_3 - \sqrt{3} \sin \gamma_3) \right]. \quad (\text{B.10})$$

Auf die gleiche Weise gehen wir beim Tetramer vor. Hier ist die Situation ein wenig komplizierter, da mehr Monomere vorhanden sind. So kommen Kopplungen zwischen Monomeren, die nicht nächste Nachbarn sind, hinzu. Aus der Anordnung, die in Abbildung B.2 gezeigt ist, gehen bei einem Innenwinkel von  $90^\circ$  und einem Winkel von  $45^\circ$  zwischen  $\mathbf{R}_{12}$  und  $x$ -Achse die Verbindungsvektoren zwischen nächsten Nachbarn

$$\mathbf{R}_{12} = \frac{L}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_{23} = \frac{L}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_{34} = \frac{L}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{R}_{41} = \frac{L}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

hervor. Für die Verbindungsvektoren, die die Diagonalen der Anordnung darstellen gilt

$$\mathbf{R}_{13} = \mathbf{R}_{12} + \mathbf{R}_{23} = \sqrt{2} L \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{R}_{24} = \mathbf{R}_{23} + \mathbf{R}_{34} = \sqrt{2} L \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.12})$$

Die Verbindungen zwischen nächsten Nachbarn haben also wie im Trimer die Länge  $L$ , die beiden anderen Verbindungen die Länge  $\sqrt{2} L$ .

Damit gilt für die Skalarprodukte zwischen den Verbindungsvektoren und den Übergangs-

dipolmomenten der Monomere, zunächst im Fall nächster Nachbarn,

$$\mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \frac{\mu L}{\sqrt{2}} (\cos \gamma_n + \sin \gamma_n), \quad (\text{B.13})$$

$$\mathbf{R}_{23} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \frac{\mu L}{\sqrt{2}} (-\cos \gamma_n + \sin \gamma_n), \quad (\text{B.14})$$

$$\mathbf{R}_{34} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \frac{\mu L}{\sqrt{2}} (-\cos \gamma_n - \sin \gamma_n) = -\mathbf{R}_{12} \cdot \boldsymbol{\mu}_n, \quad (\text{B.15})$$

$$\mathbf{R}_{41} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \frac{\mu L}{\sqrt{2}} (\cos \gamma_n - \sin \gamma_n) = -\mathbf{R}_{23} \cdot \boldsymbol{\mu}_n. \quad (\text{B.16})$$

Für die diagonalen Verbindungen gilt

$$\mathbf{R}_{13} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \sqrt{2} \mu L \sin \gamma_n, \quad (\text{B.17})$$

$$\mathbf{R}_{24} \cdot \boldsymbol{\mu}_n = \sqrt{2} \mu L (-\cos \gamma_n). \quad (\text{B.18})$$

Durch Einsetzen der Skalarprodukte erhalten wir wiederum die einzelnen Kopplungselemente. Für die Kopplung zwischen Monomer 1 und Monomer 2 gilt also

$$\begin{aligned} J_{12} &= \frac{\mu^2 \cos(\gamma_1 - \gamma_2)}{L^3} - 3 \frac{\frac{\mu^2 L^2}{2} (\cos \gamma_1 + \sin \gamma_1) (\cos \gamma_2 + \sin \gamma_2)}{L^5} \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} \left[ \cos(\gamma_1 - \gamma_2) - \right. \\ &\quad \left. \frac{3}{2} \left( \underbrace{\cos \gamma_1 \cos \gamma_2 + \sin \gamma_1 \sin \gamma_2}_{=\cos(\gamma_1 - \gamma_2)} + \underbrace{\cos \gamma_1 \sin \gamma_2 + \sin \gamma_1 \cos \gamma_2}_{=\sin(\gamma_1 + \gamma_2)} \right) \right] \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} \left[ -\frac{1}{2} \cos(\gamma_1 - \gamma_2) - \frac{3}{2} \sin(\gamma_1 + \gamma_2) \right] \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} \left( -\frac{1}{2} \right) [\cos(\gamma_1 - \gamma_2) + 3 \sin(\gamma_1 + \gamma_2)]. \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Hier lassen sich, im Gegensatz zum Trimer, die Winkelterme im zweiten Summanden durch Benutzung der Additionstheoreme weiter zusammenfassen. Für die Kopplung zwischen Monomer 2 und Monomer 3 erhalten wir – bis auf ein Vorzeichen vor dem Sinusterm in der Klammer – die gleiche Struktur:

$$\begin{aligned} J_{23} &= \frac{\mu^2 \cos(\gamma_2 - \gamma_3)}{L^3} - 3 \frac{\frac{\mu^2 L^2}{2} (-\cos \gamma_2 + \sin \gamma_2) (-\cos \gamma_3 + \sin \gamma_3)}{L^5} \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} \left[ \cos(\gamma_2 - \gamma_3) - \frac{3}{2} \left( \cos(\gamma_2 - \gamma_3) - \sin(\gamma_2 + \gamma_3) \right) \right] \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} \left( -\frac{1}{2} \right) [\cos(\gamma_2 - \gamma_3) - 3 \sin(\gamma_2 + \gamma_3)]. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

---

Die beiden Kopplungselemente  $J_{34}$  und  $J_{41}$  sind von der gleichen Form wie  $J_{12}$  und  $J_{23}$ , denn die Skalarprodukte unterscheiden sich nur durch ein Vorzeichen, siehe Gl. (B.15) und (B.16), das sich wieder heraushebt. Wir erhalten also

$$J_{34} = \frac{\mu^2}{L^3} \left(-\frac{1}{2}\right) [\cos(\gamma_3 - \gamma_4) + 3 \sin(\gamma_3 + \gamma_4)] \quad (\text{B.21})$$

und

$$J_{41} = \frac{\mu^2}{L^3} \left(-\frac{1}{2}\right) [\cos(\gamma_4 - \gamma_1) - 3 \sin(\gamma_4 + \gamma_1)]. \quad (\text{B.22})$$

Damit können wir für die elektronische Kopplung zwischen nächsten Nachbarn zusammenfassend

$$J_{n,n+1} = \frac{\mu^2}{L^3} \left(-\frac{1}{2}\right) [\cos(\gamma_n - \gamma_{n+1}) - (-1)^n 3 \sin(\gamma_n + \gamma_{n+1})] \quad (\text{B.23})$$

schreiben. Dabei ist  $n + 1$  als  $n + 1 \pmod{4}$  zu verstehen, so dass  $J_{n,n+1} = J_{41}$  für  $n = 4$ . Es bleiben noch die Kopplungen zwischen Monomeren die nicht nächste Nachbarn sind. Hier erhalten wir durch Einsetzen von (B.17)

$$\begin{aligned} J_{13} &= \frac{\mu^2 \cos(\gamma_1 - \gamma_3)}{\sqrt{8}L^3} - \frac{2\mu^2 L^2 \sin \gamma_1 \sin \gamma_2}{\sqrt{32}L^5} \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} \left[ \frac{\cos(\gamma_1 - \gamma_3)}{\sqrt{8}} - 3 \frac{2 \sin \gamma_1 \sin \gamma_3}{\sqrt{32}} \right] \\ &= \frac{\mu^2}{L^3} \frac{1}{\sqrt{8}} [\cos(\gamma_1 - \gamma_3) - 3 \sin \gamma_1 \sin \gamma_3] \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

und schließlich mit (B.18)

$$J_{24} = \frac{\mu^2}{L^3} \frac{1}{\sqrt{8}} [\cos(\gamma_2 - \gamma_4) - 3 \cos \gamma_2 \cos \gamma_4]. \quad (\text{B.25})$$





# C Störungstheoretische Berechnung von Absorptionsspektren molekularer Aggregate

Im Folgenden soll ein analytischer, störungstheoretisch genäherter Ausdruck für die Autokorrelationsfunktion bzw. das Absorptionsspektrum eines gekoppelten Aggregats hergeleitet werden. Dies betrifft insbesondere die Gleichungen (5.19) bis (5.24), die im Hauptteil nur genannt werden.

Die störungstheoretische Rechnung selbst wurde dabei von Klaus Renziehausen durchgeführt und geht ihrerseits auf Arbeiten anderer Gruppen zurück [120, 122]. Da sie die Grundlage für die Untersuchungen in Kapitel 5 darstellt, ist sie der Vollständigkeit halber hier im Anhang aufgeführt.

