

# Simulationen zur transienten Absorptionsspektroskopie an Energie- und Ladungstransfersystemen



## Dissertation

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

vorgelegt von

**Fabian Glaab**

aus Kleinkahl

Würzburg 2021





**Simulationen zur transienten  
Absorptionsspektroskopie an Energie- und  
Ladungstransfersystemen**

**Dissertation**

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

vorgelegt von

**FABIAN GLAAB**

aus Kleinkahl

Würzburg 2021

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	Allgemeine Grundlagen . . . . .	5
2.2	Zeitentwicklung quantenmechanischer Systeme . . . . .	6
2.3	Potentialflächen und der elektronische Hamiltonoperator . . . . .	9
2.4	Ladungstransfer in gemischtvalenten Systemen . . . . .	11
2.5	Generalisierte Mulliken-Hush Theorie . . . . .	14
2.5.1	Erweiterung des Mulliken-Hush-Formalismus . . . . .	14
2.5.2	Generalisierung des Formalismus von Mulliken und Hush . . . . .	18
2.6	Grundlagen der Spektroskopie . . . . .	20
2.6.1	Feldwechselwirkung und Polarisierung . . . . .	20
2.6.2	Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	22
2.6.3	Lineare Absorptionsspektren . . . . .	24
2.7	Richtungsauffrennung der Polarisierungssignale . . . . .	26
<b>3</b>	<b>System-Bad-Wechselwirkung</b>	<b>29</b>
3.1	Dichtematrizen und die Von-Neumann-Gleichung . . . . .	29
3.2	Badkorrelationsfunktionen . . . . .	34
3.3	Die spektrale Dichte . . . . .	38
3.4	Relaxationsgleichungen . . . . .	40
3.5	Präzisierung der Sprungraten . . . . .	43
3.6	Stochastische Schrödingergleichung . . . . .	44
3.6.1	Der Quantum-Jump-Algorithmus . . . . .	45
3.6.2	Äquivalenz zur Dichtematrixpropagation . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Numerische Grundlagen</b>	<b>51</b>
4.1	Das verwendete Einheitensystem . . . . .	51
4.2	Diskretisierung des Zeit- und Ortsraumes . . . . .	51

4.3	Die Split-Operator Methode . . . . .	52
4.4	Matrixdarstellung von Propagatoren . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Ladungstransfer mit einem Vibrationsfreiheitsgrad</b>	<b>55</b>
5.1	Das Modellsystem . . . . .	55
5.1.1	Der Hamiltonoperator in der Ortsbasis . . . . .	55
5.1.2	Transformation in die Eigenfunktionsbasis . . . . .	59
5.1.3	Feldwechselwirkung und Propagation . . . . .	61
5.2	Modellierung transienter Absorptionsspektren und Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	63
5.3	Populations- und Wellenpaketdynamik . . . . .	69
5.4	Zusammenfassung . . . . .	75
<b>6</b>	<b>Ladungstransfer mit zwei Vibrationsfreiheitsgraden</b>	<b>77</b>
6.1	Das Modellsystem . . . . .	77
6.1.1	Der Hamiltonoperator in der Ortsbasis . . . . .	77
6.1.2	Transformation in die Eigenfunktionsbasis . . . . .	85
6.2	Modellierung linearer Absorptionsspektren . . . . .	87
6.3	Berechnung transienter Absorptionsspektren . . . . .	90
6.4	Populations- und Wellenpaketdynamik . . . . .	95
6.5	Zusammenfassung . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Untersuchung von Exziton-Exziton-Annihilierung</b>	<b>105</b>
7.1	Modellsystem und Theorie . . . . .	105
7.2	Spektren und Populationsdynamik . . . . .	110
7.3	Zusammenfassung . . . . .	118
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>123</b>
<b>Anhang A</b>		<b>125</b>
A.1	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren . . . . .	125
A.2	Spezifizierung der System-Bad-Kopplung . . . . .	127
A.3	Ausspuren von $\langle \hat{F}_I \rangle$ . . . . .	128
A.4	Umformen der Badkorrelationsfunktionen . . . . .	129

---

A.5	Die Matrixelemente $\dot{\rho}_I(t)_{nn'}$ . . . . .	131
A.6	Rücktransformations ins Schrödingerbild . . . . .	133
A.7	Analytische Lösung von $\mathcal{R}(\mathcal{F})$ . . . . .	134
<b>Anhang B</b>		<b>137</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>		<b>139</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>		<b>140</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>		<b>144</b>
<b>Literatur</b>		<b>147</b>
<b>Danksagung</b>		<b>151</b>



# 1 Einleitung

Mit der Entwicklung des Lasers in den 1960er Jahren und dessen stetiger Weiterentwicklung bis hin zum Femtosekundenlaser eröffnete sich das Forschungsfeld der Kurzzeitspektroskopie [1–5]. Durch die damit einhergehende Möglichkeit Vorgänge auf einer Sub-Picosekundenskala zeitaufgelöst zu untersuchen, konnten Prozesse wie die Vibrationsbewegung eines Moleküls oder das Brechen chemischer Bindungen erstmals systematisch erforscht und verstanden werden. Es entstanden zahlreiche Messmethoden, von denen viele auf dem Anrege-Abfrage-Prinzip beruhen (engl. *pump-probe spectroscopy*) [6–9]. Ein prominentes Beispiel dieser Methodik ist das der transienten Absorptionsspektroskopie (TA-Spektroskopie) [10, 11]. Dabei wird ein System (z.B. ein Molekül) durch einen Laserpuls (Pump-Puls) angeregt und das Absorptionsspektrum eines zweiten, zeitverzögerten Pulses (Probe-Puls) gemessen. Durch wiederholte Messungen zu verschiedenen Verzögerungszeiten wird die zeitliche Entwicklung angeregter Zustände abgebildet. Die hohe Komplexität realer Systeme führt jedoch dazu, dass die Zusammenhänge zwischen spektralen Übergängen und der internen Dynamik oftmals nicht eindeutig aus den Messdaten hervorgehen. Daher ist diese Art der zeitabhängigen Spektroskopie stark von einer theoretischen Analyse abhängig [12, 13].

Als wichtige Vertreter von Abläufen auf einer Femtosekundenskala sind Ladungstransferprozesse an einer Vielzahl chemischer, biologischer und physikalischer Vorgänge beteiligt und stehen oft im Fokus der Entwicklung von Technologien wie Halbleitern, LEDs und Photovoltaik [14–17]. Als vergleichsweise simple Modellssysteme spielen gemischtvalente (MV für engl. *mixed valence*) Verbindungen für die Untersuchung solcher Prozesse eine wichtige Rolle [18–23]. Sie bestehen aus zwei oder mehr unterschiedlich geladenen Redoxzentren, die über eine gesättigte oder ungesättigte Brücke miteinander verbunden sind [24, 25], wobei der Ladungstransfer zwischen den Redoxzentren verläuft [21].

Ein weiterer wichtiger Prozess im Femtosekundenbereich ist die Exziton-Exziton-Annihilierung [26–32]. Dabei werden in einem Aggregat durch ein elektrisches Feld zunächst mehrere Exzitonen erzeugt [33]. Wechselwirken zwei dieser Exzitonen, kann

eines seine Anregungsenergie übertragen und ein höher angeregtes Exziton erzeugen, während es selbst in den Grundzustand zurückkehrt. Durch die anschließende Relaxation des höher angeregten Zustands wird effektiv ein Exziton annihiliert [34]. Diese Arbeit befasst sich hauptsächlich mit der kurzzeitspektroskopischen Untersuchung von photoinduzierten Ladungstransferprozessen in gemischtvalenten Verbindungen. Darüber hinaus wird auf die Annihilierung von Exzitonen in Homodimeren eingegangen. Dazu werden verschiedene sowohl vibronische als auch elektronische Modelle verwendet, um die wichtigsten optischen Eigenschaften der Zielsysteme wiederzugeben. Zur Simulation endlicher Lebensdauer angeregter Zustände kommt der Quantum-Jump-Algorithmus zum Einsatz [35]. Dieser Monte-Carlo-Ansatz [36] beschreibt die Wechselwirkung des Systems mit dem Bad durch eine stochastische Schrödingergleichung [37–40] und wurde bereits erfolgreich für die Untersuchung von Pump-Probe-Messungen [41], aber auch weiterer Spektroskopiemethoden verwendet [42, 43]. Da zur Berechnung der Spektren ein nicht-störungstheoretischer Ansatz gewählt wird, enthalten die Signale Beiträge einer Vielzahl an möglichen Ordnungen und Emissionsrichtungen. In einem TA-Experiment werden jedoch nur Signale in Richtung des Probe-Pulses detektiert, weshalb es notwendig ist, diese aus den übrigen Beiträgen zu extrahieren. Zu diesem Zweck kommt eine von W. Domcke *et al.* anhand eines ungekoppelten Zweiniveausystems entwickelte Methode zum Einsatz [44–46], welche für die verwendeten komplexeren Modellsysteme teilweise modifiziert wird.