Den Ausgangspunkt stellt Gleichung (5.16) dar:

$$c_{abs}(t) = \sum_{n,v'} \sum_{m,u'} (\epsilon \mu_n) (\epsilon \mu_m) \frac{\lambda^{v'+u'} e^{-\lambda^2}}{\underbrace{\sqrt{v'! u'!}}_{=: S_{v',u'} = s_{v'} \cdot s_{u'}}} \langle m, u' | e^{-iH_e^{(N)}t} | n, v' \rangle. \quad (C.1)$$

Der hier auftretende Hamiltonian

$$H_e^{(N)} = H_{e,0}^{(N)} + jW_e^{(N)} \quad (C.2)$$

wird dazu in einen ungestörten, ungekoppelten, Anteil

$$H_{e,0}^{(N)} = \sum_{n,v'} |n, v' \rangle (v' \omega + \Delta) \langle n, v' | \quad (C.3)$$

und einen Störterm

$$W_e^{(N)} = \omega \sum_{n,v'} \sum_{m,u'} |n, v' \rangle S_{v',u'} (\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}) \langle m, u' |, \quad (C.4)$$

der die elektronische Kopplung beschreibt, zerlegt. Der (dimensionslose) Parameter  $j$  beschreibt die Stärke der Kopplung bzw. Störung.

## C.1 Eigenenergien und Eigenzustände des gekoppelten Systems

Die Eigenwerte von  $H_{e,0}^{(N)}$

$$E_{n,v'} = v' \omega + \Delta \quad (\text{C.5})$$

sind entartet bezüglich der elektronischen Quantenzahl  $n$ . Um daraus folgende Probleme bei der Berechnung zu umgehen, wird zunächst der Störoperator  $W_e^{(N)}$  in eine Form gebracht, in der er diagonal (block-diagonal) bezüglich der elektronischen Quantenzahl ist. Dies geschieht durch eine Transformation in eine neue Basis mit den Basisfunktionen

$$|k, v'\rangle^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) |n, v'\rangle. \quad (\text{C.6})$$

Diese Transformation betrifft nur den elektronischen Anteil des Zustands, der Vibrationsanteil bleibt unverändert. Die neuen Basisfunktionen sind also wiederum Eigenfunktionen von  $H_{e,0}^{(N)}$ . Die zugehörigen Eigenenergien  $E_{k,v'}^{(0)}$  entsprechen den Energien  $E_{n,v'}$  aus Gleichung (C.5).

Berücksichtigt man den jeweiligen Vibrationszustand, gilt für das Skalarprodukt von neuen und alten Basisfunktionen

$$\begin{aligned} \langle m, u' | k, v'\rangle^{(0)} &= \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \underbrace{\langle m, u' | n, v'\rangle}_{= \delta_{m,n} \delta_{u',v'}} \\ &= \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) \delta_{u',v'}. \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Der Störoperator  $W_e^{(N)}$  ist in dieser Basis diagonal bezüglich der Quantenzahl  $k$ . Für seine Matrixelemente gilt daher zunächst

$${}^{(0)}\langle l, u' | W_e^{(N)} | k, v'\rangle^{(0)} \stackrel{k \neq l}{=} 0. \quad (\text{C.8})$$

Im Fall  $k = l$  können die Matrixelemente, wiederum unter Berücksichtigung der Vibration, berechnet werden. Es gilt, mit (C.7),

$$\begin{aligned} &{}^{(0)}\langle k, v' | W_e^{(N)} | k, u'\rangle^{(0)} \\ &= \omega \sum_{n,m} \sum_{p',q'} {}^{(0)}\langle k, v' | n, p'\rangle S_{p',q'} (\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}) \langle m, q' | k, u'\rangle^{(0)} \\ &= \omega \sum_{p',q'} S_{p',q'} \delta_{p',v'} \delta_{q',u'} \\ &\quad \times \sum_{n,m} \left( \sqrt{\frac{2}{N+1}} \right)^2 \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) (\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}). \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Führt man die beiden Summen über die Vibrationsquantenzahlen  $p'$  und  $q'$  sowie die Summe über  $n$  aus, erhält man unter Ausnutzung der trigonometrischen Additionstheoreme

$$\begin{aligned}
 & {}^{(0)}\langle k, v' | W_e^{(N)} | k, u' \rangle^{(0)} \\
 &= \frac{2\omega S_{v',u'}}{N+1} \sum_m \left[ \sin\left(\frac{(m+1)k\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) + \sin\left(\frac{(m-1)k\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) \right] \\
 &= \frac{2\omega S_{v',u'}}{N+1} \sum_m \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) \left[ \sin\left(\frac{(m+1)k\pi}{N+1}\right) + \sin\left(\frac{(m-1)k\pi}{N+1}\right) \right] \\
 &= \frac{4\omega S_{v',u'}}{N+1} \sum_m \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) \left[ \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \right]. \tag{C.10}
 \end{aligned}$$

Hier wiederum kann der  $\sin^2$ -Term durch einen Cosinus ausgedrückt werden. Zusätzliches Erweitern der Summe um einen Summanden mit  $m = N + 1$  führt auf

$$\begin{aligned}
 & {}^{(0)}\langle k, v' | W_e^{(N)} | k, u' \rangle^{(0)} \\
 &= \frac{4\omega S_{v',u'}}{N+1} \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{m=1}^N \sin^2\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) \\
 &= \frac{2\omega S_{v',u'}}{N+1} \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{m=1}^N \left(1 - \cos\left(\frac{2mk\pi}{N+1}\right)\right) \\
 &= \frac{2\omega S_{v',u'}}{N+1} \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \left( N - \sum_m^{N+1} \cos\left(\frac{2mk\pi}{N+1}\right) + \underbrace{\cos\left(\frac{2(N+1)k\pi}{N+1}\right)}_{=1} \right) \tag{C.11}
 \end{aligned}$$

Für die Summe der Cosinus-Funktionen gilt<sup>1</sup>

$$\begin{aligned}
 \sum_m^{N+1} \cos\left(\frac{2mk\pi}{N+1}\right) &= \frac{\sin\left(\frac{(N+1+\frac{1}{2})2k\pi}{N+1}\right)}{2 \sin\left(\frac{2k\pi}{2(N+1)}\right)} - \frac{1}{2} \\
 &= \frac{\sin\left(\frac{(N+1)2k\pi}{N+1} + \frac{k\pi}{N+1}\right)}{2 \sin\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)} - \frac{1}{2} \\
 &= \frac{\sin\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)}{2 \sin\left(\frac{2k\pi}{2(N+1)}\right)} - \frac{1}{2} \\
 &= 0. \tag{C.12}
 \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Im Englischen als „Lagrangian trigonometric identities“ bekannt [149]. Ref. [150] führt eine ähnliche Formel auf, auf die sich der hier benutzte Zusammenhang zurückführen lässt.

Dies führt schließlich auf die Form der Matrixelemente

$$\begin{aligned} {}^{(0)}\langle k, v' | W_e^{(N)} | k, u' \rangle^{(0)} &= \frac{2\omega S_{v',u'}}{N+1} \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) (N+1) \\ &= 2\omega S_{v',u'} \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right). \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Die Eigenzustände des gekoppelten bzw. gestörten Systems werden nun mithilfe der zeitunabhängigen Störungstheorie bis in die erste Ordnung in der Kopplungsstärke  $j$  entwickelt. Für den Korrekturterm der Eigenenergie gilt in erster Ordnung

$$E_{k,v'}^{(1, \text{korrr})} = {}^{(0)}\langle k, v' | W_e^{(N)} | k, v' \rangle^{(0)}. \quad (\text{C.14})$$

Dies führt auf eine Gesamtenergie von

$$E_{k,v'}^{(1)} = E_{k,v'}^{(0)} + j E_{k,v'}^{(1, \text{korrr})} = v' \omega + \Delta + 2j\omega S_{v',v'} \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right). \quad (\text{C.15})$$

Für die Korrektur der Eigenzustände gilt, wiederum in erster Ordnung,

$$|k, v' \rangle^{(1, \text{korrr})} = - \sum_{(l, u') \neq (k, v')} |l, u' \rangle^{(0)} \frac{{}^{(0)}\langle l, u' | W_e^{(N)} | k, v' \rangle^{(0)}}{E_{l, u'}^{(0)} - E_{k, v'}^{(0)}}. \quad (\text{C.16})$$

Aufgrund der Blockdiagonalform von  $W_e^{(N)}$  verschwinden dabei alle Terme mit  $k \neq l$ . Für den Nenner in (C.16) gilt

$$E_{k, u'}^{(0)} - E_{k, v'}^{(0)} = (u' \omega + \Delta) - (v' \omega + \Delta) = \omega (u' - v'), \quad (\text{C.17})$$

den Zähler erhält man durch Einsetzen von (C.13). Damit lautet der Zustandskorrekturterm

$$|k, v' \rangle^{(1, \text{korrr})} = -2 \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{u' \neq v'} \frac{\omega S_{v', u'}}{\omega (u' - v')} |k, u' \rangle^{(0)}, \quad (\text{C.18})$$

und man erhält den Eigenzustand

$$\begin{aligned} |k, v' \rangle^{(1)} &= |k, v' \rangle^{(0)} + j |k, v' \rangle^{(1, \text{korrr})} \\ &= |k, v' \rangle^{(0)} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{u' \neq v'} \frac{S_{v', u'}}{u' - v'} |k, u' \rangle^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

des gekoppelten Systems.

## C.2 Korrelationsfunktion

Dies erlaubt es, die in der Korrelationsfunktion (C.1) auftretenden Matrixelemente des Propagators zu bestimmen. Dazu werden sie zunächst in die störungstheoretisch bestimmten Eigenzustände (C.19) des Gesamthamiltonians  $H_e^{(N)}$  entwickelt:

$$\langle m, u' | e^{-iH_e^{(N)}t} | n, v' \rangle = \sum_{k,p'} \sum_{l,q'} \langle m, u' | k, p' \rangle^{(1)} \langle k, p' | e^{-iH_e^{(N)}t} | l, q' \rangle^{(1)} \langle l, q' | n, v' \rangle. \quad (\text{C.20})$$

In dieser Basis ist der Propagator diagonal, und seine Matrixelemente sind durch

$$\langle k, p' | e^{-iH_e^{(N)}t} | l, q' \rangle^{(1)} = \delta_{p',q'} \delta_{k,l} e^{-iE_{k,p'}^{(1)}t} \quad (\text{C.21})$$

gegeben.

Für die Skalarprodukte der lokalisierten Zustände mit den delokalisierten Zuständen 1. Ordnung gilt

$$\langle m, u' | k, p' \rangle^{(1)} = \langle m, u' | k, p' \rangle^{(0)} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{w' \neq p'} \frac{S_{w',p'}}{w' - p'} \langle m, u' | k, p' \rangle^{(0)} \quad (\text{C.22})$$

und analog für  $\langle k, p' | n, v' \rangle^{(1)}$ . Einsetzen von (C.22) mit (C.7) sowie von (C.21) in Gleichung (C.20) und Ausführen der Summen über  $l$  und  $q'$  liefert dann die Propagator-Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle m, u' | e^{-iH_e^{(N)}t} | n, v' \rangle &= \frac{2}{N+1} \sum_{k,p'} \left[ \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) e^{-iE_{k,p'}^{(1)}t} \right. \\ &\quad \times \left( \delta_{u',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{w' \neq p'} \frac{S_{w',p'}}{w' - p'} \delta_{w',u'} \right) \\ &\quad \left. \times \left( \delta_{v',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{z' \neq p'} \frac{S_{z',p'}}{z' - p'} \delta_{z',v'} \right) \right]. \quad (\text{C.23}) \end{aligned}$$

Hier können die Summen in den Klammern ausgeführt werden, wobei zu beachten ist, dass der Summe bei  $u' = p'$  bzw.  $v' = p'$  verschwindet. Damit vereinfachen sich die Matrixelemente zu

$$\begin{aligned} \langle m, u' | e^{-iH_e^{(N)}t} | n, v' \rangle &= \frac{2}{N+1} \sum_{k,p'} \left[ \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) e^{-iE_{k,p'}^{(1)}t} \right. \\ &\quad \times \left( \delta_{u',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{S_{u',p'}}{u' - p'} (1 - \delta_{u',p'}) \right) \\ &\quad \left. \times \left( \delta_{v',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{S_{v',p'}}{v' - p'} (1 - \delta_{v',p'}) \right) \right]. \quad (\text{C.24}) \end{aligned}$$

Diese Matrixelemente können nun in (C.1) eingesetzt werden, um einen Ausdruck für die Korrelationsfunktion zu gewinnen. Man erhält

$$c_{abs}(t) = \frac{2}{N+1} \sum_{n,m} (\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}_n) (\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}_m) \sum_k \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right) \\ \times \sum_{p',u',v'} S_{u',v'} \left( \delta_{u',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{S_{u',p'}}{u'-p'} (1 - \delta_{u',p'}) \right) \\ \cdot \left( \delta_{v',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{S_{v',p'}}{v'-p'} (1 - \delta_{v',p'}) \right). \quad (C.25)$$

Der Anteil mit Summen über Vibrationsquantenzahlen wird im Folgenden als Vibrations-Korrelationsfunktion

$$c_{abs}^{vib}(t) := \sum_{p',u',v'} e^{-iE_{k,p'}^{(1)}} S_{u',v'} \left( \delta_{u',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{S_{u',p'}}{u'-p'} (1 - \delta_{u',p'}) \right) \\ \cdot \left( \delta_{v',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{S_{v',p'}}{v'-p'} (1 - \delta_{v',p'}) \right) \quad (C.26)$$

zusammengefasst. Beachtet man, dass  $S_{p',z'}$  als  $s_{p'} \cdot s_{z'}$  faktorisiert werden kann, kann die Vibrations-Korrelationsfunktion ebenfalls als Produkt zweier Summen geschrieben werden. Es gilt

$$c_{abs}^{vib}(t) = \sum_{p'} e^{-iE_{k,p'}^{(1)}} \sum_{u'} \left( s_{u'} \delta_{u',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{s_{u'} s_{u'} s_{p'}}{u'-p'} (1 - \delta_{u',p'}) \right) \\ \times \sum_{v'} \left( s_{v'} \delta_{v',p'} - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \frac{s_{v'} s_{v'} s_{p'}}{v'-p'} (1 - \delta_{v',p'}) \right) \\ = \sum_{p'} e^{-iE_{k,p'}^{(1)}} \left( s_{p'} - s_{p'} 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{u'} \frac{s_{u'}^2}{u'-p'} (1 - \delta_{u',p'}) \right) \\ \times \left( s_{p'} - s_{p'} 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{v'} \frac{s_{v'}^2}{v'-p'} (1 - \delta_{v',p'}) \right). \quad (C.27)$$

Hier kann nun in der zweiten Klammer  $v'$  durch  $u'$  ersetzt, und jeweils  $s_{p'}$  ausgeklammert werden. Beachtet man zusätzlich, dass der Summand für  $u' = p'$  verschwindet, kann man diesen bei der Summation weglassen, wodurch auch das Kronecker-Delta wegfällt. Man erhält für die Vibrations-Korrelationsfunktion

$$c_{abs}^{vib}(t) = \sum_{p'} e^{-iE_{k,p'}^{(1)}} s_{p'}^2 \left( 1 - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{u' \neq p'} \frac{s_{u'}^2}{u'-p'} \right)^2. \quad (C.28)$$

Damit und mit der Definition von  $s_{p'}$ , vgl. Gleichung (C.1), lautet die Korrelationsfunktion insgesamt

$$\begin{aligned}
 c_{abs}(t) = & \sum_k \left[ \underbrace{\frac{2}{N+1} \sum_{n,m} (\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}_n) (\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\mu}_m) \sin\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \sin\left(\frac{mk\pi}{N+1}\right)}_{=: G_k^N(\{\bar{\varepsilon}\bar{\mu}\})} \right] \\
 & \times \sum_{v'} \left[ \underbrace{\frac{\lambda^{2v'} e^{-\lambda^2}}{v'!} \left( 1 - 2j \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sum_{u' \neq v'} \frac{\lambda^{2u'} e^{-\lambda^2}}{(u' - v')u'!} \right)^2}_{=: V_k^N(j, \lambda, v')} \right] e^{-iE_{k,v'}^{(1)}},
 \end{aligned} \tag{C.29}$$

wobei hier  $p'$  durch  $v'$  ersetzt wurde. Dies entspricht Gleichung (5.22). Die Klammern stellen die Geometrie- und Vibrationsfaktoren dar, die die Intensität der einzelnen Peaks bzw. Bänder im Absorptionsspektrum bestimmen.





# D Numerische Details

Dieses Kapitel enthält eine Übersicht über numerische Details der verschiedenen numerischen Rechnungen, die im Hauptteil dieser Arbeit präsentiert wurden. Dies sind jeweils die Basis- bzw. Gridgrößen sowie Anzahl und Größe der Zeitschritte. Bei MCTDH-Rechnungen werden auch die Ränder des DVR-Grids und als Maß für die Konvergenz der Rechnung die Population der unbedeutendsten Single-Particle-Function sowie Einstellungen der Integrationsroutinen angegeben.