Die Gliederung der Arbeit lautet wie folgt: In Kapitel 2 werden die für diese Arbeit wichtigsten quantenmechanischen, spektroskopischen und mathematischen Zusammenhänge erläutert. Anschließend wird in Kapitel 3 näher auf den Dichtematrixformalismus, die System-Bad-Wechselwirkung und den verwendeten Simulationsalgorithmus, gefolgt von den numerischen Grundlagen in Kapitel 4, eingegangen. Die Diskussion der Ergebnisse beginnt in Kapitel 5. Hier wird der Ladungstransfer innerhalb einer MV-Verbindung für verschiedene Lösungsmittel untersucht. Als Grundlage dient ein Modellsystem eindimensionaler harmonischer Oszillatoren ohne explizite Beteiligung der Brücke. Zur Anpassung der Modellparameter stehen experimentell gemessene TA-Spektren zur Verfügung [21]. Kapitel 6 behandelt Ladungstransferprozesse mehrerer MV-Verbindungen innerhalb eines Systems zweidimensionaler harmonischer Oszillatoren unter Berücksichtigung der Brückeneinheit. Zuletzt folgt in Kapitel 7 die Untersuchung der Annihilierung von Exzitonen. Dabei kommt ein

---

elektronisches Modell eines Homodimeraggregates zum Einsatz. Abschließend befinden sich in den Kapiteln 8 und 9 Zusammenfassungen der Ergebnisse in deutscher und englischer Sprache.



# 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Allgemeine Grundlagen

In der Quantenmechanik wird ein System durch einen Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  mit der Normierungsbedingung

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (2.1)$$

beschrieben, der alle Informationen über das System enthält. Gegeben sei ein vollständiges Orthonormalsystem von Zuständen  $|a_n\rangle$ , d. h. es gelten die Orthogonalitätsbedingung

$$\langle a_n | a_m \rangle = \delta_{nm} \quad (2.2)$$

mit dem Kronecker-Delta  $\delta_{nm}$  und die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n |a_n\rangle\langle a_n| = \underline{\underline{1}} \quad (2.3)$$

mit der Einheitsmatrix  $\underline{\underline{1}}$ . In dieser Arbeit wird die Matrixschreibweise immer durch eine doppelte Unterstreichung dargestellt. Die Darstellung eines Zustandsvektors in dieser Basis ist dann

$$|\psi\rangle = \sum_n |a_n\rangle \underbrace{\langle a_n | \psi \rangle}_{c_n} = \sum_n c_n |a_n\rangle. \quad (2.4)$$

Die Projektionen von  $|\psi\rangle$  auf die Zustände  $|a_n\rangle$  ergeben die Koeffizienten  $c_n$ , welche als Gewichtungsfaktoren der einzelnen Zustände in dieser Basis verstanden werden können. Da die Eigenzustände  $|x\rangle$  des Ortsoperators keine diskreten Eigenwerte besitzen, gelten für den Ortsraum die Vollständigkeitsrelation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle\langle x| dx = 1 \quad (2.5)$$

und die Orthogonalitätsbedingung

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \quad (2.6)$$

mit der Dirac-Deltafunktion  $\delta(x - x')$ . Damit ergibt sich

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

für die Darstellung des Zustandsvektors im Ortsraum, die anstatt diskreter Koeffizienten die ortsabhängige Wellenfunktion  $\psi(x)$  liefert. Aus Gleichung (2.1) lässt sich die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (2.8)$$

in dieser Basisdarstellung ableiten. Laut der statistischen Interpretation der Quantenmechanik ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem bestimmten Ortsintervall zu beobachten, gleich dem Integral über seine ortsabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte in diesem Intervall. Die Wahrscheinlichkeitsdichte wird über das Absolutquadrat der Wellenfunktion ausgedrückt. Das bedeutet nach Gleichung (2.8), dass die Wahrscheinlichkeit des Teilchens, sich irgendwo im Raum zu befinden, gleich eins sein muss. Ausgehend davon lässt sich der Erwartungswert

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \quad (2.9)$$

eines Operators  $\hat{O}$  als das am wahrscheinlichsten zu beobachtende Ergebnis der zugehörigen Observablen interpretieren.

## 2.2 Zeitentwicklung quantenmechanischer Systeme

Die Zeitabhängigkeit quantenmechanischer Systeme wird allgemein durch die zeitabhängige Schrödingergleichung (SGL)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.10)$$

mit dem von der Zeit  $t$  abhängigen Zustandvektor  $|\psi(t)\rangle$ , auf den der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  wirkt, beschrieben. Zusätzlich gehen die imaginäre Einheit  $i$  und das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$  mit in die Gleichung ein. Die Entwicklung in

der Zeit kann durch den unitären Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(t, t_0)$ , nachfolgend als Propagator bezeichnet, beschrieben werden. Dabei wird ein System gemäß

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (2.11)$$

von einem Anfangszustand  $|\psi(t_0)\rangle$  ausgehend zu einem späteren Zeitpunkt  $t$  propagiert. Damit diese Entwicklung die zeitabhängige SGL erfüllt, muss der Propagator unter der Annahme eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators in der Form

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \quad (2.12)$$

vorliegen. Ist die Zeitunabhängigkeit von  $\hat{H}$  nicht erfüllt, ergibt sich der Propagator zu

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathcal{T}} e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t \hat{H}(t')dt'} \quad (2.13)$$

mit dem Zeitordnungsoperator  $\hat{\mathcal{T}}$ . Wählt man das Zeitintervall  $dt = t - t_0$  jedoch hinreichend klein, sodass der dadurch entstandene Fehler vernachlässigbar gering wird, kann die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators näherungsweise als parametrisch angenommen werden:

$$\hat{H}(t) \rightarrow \hat{H}(t_0 + dt). \quad (2.14)$$

Damit vereinfacht sich der Ausdruck des Propagators zu

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t_0+dt)dt}. \quad (2.15)$$

Die Entwicklung des zeitabhängigen Zustandsvektors

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \underbrace{\langle \phi_n | \psi(t) \rangle}_{c_n(t)} = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle \quad (2.16)$$

in die Basis der zeitunabhängigen Eigenzustände  $|\phi_n\rangle$  des Hamiltonoperators ergibt die zeitabhängigen Koeffizienten  $c_n(t)$ . Damit lässt sich die zeitabhängige SGL zu

$$\sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} |\phi_n\rangle = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) \hat{H} |\phi_n\rangle \quad (2.17)$$

umformen. Gemäß der zeitunabhängigen SGL

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (2.18)$$

liefert die Anwendung des Hamiltonoperators auf seine Eigenzustände deren Eigenenergien  $E_n$ . Setzt man diesen Zusammenhang in Gleichung (2.17) ein und multipliziert mit  $\langle\phi_m|$  von links, gelangt man zu folgendem Ausdruck:

$$\sum_n \frac{d c_n(t)}{dt} \underbrace{\langle\phi_m|\phi_n\rangle}_{\delta_{nm}} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n E_n c_n(t) \underbrace{\langle\phi_m|\phi_n\rangle}_{\delta_{nm}}. \quad (2.19)$$

Nutzt man die Orthogonalität der Zustände aus, ergibt sich daraus

$$\frac{d}{dt} c_m(t) = -\frac{i}{\hbar} E_m c_m(t), \quad (2.20)$$

wodurch klar wird, dass

$$c_m(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (2.21)$$

gelten muss. Zusätzlich kann auch der Propagator in Form der Eigenenergien  $E_n$  ausgedrückt werden, indem man zunächst Gleichung (2.16) in Gleichung (2.11) einsetzt:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) \sum_n c_n(t_0) |\phi_n\rangle = \sum_n c_n(t_0) \hat{U}(t, t_0) |\phi_n\rangle. \quad (2.22)$$

Anschließend lässt sich anhand der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion zeigen, dass