## D.1 Spektren der Squarain-Farbstoffe

Die Monomerspektren wurden mittels der Split-Operator-Methode berechnet. Dabei kam ein Grid aus 512 äquidistanten Punkten pro Mode zum Einsatz. Die Gridränder lagen im Ein-Moden-Modell und für die Mode des Zwei-Moden-Modells mit der höheren Frequenz bei  $\pm 10 \text{ eV}^{-1/2}$ , für die Mode mit niedrigerer Frequenz, die jedoch den höheren Huang-Rhys-Faktor aufweist, bei  $\pm 30 \text{ eV}^{-1/2}$ . Als Zeitschritt wurden 0,4 fs gewählt. Gleichung (2.91) wurde hier nicht angewandt, die Zeitdiskretisierung der Korrelationsfunktionen entspricht also dem Zeitschritt der Propagation.

Zur Berechnung der Spektren zu den größeren Aggregaten kam die MCTDH-Methode zum Einsatz. Dabei wurden drei (Trimer) bzw. vier (Tetramer) elektronische Zustände im `multi-set`-Formalismus betrachtet. Die Wellenfunktion wurde dabei in jeder einzelnen Schwingungsmode durch 5 SPFs pro elektronischem Zustand repräsentiert, jede SPF in einer Basis der 13 niedrigsten Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators (Potentialminimum bei  $x = 0$ ) mit der Kreisfrequenz der entsprechenden Mode. Für die hochfrequente Mode mit  $\omega = 1164 \text{ cm}^{-1}$  ergeben sich dadurch für ein DVR-Grid effektive Gridränder bei  $\pm 10,8 \text{ eV}^{-1/2}$ , für die Mode mit  $\omega = 155 \text{ cm}^{-1}$  Gridränder bei  $\pm 29,6 \text{ eV}^{-1/2}$ . Die maximale Population der SPF mit dem geringsten „natural weight“ lag dabei für alle Moden im Bereich von  $10^{-7}$ , eine Propagation mit weniger SPFs hätte vermutlich die gleichen Ergebnisse geliefert.

Als Integrationsschema wurde durchgängig CMF mit einem Zeitschritt von 0,1 fs und einer Fehlertoleranz von  $10^{-6}$  gewählt. Die Bewegungsgleichung der SPFs wurde mittels des Bulirsch-Stoer-Verfahrens integriert, mit einer maximalen Extrapolationsordnung von 8 und einer Fehlertoleranz von ebenfalls  $10^{-6}$ . Für die A-Koeffizienten wurde das SIL-Verfahren mit einer maximalen Integrationsordnung von 30 und einer Standard-Fehlerabschätzung mit der Genauigkeit  $10^{-6}$  benutzt. Die Ordnung hätte hier kleiner gewählt werden können, eine zu große Ordnung sollte sich jedoch vor allem auf den Speicher-

verbrauch während der Rechnung auswirken, was hier kein Problem darstellte. Die angegebenen Zahlenwerte entsprechen den Standardeinstellungen des verwendeten MCTDH-Pakets, Untersuchungen in Hinblick auf die optimale numerische Performance der Rechnungen wurden nicht durchgeführt. Die Zeitschrittweite der Ausgaberroutinen betrug 0,2 fs und die Gesamtpropagationszeit 100 fs, so dass die Korrelationsfunktion jeweils für 200 fs mit einem Zeitschritt von 0,4 fs vorlag.

Die Winkelfunktionen, die in die Gleichungen (2.90) eingehen, bestimmten die Anfangswerte der A-Koeffizienten  $A_{1,\dots,1}^n$ , wobei  $n$  den elektronischen Zustand bezeichnet. Für das Tetramer mit insgesamt acht Freiheitsgraden und vier elektronischen Zuständen beispielsweise ( $90^\circ$  Differenzwinkel der Monomere) durch den Input:

```
A-coeff
  1 1 1 1 1 1 1 1 1 ( 1.0, 0.0)
  1 1 1 1 1 1 1 1 2 ( 0.0, 0.0)
  1 1 1 1 1 1 1 1 3 (-1.0, 0.0)
  1 1 1 1 1 1 1 1 4 ( 0.0, 0.0)
end-a-coeff
```

Da im MCTDH-Paket Wellenfunktionen vor der Propagation normiert werden, mussten die erhaltenen Korrelationsfunktionen (Ausgabedatei `auto`) für die Summe (2.89) mit dem durch die Winkelfunktionen gegebenen Normquadrat gewichtet werden. Dies sowie die abschließende Fouriertransformation zur Berechnung des Spektrums wurde mit numpy-Skripten durchgeführt. Bei der letzten Fouriertransformation kam ein fünffaches Zero-Filling zum Einsatz um die Kurven zu glätten.

Die Propagation zur Berechnung der Emissionsspektren erfolgte als `multi-packet`-Rechnung. Die Ausgabedatei `auto` enthält dann anstelle einer einzelnen Autokorrelationsfunktion zu jedem Zeitschritt die einzelnen Kreuzkorrelationsfunktionen zwischen den Paketen. Die Anfangswellenfunktion der einzelnen Pakete wurde in einer vorhergehenden, separaten MCTDH-Rechnung durch eine Propagation in imaginärer Zeit („improved relaxation“) in den gekoppelten angeregten Zuständen ermittelt. Das System wurde dabei durch die gleichen SPFs beschrieben wie bei der Rechnung für die Absorptionsspektren. Die Relaxationszeit betrug 30 fs bei Schritten von 2 fs Dauer, die Energieänderung vom vorletzten zum letzten Zeitpunkt lag im Bereich von  $10^{-9}$  a.u. Die Anfangswellenfunktion zur Berechnung der Paket-Kreuzkorrelationsfunktionen erfolgte durch Einlesen der `restart`-Datei der Relaxationsrechnung, wobei SPFs und A-Vektor je eines elektronischen Zustands einem Paket (in der Konstruktion des A-Vektors wie elektronische Zustände behandelt) zugewiesen wurde:

```
spf-basis-section
packets = 4
[...]
end-spf-basis-section
```

```
init_wf-section
[...]
```

```
read-inwf
  file = [name]
  SPF 1 -> 1
  SPF 2 -> 2
  SPF 3 -> 3
  SPF 4 -> 4
  A 1 -> 1
  A 2 -> 2
  A 3 -> 3
  A 4 -> 4
end-read-inwf
end-init_wf-section
```

Die Propagationszeit betrug wie bei den Absorptionsspektren 100 fs bei einem Zeitschritt von 0,2 fs. Für das hochaufgelöste Spektrum in Abbildung 4.6 wurde die Propagationszeit auf 10 ps erhöht.

Das gewichtete Addieren der Kreuzkorrelationsfunktionen und die Fouriertransformation zur Berechnung des Spektrums wurden wiederum mittels numpy-Skripten durchgeführt.

## D.2 Analyse der Absorptionsspektren

Alle Rechnungen wurden mit der MCTDH-Methode durchgeführt. Wie im Abschnitt D.1 wurde ein elektronischer Zustand (`multi-set`) pro Monomer berücksichtigt. Bis zu einer Systemgröße von sieben Monomeren wurden 5 SPFs pro Freiheitsgrad und el. Zustand benutzt, die selbst auf einem DVR-Grid mit 13 Punkten, entsprechend den niedrigsten Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators (HO) mit der Frequenz der entsprechenden Mode, dargestellt werden. Bei  $\omega = 0,175$  eV liegen die Gridränder demnach bei  $\pm 9,8$  eV<sup>-1/2</sup>. Die Maxima des niedrigsten „natural weights“ liegen im Bereich von 10<sup>-5</sup>.

Für größere Aggregate wurden durch Mode Combination bis zu drei Freiheitsgrade zu jeweils einer effektiven Mode zusammengefasst. Die Anzahl der SPFs wurde dazu auf 10 bzw. 15 erhöht, die maximalen Werte der kleinsten „natural weights“ liegen bei etwa 10<sup>-8</sup>. Das DVR-Grid zur Darstellung der SPFs wurde dabei nicht verändert.

Die Propagationszeit betrug jeweils 150 fs bei Zeitschritten von 0,25 fs in der Ausgabe und demnach 0,5 fs in der Korrelationsfunktion. Die Einstellungen der Integratoren wurden wie in Abschnitt D.1 bei den Standardeinstellungen des Programms belassen.

Da jeweils nur Spektren bei 0° und 180° Differenzwinkel der Monomere betrachtet wurden, konnte für die Anfangswerte der A-Koeffizienten  $A_{1,\dots,1}^n \equiv 1$  bzw.  $A_{1,\dots,1}^n = (-1)^n$  angenommen werden.

### D.3 Populations- und Lokalisierungsdynamik

Für die Untersuchung der Lokalisierungsdynamik an größeren Aggregaten wird das selbe Modell benutzt wie für die Analyse der Absorptionsbanden. Daher wird es numerisch auch gleich beschrieben: 15 SPFs pro elektronischem Zustand und effektiver Mode, die sich durch Mode Combination aus drei Freiheitsgraden zusammensetzt. Die jeweils durch 13 HO-Eigenfunktionen auf einem DVR-Grid dargestellt werden. Die unbedeutendsten SPFs sind hier durch die Störung im System zu einem Anteil von etwa  $10^{-6}$  populiert. Die Anfangswerte der A-Koeffizienten sind wiederum  $A_{1,\dots,1}^n \equiv 1$ .

Wie an den Abbildungen im Hauptteil zu erkennen ist, beträgt die Propagationszeit jeweils 2500 fs, bei Ausgabe-Zeitschritten von 0,5 fs. Für die Integratoren werden weiterhin die Standardeinstellungen verwendet, insbesondere ist der Zeitschritt beim CMF-Schema mit 0,1 fs ohnehin kleiner als der Ausgabezeitschritt.

Die Dimer-Eigenfunktionen in Abbildung 6.8 wurden mit der Split-Operator-Methode auf einem Grid aus  $128 \times 128$  äquidistanten Punkten und Rändern von jeweils  $\pm 40 \text{ eV}^{-1/2}$  berechnet. Die Wechselwirkung mit dem Laserpuls wurde dabei zeitabhängig-störungstheoretisch umgesetzt.

Die zugehörigen Populationen wurden per MCTDH-Propagation ermittelt, analog zu den oben beschriebenen größeren Aggregaten, jedoch ohne Mode Combination. Hier wurde zusätzlich der elektronische Grundzustand mit einbezogen, der zu Beginn als einziger populiert war:  $A_{1,\dots,1}^1 = 1$ ,  $A_{1,\dots,1}^{2,3} = 0$ . Die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld wurde dabei nicht-störungstheoretisch durch einen zusätzlichen hermiteschen Summanden im Hamiltonoperator beschrieben. Die Feldstärke wurde so klein gewählt ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  a.u. bis  $1,5 \cdot 10^{-4}$  a.u.), dass während der Dauer des Pulses die Population des Grundzustands nicht auf Null sank. Bei größeren Feldstärken waren Rabi-artige Oszillationen im Populationsverlauf zu beobachten. Die Populationen in den angeregten Zuständen wurde für die Darstellung im Hauptteil normiert, so dass ihre Summe 1 ergibt. Das gleiche Vorgehen wurde bei der Untersuchung am Pentamer angewandt.

Die Dimer-Untersuchungen zur Selbstlokalisierung wurden durchgehend mit der Split-Operator-Methode durchgeführt. Für die Torsionskoordinate wurde zur Repräsentation der Wellenfunktion ein äquidistantes Grid mit 128 Punkten und Rändern bei  $\pm 0,5$  rad benutzt. Entlang der beiden Vibrationskoordinaten wurde diese auf einem DVR-Grid mit 16 Punkten pro Freiheitsgrad dargestellt, die wiederum den niedrigsten Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators mit der Frequenz der jeweiligen Mode entsprechen. Bei Systemen mit großen Huang-Rhys-Faktoren wurde das DVR-Grid auf bis zu 64 Punkte ausgedehnt.

Die Rechnung zum Transport entlang des Aggregats (Abbildung 6.20) wurde wie die Nonamer-Untersuchungen zu Beginn des Kapitels mit der MCTDH-Methode bei ebenfalls gleichen numerischen Parametern durchgeführt. Die maximale Population der „äußersten“ SPF lag dabei im Bereich von  $10^{-6}$ .

# Literatur

- [1] G. R. Fleming und R. van Grondelle, „The primary steps of photosynthesis“, *Physics Today* **47**, 48 (1994).
- [2] H. van Amerongen, L. Valkunas und R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [3] J. Frenkel, „On the Transformation of light into Heat in Solids. I“, *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931).
- [4] R. E. Fenna und B. W. Matthews, „Chlorophyll arrangement in a bacteriochlorophyll protein from *Chlorobium limicola*“, *Nature* **258**, 573 (1975).
- [5] T. Förster, „Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz“, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).
- [6] D. L. Dexter, „A Theory of Sensitized Luminescence in Solids“, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [7] R. T. Williams und K. S. Song, „The self-trapped exciton“, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 679 (1990).
- [8] F. Würthner, „Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures.“, *Chem. Commun.* 1564 (2004).
- [9] B. A. West, J. M. Womick, L. E. McNeil, K. J. Tan und A. M. Moran, „Influence of vibronic coupling on band structure and exciton self-trapping in  $\alpha$ -perylene.“, *J. Phys. Chem. B* **115**, 5157 (2011).
- [10] I. A. Howard, F. Laquai, P. E. Keivanidis, R. H. Friend und N. C. Greenham, „Perylene Tetracarboxydiimide as an Electron Acceptor in Organic Solar Cells: A Study of Charge Generation and Recombination“, *J. Phys. Chem. C* **113**, 21225 (2009).
- [11] R. F. Fink, J. Seibt, V. Engel, M. Renz, M. Kaupp, S. Lochbrunner, H.-M. Zhao, J. Pfister, F. Würthner und B. Engels, „Exciton trapping in  $\pi$ -conjugated materials: a quantum-chemistry-based protocol applied to perylene bisimide dye aggregates.“, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12858 (2008).
- [12] A. Schubert, V. Settels, W. Liu, F. Würthner, C. Meier, R. F. Fink, S. Schindlbeck, S. Lochbrunner, B. Engels und V. Engel, „Ultrafast Exciton Self-Trapping upon Geometry Deformation in Perylene-Based Molecular Aggregates.“, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 792 (2013).

- [13] A. Schubert, M. Falge, M. Kess, V. Settels, S. Lochbrunner, W. T. Strunz, F. Würthner, B. Engels und V. Engel, „Theoretical Analysis of the Relaxation Dynamics in Perylene Bisimide Dimers Excited by Femtosecond Laser Pulses“, *J. Phys. Chem. A* **118**, 1403 (2014).
- [14] V. Settels, A. Schubert, M. Tafipolski, W. Liu, V. Stehr, A. K. Topczak, J. Pflaum, C. Deibel, R. F. Fink, V. Engel und B. Engels, „Identification of ultrafast relaxation processes as a major reason for inefficient exciton diffusion in perylene-based organic semiconductors.“, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 9327 (2014).
- [15] J. Wehner, A. Schubert und V. Engel, „Vibronic energy localization in weakly coupled small molecular aggregates“, *Chem. Phys. Lett.* **541**, 49 (2012).
- [16] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship und G. R. Fleming, „Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis“, *Nature* **434**, 625 (2005).
- [17] F. C. Spano, J. Clark, C. Silva und R. H. Friend, „Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-hexylthiophene) thin films“, *J. Chem. Phys.* **130**, 074904 (2009).
- [18] J. Clark, J.-F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend und C. Silva, „Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy“, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 163306 (2009).
- [19] G. Ritschel, J. Roden, W. T. Strunz und A. Eisfeld, „An efficient method to calculate excitation energy transfer in light-harvesting systems: application to the Fenna-Matthews-Olson complex“, *New J. Phys.* **13**, 113034 (2011).
- [20] P. Nalbach, C. A. Mujica-Martinez und M. Thorwart, „Vibronically coherent speed-up of the excitation energy transfer in the Fenna-Matthews-Olson complex“, *Phys. Rev. E* **91**, 022706 (2015).
- [21] N. Christensson, H. F. Kauffmann, T. Pullerits und T. Mančal, „Origin of long-lived coherences in light-harvesting complexes.“, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7449 (2012).
- [22] H. J. W. Müller-Kirsten, *Introduction to Quantum Mechanics* (World Scientific, Singapore, 2006).
- [23] E. Wigner, „On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium“, *Phys. Rev.* **40**, 749 (1932).
- [24] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective* (University Science Books, Sausalito, 2007).
- [25] J. C. Tully, „Molecular dynamics with electronic transitions“, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [26] R. Mitrić, J. Petersen und V. Bonačić-Koutecký, „Laser-field-induced surface-hopping method for the simulation and control of ultrafast photodynamics“, *Phys. Rev. A* **79**, 053416 (2009).