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\phi_n\rangle = \sum_m \frac{(-\frac{i}{\hbar} t)^m \hat{H}^m}{m!} |\phi_n\rangle = \sum_m \frac{(-\frac{i}{\hbar} t)^m E_n^m}{m!} |\phi_n\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\phi_n\rangle \quad (2.23)$$

gilt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Propagation einer Wellenfunktion in der Basis ihrer Eigenfunktionen allein durch die Zeitentwicklung von Koeffizienten mit den zugehörigen Eigenwerten beschrieben werden kann:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} c_n(t_0) |\phi_n\rangle. \quad (2.24)$$

## 2.3 Potentialflächen und der elektronische Hamiltonoperator

Die Anwendung des Hamiltonoperators

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.25)$$

auf eine Eigenfunktion  $\Psi(r, R)$  gibt deren Gesamtenergie  $E$  wieder. Der molekulare Hamiltonian enthält alle möglichen Wechselwirkungen der Kerne und Elektronen untereinander und ist von den Elektronenkoordinaten  $r$  und den Kernkoordinaten  $R$  abhängig. Er hat die Form

$$\begin{aligned} \hat{H}(r, R) = & \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R,i}^2}_{\hat{T}_k(R)} - \underbrace{\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r,i}^2}_{\hat{T}_e(r)} + \\ & \underbrace{+\sum_{i>j} \frac{a Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_k(R)} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_e(r)} - \underbrace{\sum_{ij} \frac{a Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_{ek}(r,R)}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Die kinetischen Terme  $\hat{T}$  der Elektronen (Index  $e$ ) und der Kerne (Index  $k$ ) enthalten die Ableitungen  $\nabla_{r,i}$  bzw.  $\nabla_{R,i}$  nach den jeweils zugehörigen Koordinaten sowie die Elektronenmasse  $m_e$  und die Massen der Kerne  $M_i$ . In den Coulombtermen  $\hat{V}$ , welche die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen und Kerne untereinander beschreiben, finden sich die Kernladungszahlen  $Z_i$ , die Elementarladung  $e$  und der Faktor  $a = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$  mit der elektrischen Feldkonstanten  $\epsilon_0$ . Die Anziehung zwischen Elektronen und Kernen  $\hat{V}_{ek}(r, R)$  nimmt dabei durch die doppelte Koordinatenabhängigkeit eine Sonderrolle ein, wodurch keine einfache Separation in einen elektronen- und einen kernabhängigen Teil möglich ist. Für größere Systeme würde die Lösung von Gleichung (2.25) realistische Rechenkapazitäten übersteigen, weshalb folgendes Vorgehen zur Anwendung kam: Zunächst wird durch Lösen der elektronischen SGL

$$\underbrace{[\hat{T}_e(r) + \hat{V}_e(r) + \hat{V}_k(R) + \hat{V}_{ek}(r, R)]}_{\hat{H}_{el}(r,R)} \varphi_n(r, R) = V_n(R) \varphi_n(r, R) \quad (2.27)$$

mit dem elektronischen Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}(r, R)$  ein vollständiges Orthonormalsystem aus elektronischen Eigenfunktionen  $\varphi_n(r, R)$  erstellt. Da  $\hat{T}_k(R)$  - und damit die Ableitung nach den Kernkoordinaten - nicht in  $\hat{H}_{el}(r, R)$  enthalten ist, kann die

Abhängigkeit von  $R$  parametrisch betrachtet und somit die elektronische SGL für jeden Wert einzeln gelöst werden. Hieraus ergeben sich die Eigenwerte  $V_n(R)$  der elektronischen Zustände, die auch als (adiabatische) Potentialflächen bezeichnet werden. Die Gesamtwellenfunktion kann dann nach

$$\Psi(r, R) = \sum_n \psi_n(R) \varphi_n(r, R) \quad (2.28)$$

mit den Kernwellenfunktionen  $\psi_n(R)$  in die Basis der elektronischen Eigenfunktionen entwickelt werden. Einsetzen in Gleichung (2.25) und Projektion auf eine elektronische Funktion  $\varphi_m(r, R)$  liefert schließlich

$$\langle \varphi_m(r, R) | \hat{H}(r, R) \sum_n \psi_n(R) | \varphi_n(r, R) \rangle_r \stackrel{\delta_{nm}}{=} E \psi_m(R). \quad (2.29)$$

Berücksichtigt man  $\langle \varphi_m(r, R) | \varphi_n(r, R) \rangle_r = \delta_{nm}$ , lässt sich die linke Seite der Gleichung unter Verwendung der Produktregel nach

$$E \psi_m(R) = \langle \varphi_m(r, R) | (\hat{H}_{el}(r, R) + \hat{T}_k(R)) \sum_n \psi_n(R) | \varphi_n(r, R) \rangle_r \quad (2.30)$$

$$= V_m(R) \psi_m(R) + \sum_n \langle \varphi_m(r, R) | \hat{T}_k(R) \psi_n(R) | \varphi_n(r, R) \rangle_r \quad (2.31)$$

$$= V_m(R) \psi_m(R) + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R,i}^2 \psi_m(R) \quad (2.32)$$

$$- \underbrace{\sum_{n,i} \psi_n(R) \frac{\hbar^2}{2M_i} \langle \varphi_m(r, R) | \nabla_{R,i}^2 | \varphi_n(r, R) \rangle_r}_{T_{nm}^{(1)}(R)} \quad (2.33)$$

$$- \underbrace{\sum_{n,i} \frac{\hbar^2}{M_i} \langle \varphi_m(r, R) | \nabla_{R,i} | \varphi_n(r, R) \rangle_r \nabla_{R,i} \psi_n(R)}_{T_{nm}^{(2)}(R)} \quad (2.34)$$

weiter umformen und resultiert in

$$\sum_n \left( V_n(R) \delta_{nm} + \hat{T}_k(R) \delta_{nm} + T_{nm}^{(1)}(R) + T_{nm}^{(2)}(R) \right) \psi_n(R) = E \psi_m(R). \quad (2.35)$$

Wiederholt man die Projektion für alle  $\varphi_m(r, R)$ , erhält man ein Gleichungssystem,

das sich in Matrixschreibweise zu

$$\underbrace{\left(\underline{\hat{V}}^a + \underline{\hat{T}}^a\right)}_{\underline{\hat{H}}^a} \underline{\psi}^a(R) = E \underline{\psi}^a(R) \quad (2.36)$$

zusammenfassen lässt. Die Potentialmatrix  $\underline{\hat{V}}^a$  und der Operator der kinetischen Energie  $\underline{\hat{T}}^a$  ergeben den adiabatischen Hamiltonoperator  $\underline{\hat{H}}^a$ . An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine einfache Unterstreichung auf die Vektordarstellung hinweist. Der neu eingeführte Index  $a$  gibt hier und im Folgenden an, dass es sich um die adiabatische Darstellung handelt. Ein Abbruch der Entwicklung aus Gleichung (2.27) bei  $n = 2$  würde in Matrixschreibweise zu

$$\left[ \begin{pmatrix} V_1^a(R) & 0 \\ 0 & V_2^a(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} T_k(R) & K_{12}(R) \\ K_{21}(R) & T_k(R) \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1^a(R) \\ \psi_2^a(R) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1^a(R) \\ \psi_2^a(R) \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

führen, wobei die kinetischen Terme auf der Außerdiagonalen zu den kinetischen Kopplungselementen  $K_{nm}(R)$  zusammengefasst sind. Würde man Letztere vernachlässigen, entspräche das der häufig verwendeten Born-Oppenheimer-Näherung, deren Anwendung allerdings im Hinblick auf die Untersuchung von Ladungstransfer nicht ratsam ist. Auf diesen Aspekt wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

## 2.4 Ladungstransfer in gemischtvalenten Systemen

Zur theoretischen Modellierung von Elektronen- bzw. Ladungstransferprozessen in MV-Systemen wird oftmals das Modell nach R. A. Marcus herangezogen [47, 48]. Innerhalb eines Zweiniveau-Systems werden die Redoxzentren durch harmonische Potentialkurven dargestellt, deren Energie über eine Koordinate  $R$  aufgetragen ist, entlang derer der Ladungstransfer hauptsächlich stattfindet. Diese Potentiale sind in Abb. 2.1 schematisch als gestrichelte Linien aufgetragen, wobei das linke Bild dem symmetrischen Fall entarteter Ladungszentren und das rechte Bild dem asymmetrischen Fall mit nicht entarteten Zentren entspricht. In Letzterem sind beide Potentialminima um den Wert  $\Delta$  in der Energie verschoben. Die Reorganisationsenergie  $\lambda$  ist diejenige Energie, die frei wird, wenn sich das System nach optischer Anregung dem neuen Gleichgewicht angepasst hat - sich die Molekülgeometrie und die Solvathülle also "reorganisiert" haben [49]. Sind beide Zentren entartet, entspricht sie außerdem