- 
- [27] M. Richter, P. Marquetand, J. González-Vázquez, I. Sola und L. González, „SHARC: *ab Initio* Molecular Dynamics with Surface Hopping in the Adiabatic Representation Including Arbitrary Couplings.“, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1253 (2011).
- [28] H.-D. Meyer, U. Manthe und L. S. Cederbaum, „The multi-configurational time-dependent Hartree approach“, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- [29] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth und H.-D. Meyer, „The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets“, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000).
- [30] H.-D. Meyer, F. Gatti und G. Worth, *Multidimensional Quantum Dynamics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
- [31] G. A. Worth und I. Burghardt, „Full quantum mechanical molecular dynamics using Gaussian wavepackets“, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 502 (2003).
- [32] A. Jäckle und H.-D. Meyer, „Product representation of potential energy surfaces“, *J. Chem. Phys.* **104**, 7974 (1996).
- [33] C. Brüning, E. Welz, A. Heilos, V. Stehr, C. Walter, B. Engels, S. F. Völker, C. Lambert und V. Engel, „Macrocyclic *cis*-Indolenine Squaraine Dyes as Efficient Near Infrared Emitters“, *J. Phys. Chem. C* **119**, 6174 (2015).
- [34] C. Brüning, K. Renziehausen und V. Engel, „On the parameterization of vibronic Hamiltonians for molecular aggregates using absorption line-shapes as an input“, *J. Chem. Phys.* **139**, 054303 (2013).
- [35] C. Brüning, J. Wehner, J. Hausner, M. Wenzel und V. Engel, „Exciton dynamics in perturbed vibronic molecular aggregates“, *Struct. Dyn.* **3**, 043201 (2016).
- [36] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë, *Quantenmechanik*, 2. Aufl., Bd. 1 (Walter de Gruyter, Berlin, 1999).
- [37] D. Werner, *Einführung in die höhere Analysis* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).
- [38] D. Bohm, „A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of ‘Hidden’ Variables. I“, *Phys. Rev.* **85**, 166 (1952).
- [39] G. C. Ghirardi, A. Rimini und T. Weber, „Unified dynamics for microscopic and macroscopic systems“, *Phys. Rev. D* **34**, 470 (1986).
- [40] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik – Band 2: Analytische Mechanik*, 7. Aufl. (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006).
- [41] M. H. Stone, „Linear Transformations in Hilbert Space, III. Operational Methods and Group Theory“, *Proc. N. A. S.* **16**, 172 (1930).
- [42] T. Butz, *Fouriertransformation für Fußgänger*, 6. Aufl. (Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009).
- [43] W. Pauli, „Prinzipien der Wellenmechanik“, in *Handbuch der Physik Band V*, hrsg. von S. Flügge (Heidelberg, 1958).

- [44] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications, Mineola, New York, 1996).
- [45] M. Born und V. Fock, „Beweis des Adiabatenatzes“, *Z. Phys.* **51**, 165 (1928).
- [46] D. R. Yarkony, „Nonadiabatic Derivative Couplings“, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, hrsg. von P. v. Ragué Schleyer (Wiley, Chichester, 1998), S. 1894–1904.
- [47] M. Born und R. Oppenheimer, „Zur Quantentheorie der Molekeln“, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [48] W. Domcke und G. Stock, „Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Processes and Their Spectroscopic Detection in Real Time“, *Adv. Chem. Phys.* **100**, 1 (1997).
- [49] C. A. Mead und D. G. Truhlar, „Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular systems“, *J. Chem. Phys.* **77**, 6090 (1982).
- [50] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik – Band 3: Elektrodynamik*, 7. Aufl. (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004).
- [51] V. Dehm, Z. Chen, U. Baumeister, P. Prins, L. D. A. Siebbeles und F. Würthner, „Helical growth of semiconducting columnar dye assemblies based on chiral perylene bisimides.“, *Org. Lett.* **9**, 1085 (2007).
- [52] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 3. Aufl. (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [53] A. Eisfeld, „A simple method to obtain information on the conformation of dipole dipole coupled dimers“, *Chem. Phys. Lett.* **445**, 321 (2007).
- [54] T. Holstein, „Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model“, *Ann. Phys.* **8**, 325 (1959).
- [55] I. V. Hertel und C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik*, Bd. 1 (Springer, Berlin, 2008).
- [56] G. Ebel und R. Schinke, „Molecular spectroscopy with light pulses of arbitrary pulse shape and field strength: A nonperturbative approach“, *J. Chem. Phys.* **101**, 1865 (1994).
- [57] E. Jaynes und F. Cummings, „Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser“, *Proc. IEEE* **51**, 89 (1963).
- [58] W. H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation* (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- [59] V. Weisskopf und E. Wigner, „Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie“, *Z. Phys.* **63**, 54 (1930).
- [60] E. V. Goldstein und P. Meystre, „Spontaneous Emission in Optical Cavities: A Tutorial Review“, in *Spontaneous Emission and Laser Oscillation in Microcavities*, hrsg. von H. Yokoyama und K. Ujihara (CRC Press, Boca Raton, 1995) Kap. 1, S. 1–46.



- 
- [61] S. Meyer, M. Schmitt, A. Materny, W. Kiefer und V. Engel, „A theoretical analysis of the time-resolved femtosecond CARS spectrum of I<sub>2</sub>“, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 332 (1997).
- [62] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [63] D. Jonas, „Two-Dimensional Femtosecond Spectroscopy“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425 (2003).
- [64] E. U. Condon, „Coupling of electronic and nuclear motions in diatomic molecules“, *Proc. N. A. S.* **13**, 462 (1927).
- [65] M. Kasha, „Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates“, *Radiat. Res.* **20**, 55 (1963).
- [66] M. Kasha, „Characterization of electronic transitions in complex molecules“, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- [67] V. Engel, „The calculation of autocorrelation functions for spectroscopy“, *Chem. Phys. Lett.* **189**, 76 (1992).
- [68] U. Manthe, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, „Multiconfigurational time-dependent Hartree study of complex dynamics - Photodissociation of NO<sub>2</sub>“, *J. Chem. Phys.* **97**, 9062 (1992).
- [69] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery, *Numerical Recipes*, 3. Aufl. (Cambridge University Press, New York, 2007).
- [70] J. Kiusalaas, *Numerical Methods in Engineering with Python*, 2. Aufl. (Cambridge University Press, New York, 2014).
- [71] M. D. Feit, J. A. Fleck und A. Steiger, „Solution of the Schrödinger equation by a spectral method“, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- [72] H.-D. Meyer und G. A. Worth, „Quantum molecular dynamics: propagating wavepackets and density operators using the multiconfiguration time-dependent Hartree method“, *Theor. Chem. Acc.* **109**, 251 (2003).
- [73] R. Kosloff und H. Tal-Ezer, „A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on a grid“, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 223 (1986).
- [74] M. Frigo und S. Johnson, „The Design and Implementation of FFTW3“, *Proc. IEEE* **93**, 216 (2005).
- [75] P. A. M. Dirac, „Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom“, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [76] J. Frenkel, *Wave Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 1934).
- [77] A. D. McLachlan, „A variational solution of the time-dependent Schrödinger equation“, *Molecular Physics* **8**, 39 (1964).