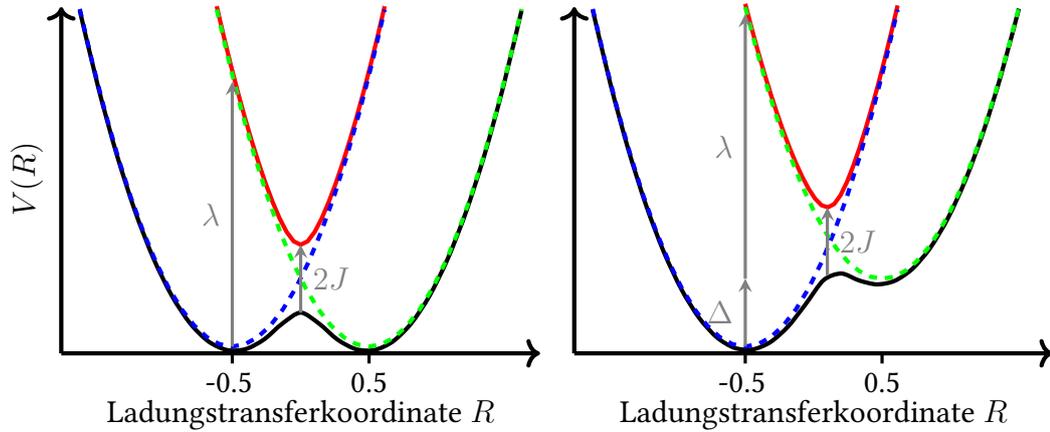


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von eindimensionalen diabatischen (gestrichelte Linien) und adiabatischen (durchgezogene Linien) Potentialflächen eines symmetrischen (links) und eines asymmetrischen (rechts) Ladungstransfersystems.

der Energie einer senkrechten Anregung aus dem Grundzustand, ansonsten muss zusätzlich noch  $\Delta$  aufgewendet werden. Die genannten harmonischen Potentialkurven gehen aus einer Basis hervor, deren elektronische Eigenfunktionen  $\varphi^d(r, R)$  unabhängig von Kernbewegungen sind, wodurch die kinetischen Kopplungsterme verschwinden. Stattdessen treten Außerdiagonalelemente  $J_{nm}$ , die elektronischen Kopplungsterme, in der Potentialmatrix auf. In dieser sogenannten diabatischen Basis ergibt sich Gleichung (2.37) zu

$$\left[ \underbrace{\begin{pmatrix} V_1^d(R) & J_{12} \\ J_{21} & V_2^d(R) \end{pmatrix}}_{\hat{V}^d} + \underbrace{\begin{pmatrix} T_k(R) & 0 \\ 0 & T_k(R) \end{pmatrix}}_{\hat{T}^d} \right] \begin{pmatrix} \psi_1^d(R) \\ \psi_2^d(R) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1^d(R) \\ \psi_2^d(R) \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

mit  $J_{12} = J_{21}$  und dem diabatischen Operator der kinetischen Energie  $\hat{T}^d$ . Die Diagonalisierung der diabatischen Potentialmatrix  $\hat{V}^d$  liefert die adiabatischen Potentialkurven, die im vorherigen Kapitel hergeleitet wurden. Sie sind ebenfalls schematisch in Abb. 2.1 als durchgezogene Linien dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass der Energieunterschied an der Stelle, an der sich die diabatischen Potentiale kreuzen,  $2J$  beträgt. Es tritt also für  $J \neq 0$  eine vermiedene Kreuzung auf, die den angeregten vom Grundzustand trennt. An diesem Punkt ist auch der Effekt der elektronischen Kopplung am stärksten und ein effektiver Rücktransfer der Ladung nach erfolgter op-

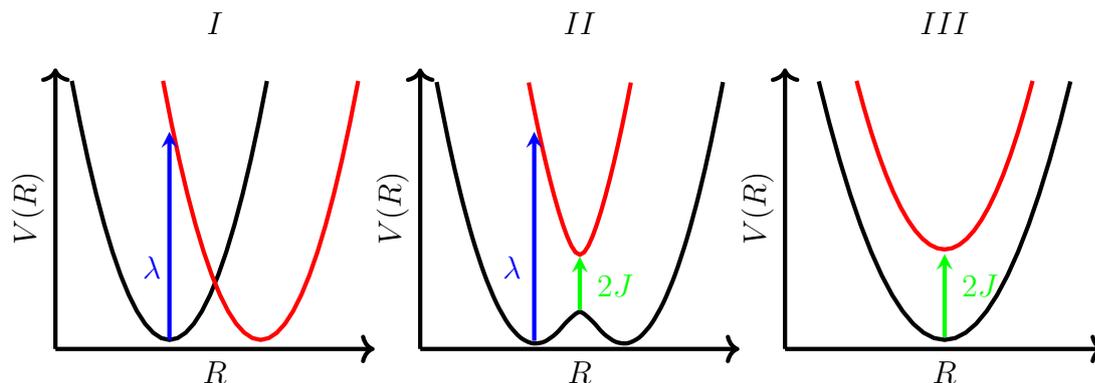


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der drei Robin-Day-Klassen.

tischer Anregung wird möglich. Im adiabatischen Bild sind die Potentiale nicht elektronisch gekoppelt und ein Austausch findet daher über die kinetischen Kopplungsterme  $K_{nm}(R)$  statt. Würde man diese vernachlässigen, ginge dabei ein wichtiger Bestandteil des Ladungstransfers verloren, weshalb die Born-Oppenheimer-Näherung im Rahmen dieser Arbeit nicht angewandt wird. Da der Ladungstransfer entlang der Koordinate  $R$  stattfindet, bietet die adiabatische Darstellung oftmals keinen intuitiven Einblick, wenn ein elektronischer Zustand beide Redoxzentren beinhaltet. Letztere sind dadurch schwerer zu unterscheiden als im diabatischen Bild, wo jedem Zentrum ein separater elektronischer Zustand zugeordnet ist. Jedoch sind nur adiabatische Funktionen und Potentialflächen quantenchemisch zugänglich und die Transformation in die umgekehrte Richtung ist nicht trivial und oftmals nicht eindeutig. In Kapitel 2.5 wird aber mit der Generalisierten Mulliken-Hush-Theorie (GMH-Theorie) ein Formalismus vorgestellt, der für lineare Ladungstransfersysteme eine einfache Möglichkeit bietet, diabatische Potentialflächen zu berechnen.

Vergleicht man in Abb. 2.1 das symmetrische mit dem asymmetrischen System, erkennt man in Letzterem eine deutlich niedrigere energetische Barriere für eine Ladungsrücktransfer, der folglich schneller ablaufen kann. Diese Barriere würde bei steigendem  $\Delta$  weiter abnehmen, bis sie schließlich ihr Minimum erreicht, wenn die blaue Kurve die grüne in ihrem Minimum schneidet, also  $\lambda = \Delta$  gilt. Eine weitere Steigerung von  $\Delta$  würde dann eine Abnahme der Geschwindigkeit des Rücktransfers zur Folge haben. Dieser Bereich wird in der Literatur auch als Marcus-Invertierte Region bezeichnet [50].

Mit der Robin-Day-Klassifizierung findet sich eine anschauliche Möglichkeit, Ladungstransfersysteme anhand des Verhältnisses aus der Reorganisationsenergie  $\lambda$  und der elektronischen Kopplung in verschiedene Grenzfälle einzuteilen, die in Abb. 2.2 schematisch dargestellt sind [51, 52]. Liegen beide Ladungszentren vollkommen lokalisiert vor, lassen sie sich am besten durch zwei ungekoppelte, diabatische Potentiale beschreiben, was der Robin-Day-Klasse I entspricht. In der Klasse II liegt die Ladung teillokalisiert an beiden Zentren vor. Hier führt eine mittlere elektronische Kopplung - also wenn  $2J < \lambda$  gilt - zu einem Doppelminimumpotential im adiabatischen Bild. Ab einer starken Kopplung von  $2J \geq \lambda$  verschwindet die Barriere zwischen beiden Zentren und es ergibt sich eine Potentialfläche mit einfachem Minimum. Dieser Grenzfall wird als Klasse III bezeichnet und die Ladung liegt symmetrisch delokalisiert vor.

## 2.5 Generalisierte Mulliken-Hush Theorie

### 2.5.1 Erweiterung des Mulliken-Hush-Formalismus

Um das diabatische Kopplungselement  $J_{ab}$  durch spektroskopisch zugängliche Größen zu bestimmen, wird oftmals die Gleichung

$$J_{ab} = A \frac{\sqrt{\tilde{\nu}_{\max} \epsilon_{\max} \tilde{\nu}_{1/2}}}{r_{ab}} \quad (2.39)$$

verwendet, die aus Arbeiten von Mulliken und Hush hervorgeht [53, 54]. Das Maximum und die Halbwertsbreite der gemessenen Absorptionsbande  $\tilde{\nu}_{\max}$  bzw.  $\tilde{\nu}_{1/2}$  werden dabei in  $[\text{cm}^{-1}]$  angegeben und der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\max}$  besitzt die Einheit  $[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$ . Der Vorfaktor  $A = 2.5525 \cdot 10^{-6} [\text{eV} \cdot \text{\AA} \cdot \sqrt{\text{mol}}]$  fasst dabei mehrere Naturkonstanten zusammen. Der Abstand zwischen beiden Ladungszentren  $r_{ab}$  muss abgeschätzt werden und geht mit der Einheit  $[\text{\AA}]$  in die Gleichung ein. Allgemein wurde angenommen, dass diese Relation nur im Störungslimit, also nur für schwach gekoppelte Systeme gültig ist [55]. Im Folgenden wird eine Erweiterung des Formalismus vorgestellt, die die Gültigkeit innerhalb eines Zweiniveau-Systems über das Störungslimit hinaus beweist, so lange der Überlapp der diabatischen Zustände vernachlässigt werden kann. Die Herleitung orientiert sich dabei stark an Referenz [56]. Zur besseren Übersicht werden innerhalb dieses Abschnitts alle diabatischen

Größen mit  $a$  bzw.  $b$  und alle adiabatischen Größen mit 1 bzw. 2 als Indizes gekennzeichnet.

Beginnend mit der Grundannahme zweier orthogonaler diabatischer Zustände  $|\psi_a\rangle$  und  $|\psi_b\rangle$  erhält man über deren Linearkombinationen mit den normalisierten, d. h.  $c_a^2 + c_b^2 = 1$ , Mischkoeffizienten  $c_a$  und  $c_b$

$$|\psi_1\rangle = c_a|\psi_a\rangle + c_b|\psi_b\rangle \quad (2.40)$$

$$|\psi_2\rangle = c_a|\psi_b\rangle - c_b|\psi_a\rangle \quad (2.41)$$

die adiabatischen Zustände  $|\psi_n\rangle$ . Die Anwendung des Hamiltonoperators auf  $|\psi_1\rangle$  nach

$$\hat{H}|\psi_1\rangle = \hat{H}(c_a|\psi_a\rangle + c_b|\psi_b\rangle) = E_1(c_a|\psi_a\rangle + c_b|\psi_b\rangle) \quad (2.42)$$

liefert die Eigenenergie  $E_1$ . Die linksseitige Multiplikation mit  $\langle\psi_a|$  oder  $\langle\psi_b|$  führt zu den Ausdrücken

$$c_a \underbrace{\langle\psi_a|\hat{H}|\psi_a\rangle}_{H_{aa}} + c_b \underbrace{\langle\psi_a|\hat{H}|\psi_b\rangle}_{J_{ab}} = c_a E_1 \quad (2.43)$$

bzw.

$$c_a \underbrace{\langle\psi_b|\hat{H}|\psi_a\rangle}_{J_{ba}} + c_b \underbrace{\langle\psi_b|\hat{H}|\psi_b\rangle}_{H_{bb}} = c_b E_1, \quad (2.44)$$

die sich zum Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} H_{aa} - E_1 & J_{ab} \\ J_{ab} & H_{bb} - E_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0 \quad (2.45)$$

zusammenfassen lassen, wobei  $J_{ab} = J_{ba}$  gilt. Der Vorgang wird für  $|\psi_2\rangle$  wiederholt und resultiert in

$$\begin{pmatrix} H_{aa} - E_2 & J_{ab} \\ J_{ab} & H_{bb} - E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -c_b \\ c_a \end{pmatrix} = 0. \quad (2.46)$$

Mit Hilfe der Säkulardeterminanten

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E_n & J_{ab} \\ J_{ab} & H_{bb} - E_n \end{vmatrix} = 0, \quad (2.47)$$

die für nicht-triviale Lösungen gleich null sein muss, lassen sich die Werte der Eigenenergien

$$E_n = \frac{H_{aa} + H_{bb}}{2} \pm \frac{\sqrt{(H_{bb} - H_{aa})^2 + 4J_{ab}^2}}{2} \quad (2.48)$$

bestimmen. Einsetzen von  $E_1$  in Gleichung (2.45) und  $E_2$  in Gleichung (2.46) liefert die Ergebnisse

$$E_1 = H_{aa} - \left( \frac{c_b}{c_a} J_{ab} \right) \quad (2.49)$$

$$E_2 = H_{aa} - \left( \frac{c_a}{c_b} J_{ab} \right), \quad (2.50)$$

mit welchen sich das Produkt der Koeffizienten

$$|c_a c_b| = \frac{|J_{ab}|}{E_2 - E_1} \quad (2.51)$$

berechnen lässt. Über die Definition des Dipolmoments

$$\vec{\mu}_{ij} = -e \langle \psi_i | \sum_n \vec{r}_n | \psi_j \rangle \quad (2.52)$$

eines Ladungstransfer-Übergangs zwischen den beliebigen elektronischen Zuständen  $i$  und  $j$  mit den Vektorkoordinaten der Elektronen  $\vec{r}_n$  und der Elementarladung  $e$  erhalten wir unter Einsetzen der Gleichungen (2.40) sowie (2.41) den Ausdruck

$$\vec{\mu}_{12} = c_a c_b (\mu_{bb} - \mu_{aa}) \quad (2.53)$$

des adiabatischen Übergangsdipolmoments. Hier ging als eine der genannten Grundvoraussetzungen ein vernachlässigbarer Überlapp der diabatischen Zustände ein, weshalb  $\langle \psi_a | \psi_b \rangle = 0$  sowie  $\mu_{ab} = 0$  gilt. Betrachtet man die Definition des Dipolmoments, wird klar, dass man mit

$$r_{ab} = |(\vec{\mu}_{bb} - \vec{\mu}_{aa})/e| \quad (2.54)$$

den Abstand zwischen beiden Ladungszentren erhält, womit sich Gleichung (2.53) zu

$$|\vec{\mu}_{12}| = |c_a c_b| r_{ab} e \quad (2.55)$$

umformen lässt. Einsetzen von Gleichung (2.51) liefert folgenden Zusammenhang für

das diabatische Kopplungselement:

$$|J_{ab}| = \frac{(E_2 - E_1)|\vec{\mu}_{12}|}{e r_{ab}}. \quad (2.56)$$

Um schließlich die Äquivalenz dieses Ausdrucks mit Gleichung (2.39) zu beweisen, wird die Oszillatorstärke eines elektronischen Übergangs zur Betrachtung hinzugezogen. Für diese Größe finden sich die Definitionen

$$f_{\text{os}} = \frac{4 \epsilon_0 m_e c^2 \ln(10)}{N_A e^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (2.57)$$

$$f_{\text{os}} = \frac{8 \pi^2 m_e c \tilde{\nu}_{\text{max}}}{3 h e^2} |\vec{\mu}_{12}|^2, \quad (2.58)$$

die entweder eine Abhängigkeit vom Integral über die Absorptionsbande  $\epsilon(\tilde{\nu})$  (in Wellenzahlen) oder von  $|\vec{\mu}_{12}|$  aufweisen. Die auftretenden Naturkonstanten sind die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0$ , die Masse des Elektrons  $m_e$ , die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$ , die Avogadrokonstante  $N_A$  und das Plancksche Wirkungsquantum  $h$ . Ist die Absorptionsbande gaußförmig, lässt sich das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_{\text{max}} e^{-\beta(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{\text{max}})^2} d\tilde{\nu} = \epsilon_{\text{max}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (2.59)$$

mit

$$\beta = \frac{4 \ln(2)}{\tilde{\nu}_{1/2}^2} \quad (2.60)$$

leicht lösen, wodurch sich Gleichung (2.57) zu

$$f_{\text{os}} = \frac{2 \epsilon_0 m_e c^2 \ln(10) \sqrt{\pi}}{N_A e^2 \sqrt{\ln(2)}} \epsilon_{\text{max}} \tilde{\nu}_{1/2} \quad (2.61)$$

ergibt. Umformen von Gleichung (2.58) nach  $|\vec{\mu}_{12}|^2$  und Einsetzen von Gleichung (2.61) liefert dann

$$|\vec{\mu}_{12}| = \left( \frac{3 h \epsilon_0 c \ln(10) \sqrt{\pi}}{4 \pi^2 N_A \sqrt{\ln(2)}} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{max}} \tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_{\text{max}}}}. \quad (2.62)$$