- [78] J. Broeckhove, L. Lathouwers, E. Kesteloot und P. Van Leuven, „On the equivalence of time-dependent variational principles“, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 547 (1988).
- [79] A. Raab, „On the Dirac Frenkel/McLachlan variational principle“, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 674 (2000).
- [80] M. H. Beck und H.-D. Meyer, „An efficient and robust integration scheme for the equations of motion of the multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method“, *Z. Phys. D* **42**, 113 (1997).
- [81] R. Bulirsch und J. Stoer, *Numerische Mathematik*, 10. Aufl., Bd. 1, Berlin (Springer Verlag, 2007).
- [82] C. Lanczos, „An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators“, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- [83] T. J. Park und J. C. Light, „Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction“, *J. Chem. Phys.* **85**, 5870 (1986).
- [84] H. Tal-Ezer und R. Kosloff, „An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation“, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967 (1984).
- [85] A. S. Dickinson und P. R. Certain, „Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems“, *J. Chem. Phys.* **49**, 4209 (1968).
- [86] D. O. Harris, G. G. Engerholm und W. D. Gwinn, „Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems and the Application to Anharmonic Oscillators“, *J. Chem. Phys.* **43**, 1515 (1965).
- [87] J. C. Light, I. P. Hamilton und J. V. Lill, „Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics“, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [88] G. A. Worth, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, „Relaxation of a system with a conical intersection coupled to a bath: A benchmark 24-dimensional wave packet study treating the environment explicitly“, *J. Chem. Phys.* **109**, 3518 (1998).
- [89] M. Ehara, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, „Multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) study on rotational and diffractive inelastic molecule-surface scattering“, *J. Chem. Phys.* **105**, 8865 (1996).
- [90] H. Wang und M. Thoss, „Multilayer formulation of the multiconfiguration time-dependent Hartree theory“, *J. Chem. Phys.* **119**, 1289 (2003).
- [91] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*, 3. Aufl. (Society for Industrial und Applied Mathematics, Philadelphia, 1999).
- [92] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle und H.-D. Meyer, *The MCTDH Package, Version 8.4 (2007)*, <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/>.
- [93] T. E. Oliphant, „Python for Scientific Computing“, *Comput. Sci. Eng.* **9**, 10 (2007).

- [94] S. F. Völker, T. Dellermann, H. Ceymann, M. Holzapfel und C. Lambert, „Synthesis, electrochemical, and optical properties of low band gap homo- and copolymers based on squaraine dyes“, *J. Polym. Sci. Part A: Polym.* **52**, 890 (2014).
- [95] S. F. Völker und C. Lambert, „Exciton Coupling Effects in Polymeric cis-Indolenine Squaraine Dyes“, *Chemistry of Materials* **24**, 2541 (2012).
- [96] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan und U. Banin, „Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes“, *Science* **295**, 1506 (2002).
- [97] G. Qian, Z. Zhong, M. Luo, D. Yu, Z. Zhang, Z. Y. Wang und D. Ma, „Simple and Efficient Near-Infrared Organic Chromophores for Light-Emitting Diodes with Single Electroluminescent Emission above 1000 nm“, *Adv. Mater.* **21**, 111 (2009).
- [98] B. Stender, S. F. Völker, C. Lambert und J. Pflaum, „Optoelectronic processes in squaraine dye-doped OLEDs for emission in the near-infrared“, *Adv. Mater.* **25**, 2943 (2013).
- [99] A. Becker, C. Hessenius, K. Licha, B. Ebert, U. Sukowski, W. Semmler, B. Wiedenmann und C. Grötzinger, „Receptor-targeted optical imaging of tumors with near-infrared fluorescent ligands.“, *Nat. Biotechnol.* **19**, 327 (2001).
- [100] S. Bhargava, K. Licha, T. Knaute, B. Ebert, A. Becker, C. Grötzinger, C. Hessenius, B. Wiedenmann, J. Schneider-Mergener und R. Volkmer-Engert, „A complete substitutional analysis of VIP for better tumor imaging properties.“, *J. Mol. Recognit.* **15**, 145 (2002).
- [101] K. Licha und C. Olbrich, „Optical imaging in drug discovery and diagnostic applications.“, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **57**, 1087 (2005).
- [102] S. A. Hilderbrand und R. Weissleder, „Near-infrared fluorescence: application to *in vivo* molecular imaging.“, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **14**, 71 (2010).
- [103] X. Qu, Q. Liu, X. Ji, H. Chen, Z. Zhou und Z. Shen, „Enhancing the Stokes' shift of BODIPY dyes *via* through-bond energy transfer and its application for Fe<sup>3+</sup>-detection in live cell imaging“, *Chem. Commun.* **48**, 4600 (2012).
- [104] P. Suppan und N. Ghoneim, *Solvatochromism* (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997).
- [105] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2: Die Chemische Bindung* (Verlag Chemie, Weinheim, 1978).
- [106] M. J. Paterson, M. J. Bearpark, M. A. Robb, L. Blancafort und G. A. Worth, „Conical intersections: A perspective on the computation of spectroscopic Jahn–Teller parameters and the degenerate ‘intersection space’“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2100 (2005).
- [107] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel, Hrsg., *Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment* (World Scientific, Singapore, 2004).

- [108] W. Domcke, H. Köppel und L. S. Cederbaum, „Spectroscopic effects of conical intersections of molecular potential energy surfaces“, *Mol. Ph.* **43**, 851 (1981).
- [109] G. Orlandi und W. Siebrand, „Mechanisms of vibronic intensity borrowing“, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 465 (1972).
- [110] J. K. Sprafke, D. V. Kondratuk, M. Wykes, A. L. Thompson, M. Hoffmann, R. Drevinskas, W.-H. Chen, C. K. Yong, J. Kärnbratt, J. E. Bullock, M. Malfois, M. R. Wasielewski, B. Albinsson, L. M. Herz, D. Zigmantas, D. Beljonne und H. L. Anderson, „Belt-shaped  $\pi$ -systems: relating geometry to electronic structure in a six-porphyrin nanoring“, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17262 (2011).
- [111] E. E. Jelley, „Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State“, *Nature* **138**, 1009 (1936).
- [112] G. Scheibe, „Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache“, *Angewandte Chemie* **50**, 212 (1937).
- [113] P. B. Walczak, A. Eisfeld und J. S. Briggs, „Exchange narrowing of the J band of molecular dye aggregates“, *J. Chem. Phys.* **128**, 044505 (2008).
- [114] T. Kobayashi, Hrsg., *J-Aggregates* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [115] A. Eisfeld und J. S. Briggs, „The J- and H-bands of organic dye aggregates“, *Chem. Phys.* **324**, 376 (2006).
- [116] J. S. Briggs und A. Herzenberg, „Sum rules for the vibronic spectra of helical polymers“, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **3**, 1663 (1970).
- [117] A. Eisfeld, J. Seibt und V. Engel, „On the inversion of geometric parameters from absorption and circular dichroism spectroscopy of molecular dimers“, *Chem. Phys. Lett.* **467**, 186 (2008).
- [118] F. C. Spano, „The spectral signatures of Frenkel polarons in H- and J-aggregates.“, *Acc. Chem. Res.* **43**, 429 (2010).
- [119] R. L. Fulton und M. Gouterman, „Vibronic Coupling. II. Spectra of Dimers“, *J. Chem. Phys.* **41**, 2280 (1964).
- [120] F. C. Spano, „Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regio-regular poly(3-hexylthiophene) thin films“, *J. Chem. Phys.* **122**, 234701 (2005).
- [121] F. C. Spano, „Absorption in regio-regular poly(3-hexyl)thiophene thin films: Fermi resonances, interband coupling and disorder“, *Chem. Phys.* **325**, 22 (2006).
- [122] C. Didraga, J. A. Klugkist und J. Knoester, „Optical Properties of Helical Cylindrical Molecular Aggregates: The Homogeneous Limit“, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11474 (2002).
- [123] A. Eisfeld, L. Braun, W. T. Strunz, J. S. Briggs, J. Beck und V. Engel, „Vibronic energies and spectra of molecular dimers“, *J. Chem. Phys.* **122**, 134103 (2005).