Weiterhin lässt sich die elektronische Anregungsenergie durch das Absorptionsmaximum ausdrücken:

$$E_2 - E_1 = h c \tilde{\nu}_{\max}. \quad (2.63)$$

Die Lichtgeschwindigkeit geht aufgrund der Angabe in Wellenzahlen von  $\tilde{\nu}_{\max}$  ein. Setzt man Gleichung (2.62) und Gleichung (2.63) in Gleichung (2.56) ein, ergibt sich wieder Gleichung (2.39):

$$J_{ab} = \left( \frac{3 h^3 \epsilon_0 c^3 \ln(10) \sqrt{\pi}}{4 \pi^2 N_A \sqrt{\ln(2)} e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sqrt{\tilde{\nu}_{\max} \epsilon_{\max} \tilde{\nu}_{1/2}}}{r_{ab}} \quad (2.64)$$

$$= 2.5525 \cdot 10^{-6} [\text{eV} \cdot \text{\AA} \cdot \sqrt{\text{mol}}] \frac{\sqrt{\tilde{\nu}_{\max} \epsilon_{\max} \tilde{\nu}_{1/2}}}{r_{ab}}. \quad (2.65)$$

Damit zeigt sich die Gültigkeit dieses Ausdrucks innerhalb eines Zweiniveau-Systems über das Störungslimit hinaus, so lange die diabatischen Zustände so konstruiert werden, dass deren Überlapp vernachlässigbar ist. Im folgenden Kapitel wird eine Erweiterung des Formalismus vorgestellt, der auf beliebig viele Zustände erweiterbar ist und ein Abschätzen von  $r_{ab}$  unnötig werden lässt.

## 2.5.2 Generalisierung des Formalismus von Mulliken und Hush

Wählt man eine andere Herangehensweise als im vorigen Abschnitt, zeigt sich, dass sich das diabatische Kopplungselement aus rein adiabatischen, und damit experimentell bzw. quantenchemisch leicht zugänglichen, Größen berechnen lässt [57]. In diesem Ansatz werden die diabatischen Zustände

$$|\psi_a\rangle = \cos \theta |\psi_1\rangle + \sin \theta |\psi_2\rangle, \quad (2.66)$$

$$|\psi_b\rangle = \cos \theta |\psi_2\rangle - \sin \theta |\psi_1\rangle \quad (2.67)$$

durch eine Rotation um den Winkel  $\theta$  konstruiert. Damit ergeben sich nach Gleichung (2.52) die diabatischen Dipolmomente zu:

$$\vec{\mu}_{aa} = \cos^2 \theta \vec{\mu}_{11} + \sin^2 \theta \vec{\mu}_{22} + 2 \cos \theta \sin \theta \vec{\mu}_{12}, \quad (2.68)$$

$$\vec{\mu}_{bb} = \sin^2 \theta \vec{\mu}_{11} + \cos^2 \theta \vec{\mu}_{22} - 2 \cos \theta \sin \theta \vec{\mu}_{12}, \quad (2.69)$$

$$\vec{\mu}_{ab} = \cos(2\theta) \vec{\mu}_{12} - \frac{1}{2} \sin(2\theta) (\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}). \quad (2.70)$$

Da der Ladungstransfer durch eine elektronische Anregung erfolgt, wird angenommen, dass dieser in Richtung  $\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}$  stattfindet, weshalb alle Dipolmomente in die Richtung

$$\vec{v}_{CT} = \frac{\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}}{|\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}|} \quad (2.71)$$

projiziert werden. Das diabatische Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{ab}$  nimmt damit die Form

$$\mu_{ab}^{CT} = \cos(2\theta)\mu_{12}^{CT} - \frac{1}{2}\sin(2\theta)|\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}| \quad (2.72)$$

an. Da, wie auch im vorherigen Kapitel,  $\mu_{ab}^{CT} = 0$  gefordert wird, muss

$$\tan(2\theta) = \frac{2\mu_{12}^{CT}}{|\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}|} \quad (2.73)$$

gelten, woraus

$$\sin(2\theta) = \frac{2\mu_{12}^{CT}}{\sqrt{|\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}|^2 + 4(\mu_{12}^{CT})^2}} \quad (2.74)$$

folgt. Das diabatische Kopplungselement (siehe Gleichung (2.43) und Gleichung (2.44))

$$|J_{ab}| = |\cos(2\theta)\langle\psi_1|\hat{H}|\psi_2\rangle - \frac{1}{2}\sin(2\theta)(E_2 - E_1)| \quad (2.75)$$

lässt sich unter diesen Bedingungen zu

$$|J_{ab}| = \frac{|\mu_{12}^{CT}||E_2 - E_1|}{\sqrt{|\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}|^2 + 4(\mu_{12}^{CT})^2}} \quad (2.76)$$

umformen, wobei  $\langle\psi_1|\hat{H}|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\hat{H}|\psi_1\rangle = 0$  aufgrund der Orthogonalitätsbedingung gilt. In linearen Systemen wird angenommen, dass  $\vec{\mu}_{12}$  entlang der Richtung  $\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}$  liegt, der Vektor eines Übergangs also direkt in Richtung des jeweiligen Zustands zeigt, sodass

$$|\mu_{12}^{CT}|^2 \approx |\vec{\mu}_{12}|^2 \quad (2.77)$$

genähert werden kann. Das führt schließlich zu dem Ausdruck

$$|J_{ab}| = \frac{|\vec{\mu}_{12}||E_2 - E_1|}{\sqrt{|\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{22}|^2 + 4(\vec{\mu}_{12})^2}}, \quad (2.78)$$

durch den  $|J_{ab}|$  ausschließlich mithilfe adiabatischer Größen bestimmt werden kann. Verfolgt man den Gedanken konsequent weiter, dass das diabatische Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{ab}$  gleich null ist und dass die elektronische Kopplung durch adiabatische Dipolmomente und Anregungsenergien bestimmbar ist, wird klar, wie sich der Formalismus auf ein n-Zustandssystem ausweiten lässt [58]. Durch Diagonalisieren der adiabatischen Dipolmatrix

$$\underline{\hat{D}}^T \underline{\hat{\mu}}^a \underline{\hat{D}} = \underline{\hat{\mu}}^d \quad (2.79)$$

und anschließender Transformation der adiabatischen Potentialmatrix

$$\underline{\hat{D}}^T \underline{\hat{V}}^a \underline{\hat{D}} = \underline{\hat{V}}^d \quad (2.80)$$

mit Hilfe der diagonalisierenden Matrix  $\underline{\hat{D}}$  erhält man die diabatische Dipolmatrix  $\underline{\hat{\mu}}^d$  und die diabatische Potentialmatrix  $\underline{\hat{V}}^d$ . So gelingt mit sehr geringem Aufwand die Erstellung diabatischer Potentiale auf Basis experimentell und quantenchemisch bestimmbarer Werte für beliebig viele Zustände in linearen Ladungstransfersystemen.

## 2.6 Grundlagen der Spektroskopie

### 2.6.1 Feldwechselwirkung und Polarisation

Trifft ein äußeres elektrisches Feld  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  auf ein quantenmechanisches System, kann es zu Übergängen zwischen dessen Zuständen kommen. Die Wechselwirkung

$$\hat{W}(t) = - \left( \sum_n z_n \vec{r}_n \right) \vec{\mathcal{E}}(t) = -\hat{\vec{\mu}} \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (2.81)$$

findet dabei über die Ladungen  $z_n$  des Systems statt, die zusammen mit deren Koordinaten  $\vec{r}_n$  das Übergangsdipolmoment  $\hat{\vec{\mu}}$  bilden. Es empfiehlt sich eine Aufteilung des Feldes

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\epsilon} \mathcal{E}(t) \quad (2.82)$$

in einen richtungsunabhängigen Teil und den Polarisationsvektor  $\vec{\epsilon}$ , da Letzterer für linear polarisiertes Licht nicht zeitabhängig ist und deshalb auf das Übergangsdipolmoment projiziert werden kann:

$$\hat{\mu} = \hat{\vec{\mu}} \vec{\epsilon}. \quad (2.83)$$

Betrachtet man die Energie eines Systems unter dem Einfluss elektromagnetischer Strahlung, lässt sich dies durch den zeitlichen Verlauf des Energieerwartungswertes beschreiben. Allgemein gilt laut des Ehrenfest-Theorems [59] für die Zeitentwicklung des Erwartungswertes eines beliebigen Operators  $\hat{O}$  folgender Zusammenhang:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{O}\rangle = \langle\psi(t)|\hat{O}|\dot{\psi}(t)\rangle + \langle\dot{\psi}(t)|\hat{O}|\psi(t)\rangle + \left\langle\psi(t)\left|\frac{d\hat{O}}{dt}\right|\psi(t)\right\rangle, \quad (2.84)$$

der sich unter Anwendung der zeitabhängigen SGL zu

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{O}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{O}\hat{H}|\psi(t)\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{H}\hat{O}|\psi(t)\rangle + \left\langle\frac{d\hat{O}}{dt}\right\rangle \quad (2.85)$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{O}, \hat{H}]\rangle + \left\langle\frac{d\hat{O}}{dt}\right\rangle \quad (2.86)$$

mit dem Erwartungswert des Kommutators  $[\hat{O}, \hat{H}]$  zusammenfassen lässt. Definiert man den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) \quad (2.87)$$

durch einen zeitunabhängigen Systemanteil  $\hat{H}_0$  und einen zeitabhängigen Wechselwirkungsanteil  $\hat{W}(t)$ , folgt daraus für den Energieerwartungswert

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{H}\rangle = \left\langle\frac{d}{dt}(\hat{H}_0 + \hat{W}(t))\right\rangle = \left\langle\frac{d}{dt}\hat{W}(t)\right\rangle, \quad (2.88)$$

da der Kommutator  $[\hat{H}, \hat{H}]$  gleich null ist und nur der Wechselwirkungsterm des Hamiltonoperators Zeitabhängigkeit besitzt. Integration über die Zeit des obigen Ausdrucks liefert die Gesamtänderung der Systemenergie

$$\Delta E_{sys} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle\frac{d}{dt}\hat{W}(t)\right\rangle dt = - \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\langle\psi(t)|\hat{\mu}|\psi(t)\rangle}_{P(t)} \dot{\mathcal{E}}(t) dt \quad (2.89)$$

mit dem Erwartungswert des Übergangsdipolmoments, der allgemein als Polarisation  $P(t)$  bezeichnet wird.

## 2.6.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

In der transienten Absorptionsspektroskopie (TA-Spektroskopie) wird die Wechselwirkung eines Systems mit zwei gegeneinander in der Zeit verzögerten Laserpulsen betrachtet: dem Pump-Puls  $\mathcal{E}_1(t)$  und dem Probe-Puls  $\mathcal{E}_2(t)$ . Da es sich um starke Pulse mit quasi-kontinuierlicher Energie handelt, kann das elektrische Feld

$$\mathcal{E}(t, \tau) = \sum_{n=1}^2 \mathcal{E}_n(t - T_n) = \sum_{n=1}^2 A_n g_n(t - T_n) \cos(\omega_n(t - T_n) - \vec{x} \vec{k}_n) \quad (2.90)$$

mit der Feldamplitude  $A_n$ , der Pulseinhüllenden  $g_n$ , der Pulszentalfrequenz  $\omega_n$  und der zeitlichen Pulsmittelpunkte  $T_n$  näherungsweise als klassisch betrachtet werden, wobei der magnetische Teil aufgrund seines schwachen Beitrags vernachlässigt wird. Die Ortsabhängigkeit ist durch den Ortsvektor  $\vec{x}$  und den Wellenvektor  $\vec{k}_n$ , der die Ausbreitungsrichtung der Welle definiert, gegeben. Da die Wellenlänge des Feldes jedoch wesentlich größer als die Ausdehnung molekularer Systeme ist, kann auch dieser Anteil vernachlässigt werden, womit sich Gleichung (2.90) zu

$$\mathcal{E}(t, \tau) = \sum_{n=1}^2 \mathcal{E}_n(t - T_n) = \sum_{n=1}^2 A_n g_n(t - T_n) \cos(\omega_n(t - T_n)) \quad (2.91)$$

vereinfacht. Die zeitliche Verzögerung zwischen den Pulsen wird mit der Delayzeit  $\tau = T_2 - T_1$  angegeben, wobei  $T_1$  konstant gehalten wird. Zur besseren Übersichtlichkeit wird im Folgenden  $T_2$  als parametrisch angesehen, bzw. die Abhängigkeit von  $\tau$  in der Schreibweise vernachlässigt. Die Pulseinhüllende

$$g_n(t - T_n) = e^{-\beta_n(t - T_n)^2} \quad (2.92)$$

wird durch eine Gaußfunktion dargestellt, dessen  $\beta_n$  sich nach

$$\beta_n = \frac{\omega_{1/2,n}^2}{16 \ln(2)} = \frac{4 \ln(2)}{t_{1/2,n}^2} \quad (2.93)$$

mit der spektralen Halbwertsbreite  $\omega_{1/2,n}$  und der Halbwertszeit  $t_{1/2,n}$  ergibt. Im Bezug auf TA-Spektroskopie ist die Polarisierung, die für Berechnungen spektraler Signale verwendet wird, nach

$$P(t) = P_{12}(t) - P_2(t) \quad (2.94)$$

definiert, d. h. von der Polarisation, die durch die Wechselwirkung mit beiden Pulsen entsteht ( $P_{12}(t)$ ), wird der Teil subtrahiert, der nur durch den Probe-Puls, also ohne vorherige "Störung" durch den Pump-Puls, erzeugt wird ( $P_2(t)$ ). Dadurch gibt die Gesamtpolarisation die Änderung der Probe-System-Wechselwirkung mit und ohne Anregung durch den Pump-Puls wieder. Letzterer dient ausschließlich der Vorbereitung des Systems, weshalb auch nur der Probe-Puls direkt für die Berechnung der Spektren relevant ist, da nur dieser im Experiment detektiert wird. Damit ergibt sich Gleichung (2.89) zu

$$\Delta E_{sys} = - \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) \dot{\mathcal{E}}_2(t) dt. \quad (2.95)$$

Zur Darstellung frequenz aufgelöster Signale müssen zunächst die Fouriertransformationen

$$P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \tilde{P}(\omega) d\omega, \quad (2.96)$$

$$\dot{\mathcal{E}}_2(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \tilde{\mathcal{E}}_2(\omega) d\omega \quad (2.97)$$

der Polarisation und der Zeitableitung des Probe-Pulses gebildet werden. Durch Einsetzen in Gleichung (2.95) erhält man

$$\Delta E_{sys} = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{P}(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \tilde{\mathcal{E}}_2(\omega') \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega+\omega')t}}_{\delta(\omega+\omega')} \quad (2.98)$$

mit der Dirac-Deltafunktion  $\delta(\omega + \omega')$  [60], die dazu führt, dass  $\Delta E_{sys}$  nur für  $\omega' = -\omega$  ungleich null wird. Damit ergibt sich Gleichung (2.98) zu

$$\Delta E_{sys} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{P}(\omega) \tilde{\mathcal{E}}_2(-\omega) d\omega. \quad (2.99)$$

Formuliert man die Fouriertransformation der Zeitableitung des Probe-Feldes gemäß

$$\dot{\mathcal{E}}_2(t) = \frac{d\mathcal{E}_2(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{\mathcal{E}}_2(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} (-i\omega) \tilde{\mathcal{E}}_2(\omega) \quad (2.100)$$

um und vergleicht mit Gleichung (2.97), wird der Zusammenhang  $\tilde{\mathcal{E}}_2(\omega) = -i\omega\tilde{\mathcal{E}}_2(\omega)$  deutlich. Weiterhin gilt

$$\tilde{f}(-\omega) = [\tilde{f}(\omega)]^* \quad (2.101)$$

für die Fouriertransformationen reeller Funktionen  $f(t)$  und Gleichung (2.99) lässt sich zu

$$\Delta E_{sys} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{P}(\omega) i\omega \tilde{\mathcal{E}}_2^*(\omega) d\omega \quad (2.102)$$

umformen. Aus Gleichung (2.101) folgt außerdem, dass der gesamte Integrand einen geraden Realteil und einen ungeraden Imaginärteil besitzt, weshalb Letzterer durch Integration verschwindet. Damit findet sich für die Gesamtenergieänderung des Systems der Ausdruck

$$\Delta E_{sys} = - \int_0^{+\infty} 2 \mathcal{R}[\tilde{P}(\omega) i\omega \tilde{\mathcal{E}}_2^*(\omega)] d\omega = \int_0^{+\infty} 2\omega \mathcal{I}[\tilde{P}(\omega) \tilde{\mathcal{E}}_2^*(\omega)] d\omega. \quad (2.103)$$

Das TA-Spektrum  $I(\omega)$  ist der Integrand dieser Gleichung und ergibt sich daher nach

$$I(\omega, \tau) = 2\omega \mathcal{I}[\tilde{P}(\omega, \tau) \tilde{\mathcal{E}}_2^*(\omega, \tau)], \quad (2.104)$$

wenn man die Abhängigkeit von  $\tau$  wieder berücksichtigt.