- [124] J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, Z. Chen, V. Dehm und F. Würthner, „On the geometry dependence of molecular dimer spectra with an application to aggregates of perylene bisimide“, *Chem. Phys.* **328**, 354 (2006).
- [125] J. Seibt, V. Dehm, F. Würthner und V. Engel, „Absorption spectroscopy of molecular trimers“, *J. Chem. Phys.* **126**, 164308 (2007).
- [126] E. S. Medvedev und V. I. Osheroff, *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules* (Springer, Berlin, 1995).
- [127] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë, *Quantenmechanik*, 3. Aufl., Bd. 2 (Walter de Gruyter, Berlin, 2008).
- [128] S. F. Völker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, K. Renziehausen, V. Engel und C. Lambert, „Singlet–Singlet Exciton Annihilation in an Exciton-Coupled Squaraine–Squaraine Copolymer: A Model toward Hetero-J-Aggregates“, *J. Phys. Chem. C* **118**, 17467 (2014).
- [129] F. C. Spano, „Analysis of the UV/Vis and CD spectral line shapes of carotenoid assemblies: spectral signatures of chiral H-aggregates.“, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4267 (2009).
- [130] K. A. Kistler, C. M. Pochas, H. Yamagata, S. Matsika und F. C. Spano, „Absorption, Circular Dichroism, and Photoluminescence in Perylene Diimide Bichromophores: Polarization-Dependent H- and J-Aggregate Behavior“, *J. Phys. Chem. B* **116**, 77 (2012).
- [131] C. M. Pochas, K. A. Kistler, H. Yamagata, S. Matsika und F. C. Spano, „Contrasting photophysical properties of star-shaped vs linear perylene diimide complexes.“, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3056 (2013).
- [132] W. T. Simpson und D. L. Peterson, „Coupling Strength for Resonance Force Transfer of Electronic Energy in Van der Waals Solids“, *J. Chem. Phys.* **26**, 588 (1957).
- [133] J. Roden, G. Schulz, A. Eisfeld und J. Briggs, „Electronic energy transfer on a vibrationally coupled quantum aggregate“, *J. Chem. Phys.* **131**, 044909 (2009).
- [134] D. Bialas, E. Kirchner und F. Würthner, „Folding-induced exciton coupling in homo- and heterodimers of merocyanine dyes.“, *Chem. Commun.* **52**, 3777 (2016).
- [135] J. Seibt, A. Lohr, F. Würthner und V. Engel, „Circular dichroism and absorption spectroscopy of merocyanine dimer aggregates: molecular properties and exciton transfer dynamics from time-dependent quantum calculations.“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 6214 (2007).
- [136] H. Yamagata und F. C. Spano, „Vibronic coupling in quantum wires: Applications to polydiacetylene“, *J. Chem. Phys.* **135**, 054906 (2011).

- [137] J. Seibt, T. Winkler, K. Renziehausen, V. Dehm, F. Würthner, H.-D. Meyer und V. Engel, „Vibronic Transitions and Quantum Dynamics in Molecular Oligomers: A Theoretical Analysis with an Application to Aggregates of Perylene Bisimides“, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13475 (2009).
- [138] M. Schröter, S. D. Ivanov, J. Schulze, S. P. Polyutov, Y. Yan, T. Pullerits und O. Kühn, „Exciton-vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of Frenkel excitons in molecular aggregates“, *Phys. Rep.* **567**, 1 (2015).
- [139] A. G. Dijkstra, T. la Cour Jansen und J. Knoester, „Localization and coherent dynamics of excitons in the two-dimensional optical spectrum of molecular J-aggregates“, *J. Chem. Phys.* **128**, 164511 (2008).
- [140] C. Gneiting, F. R. Anger und A. Buchleitner, „Incoherent ensemble dynamics in disordered systems“, *Phys. Rev. A* **93**, 032139 (2016).
- [141] P. W. Anderson, „Absence of Diffusion in Certain Random Lattices“, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [142] A. H. Zewail, „Laser selective chemistry – is it possible?“, *Phys. Today* **33**, 27 (1980).
- [143] F. F. Crim, „Vibrationally Mediated Photodissociation: Exploring Excited-State Surfaces and Controlling Decomposition Pathways“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 397 (1993).
- [144] J. Seibt und A. Eisfeld, „Intermolecular torsional motion of a  $\pi$ -aggregated dimer probed by two-dimensional electronic spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **136**, 024109 (2012).
- [145] V. Settels, W. Liu, J. Pflaum, R. F. Fink und B. Engels, „Comparison of the electronic structure of different perylene-based dye-aggregates.“, *J. Comput. Chem.* **33**, 1544 (2012).
- [146] M. Kess, C. Brüning und V. Engel, „Multiple time scale population transfer-dynamics in coupled electronic states“, *Chem. Phys.* **442**, 26 (2014).
- [147] M. Keß, „Wellenfunktionsbasierte Beschreibung der zweidimensionalen vibronischen Spektroskopie von molekularen Aggregaten und Ladungstransfersystemen“, Diss. (Universität Würzburg, 2016).
- [148] A. Eisfeld, „Phase directed excitonic transport and its limitations due to environmental influence“, *Chem. Phys.* **379**, 33 (2011).
- [149] E. O. Muñiz, „A Method for Deriving Various Formulas in Electrostatics and Electromagnetism Using Lagrange’s Trigonometric Identities“, *Am. J. Phys.* **21**, 140 (1953).
- [150] I. M. Ryshik und I. S. Gradstein, *Summen-, Produkt-, und Integraltafeln* (VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957).

# Dank

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran gilt mein Dank Prof. Dr. Volker Engel, der mir die Möglichkeit gab, auf einem spannenden Forschungsgebiet zu promovieren und mir dabei als Betreuer zur Seite stand. Er ermöglichte mir die Teilnahme an Tagungen, Workshops und Forschungsaufenthalten im In- und Ausland, auf denen ich wichtigen Input für meine Arbeit bekam. Und auch, wenn es einmal nicht so gut lief, konnte ich auf immer auf seine Unterstützung mit Humor und Geduld zählen. Vielen Dank!

Außerdem geht ein großer Dank an alle gegenwärtigen und ehemaligen Mitglieder des AK Engel, mit denen ich zusammenarbeiten durfte. Johannes Wehner, Dr. Martin Keß, Kilian Hader, Julian Albert, Dr. Klaus Renziehausen, Dr. Mirjam Falge, Dr. Alexander Schubert, Dr. Jost Henkel, Dr. Robert Eisner, Michael Wenzel, Julian Hausner, Eileen Welz und Thomas Schaupp haben für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und viel Spaß bei der Arbeit gesorgt. Besonders Johannes und Martin, die mich über Jahre als Bürokollegen ausgehalten haben und dabei immer für interessante fachliche (und nicht so fachliche) Diskussionen Zeit hatten, bin ich sehr dankbar.

Zur tollen Atmosphäre haben freilich auch die Mitglieder des AK Engels beigetragen. Besonders die gemeinsamen Kaffeepausen, Feiern, Ausflüge und Skiseminare werden mir in guter Erinnerung bleiben. Ich möchte an dieser Stelle speziell Anna Heilos, Dr. Christof Walter, Dr. Vera Stehr und Prof. Dr. Bernd Engels für die ausgezeichnete Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Squarain-Spektren danken.

Im gleichen Atemzuge möchte ich auch Prof. Dr. Christoph Lambert und Sebastian F. Völker danken, die die spektroskopischen Experimente an den Squarain-Farbstoffen durchgeführt haben und mir ihre Daten bereitwillig zur Verfügung stellten.

Ein ganz herzlicher Dank geht an Prof. Dr. Christoph Meier für zwei wunderbare Gastaufenthalte in Toulouse im Rahmen des PROCOPE-Förderprogramms. Die außerordentlich hilfreichen Diskussionen dort haben letztlich den Grundstein für die Untersuchung des Selbstlokalisierungseffekts gelegt.

Bei Prof. Dr. Ingo Fischer möchte ich mich dafür bedanken, dass er sich bereit erklärt hat, diese Arbeit zu begutachten. Darüber hinaus haben er selbst und sein Arbeitskreis sich in der für mich nur kurzen Zeit vor dem Umzug auf den Campus Hubland Nord um ein ebenso gutes Arbeitsklima im zweiten Stock der PC verdient gemacht.

Eine solch entspannte Arbeitsatmosphäre, wie ich sie vorgefunden habe, wäre allerdings ohne Uschi Rüppel nicht möglich gewesen. Ihre Hilfe und Ausdauer in allen Verwaltungs- und Organisationsfragen haben es mir möglich gemacht, mich voll und ganz auf meine Arbeit zu konzentrieren, und können nicht genug gewürdigt werden.

Des weiteren geht mein Dank an Aleksander Paravac, Markus Kiunke und Stefan Siegel für ihre Hilfe bei technischen und insbesondere IT-Problemen. Ihnen dreien, sowie Sigrid Paravac, Bianca Klose, Sarah Kempf, Björn Titze, Dr. Urs Ganse, Dr. Natalia Lewandowska, Dr. Patrick Kilian und Dr. Andreas Sperlich bin ich darüber hinaus für die klugen „dummen“ Fragen dankbar, die sie als mehr oder weniger Fachfremde stellten, und die mir halfen, mein Thema aus einem anderen Blickwinkel zu betrachten. Auch die Diskussionen zu vielen anderen Themen haben meinen Horizont immer wieder erweitert. Schließlich gilt meine ganz besondere Dankbarkeit meinen Eltern Barbara und Klaus, meinen Schwestern Kathrin und Sarah, meinem Schwager Thorsten und nicht zuletzt meiner Oma Margot. Sie alle haben mir zu jedem Zeitpunkt meines Studiums und der Promotion hilfreich zur Seite gestanden und haben mich stets unterstützt und ermutigt.