### 2.6.3 Lineare Absorptionsspektren

Interessiert man sich anstatt eines zeitabhängigen Spektrums für ein lineares Absorptionsspektrum, ist die Polarisation erster Ordnung ausreichend. Die störungstheoretische Entwicklung eines Zustandsvektors

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^{(1)}(t)\rangle \quad (2.105)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t} |\psi(0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{H}_0(t-t')} [-\hat{\mu}\mathcal{E}(t')] e^{-iE_0t'} |\psi(0)\rangle dt' \quad (2.106)$$

mit einem Anfangszustand  $|\psi(0)\rangle$  und seiner Energie  $E_0$  kann also nach der ersten

Ordnung abgebrochen werden. Daraus lässt sich die Polarisation erster Ordnung

$$P^{(1)}(t) = \underbrace{\langle \psi^{(0)}(t) | \hat{\mu} | \psi^{(1)}(t) \rangle}_{P_{01}^{(1)}(t)} + \underbrace{\langle \psi^{(1)}(t) | \hat{\mu} | \psi^{(0)}(t) \rangle}_{P_{10}^{(1)}(t)} \quad (2.107)$$

bilden. Ausmultiplizieren von  $P^{(1)}(t)$  liefert dann

$$P_{01}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle \psi(0) | e^{\frac{i}{\hbar} E_0 t} \hat{\mu} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t')} \hat{\mu} \mathcal{E}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t'} | \psi(0) \rangle dt' \quad (2.108)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \mathcal{E}(t') \langle \psi(0) | \hat{\mu} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t')} \hat{\mu} | \psi(0) \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_0(t-t')} dt' \quad (2.109)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_0^{+\infty} \mathcal{E}(t-z) \underbrace{\langle \psi(0) | \hat{\mu} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 z} \hat{\mu} | \psi(0) \rangle}_{S(z)} e^{\frac{i}{\hbar} E_0 z} dz \quad (2.110)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \mathcal{E}(t) * S(t) \quad (2.111)$$

mit der Variablensubstitution  $z = t - t'$  [60]. Gleichung (2.111) stellt dabei die Faltung der Funktionen  $\mathcal{E}(t)$  und  $S(t)$  dar. Letztere ist aufgrund der Integrationsgrenzen nur im Wertebereich  $t \geq 0$  definiert. Für die Fouriertransformation  $\mathcal{F}$  der Faltung zweier beliebiger Funktionen  $f_1(x)$  und  $f_2(x)$  gilt

$$\mathcal{F}\{f_1(x) * f_2(x)\} = \mathcal{F}\{f_1(x)\} \mathcal{F}\{f_2(x)\}. \quad (2.112)$$

Übertragen auf Gleichung (2.111) bedeutet das:

$$\tilde{P}_{01}^{(1)}(\omega) = \frac{i}{\hbar} \tilde{\mathcal{E}}(\omega) \tilde{S}(\omega). \quad (2.113)$$

Unter Vernachlässigung konstanter Faktoren ist das Absorptionsspektrum  $\sigma(\omega)$  durch den Quotienten aus  $I(\omega)$  und der spektralen Energiedichte  $|\tilde{\mathcal{E}}(\omega)|^2$  des elektrischen Feldes definiert [60], besitzt also nach Gleichung (2.104) die Form

$$\sigma(\omega) \sim 2\omega \frac{\mathcal{I}[\tilde{P}(\omega) \tilde{\mathcal{E}}^*(\omega)]}{|\tilde{\mathcal{E}}(\omega)|^2}. \quad (2.114)$$

Einsetzen von Gleichung (2.113) liefert folglich

$$\sigma(\omega) \sim \frac{2\omega}{\hbar} \frac{\mathcal{I}[i \tilde{\mathcal{E}}^*(\omega) \tilde{\mathcal{E}}(\omega) \tilde{S}(\omega)]}{|\tilde{\mathcal{E}}(\omega)|^2} = \frac{2\omega}{\hbar} \mathcal{R}[\tilde{S}(\omega)] = \frac{\omega}{\hbar} [\tilde{S}(\omega) + \tilde{S}^*(\omega)]. \quad (2.115)$$

Betrachtet man nach Rücktransformation in den Zeitbereich

$$\sigma(\omega) \sim \frac{\omega}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} (S(t) + S^*(-t)) dt \quad (2.116)$$

den Term  $S(t) + S^*(-t)$  und berücksichtigt den Wertebereich von  $S(t)$ , wird deutlich, dass dieser insgesamt einen gegenüber null symmetrischen Realteil und asymmetrischen Imaginärteil besitzt. Er ist also hermitesymmetrisch und liefert im Spektralbereich rein reelle Werte. Damit ist auch das Absorptionsspektrum eine reelle Größe und ergibt sich schließlich zu

$$\sigma(\omega) \sim \frac{\omega}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega + \frac{E_0}{\hbar})t} \underbrace{\langle \psi(0) | \hat{\mu} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{\mu} | \psi(0) \rangle}_{K(t)} dt \quad (2.117)$$

mit der Zeitkorrelationsfunktion  $K(t)$ .

## 2.7 Richtungsauftrennung der Polarisationsignale

Durch den nicht-störungstheoretischen Ansatz liefert die in Kapitel 2.6 beschriebene Berechnungsmethode eine Polarisation, die Signale aller möglichen Ordnungen und damit auch verschiedener Emissionsrichtungen enthält. Die Richtungsabhängigkeit der Pulse ist in den hier verwendeten elektrischen Feldern zwar nicht explizit enthalten, muss jedoch berücksichtigt werden, wenn man bedenkt, dass im Experiment die Pulse aus verschiedenen Richtungen auf die Probe auftreffen, aber nur diejenigen Signale detektiert werden, die in Richtung des Probe-Pulses emittiert werden. Ein von W. Domcke *et al.* entwickelter Ansatz [44, 45] bietet die Möglichkeit, die verschiedenen Richtungen aus dem Gesamtsignal zu extrahieren. Im dort verwendeten Modellsystem zweier ungekoppelter, harmonischer Oszillatoren beschränkte sich die Polarisation auf vier mögliche Richtungen, die Systematik kann jedoch auf beliebig viele Richtungen und Pulse erweitert werden [46]. Im Folgenden wird die Methode allgemein für beliebig viele Signalrichtungen beschrieben und in späteren Kapiteln für die einzelnen Modellsysteme entsprechend spezifiziert.

Zunächst wird angenommen, dass die beiden Pulse entlang der Wellenvektoren  $\vec{k}_1$  (Pump-Puls) und  $\vec{k}_2$  (Probe-Puls) propagieren. Weiterhin werden ihnen die Phasen

$\varphi_n$  zugewiesen, wodurch Gleichung (2.91) zu

$$\mathcal{E}(t, \tau) = \sum_{n=1}^2 A_n g_n(t - T_n) \cos(\omega_n(t - T_n) - \varphi_n). \quad (2.118)$$

erweitert wird. Betrachtet man nun die Gesamtpolarisation, lässt sich diese, wie jede reelle Größe, als Addition eines komplexen Teils und dessen komplex konjugierten Gegenstücks ausdrücken:

$$P(t) = \mathcal{P}(t) + \mathcal{P}^*(t) \quad (2.119)$$

Die komplexe Polarisation, welche nun auch eine Abhängigkeit von den Phasen  $\varphi_n$  aufweist, kann dann durch eine Fourierreihe

$$\mathcal{P}(t, \varphi_1, \varphi_2) = \sum_n P_n(t) e^{i(a_n \varphi_1 + b_n \varphi_2)} \quad (2.120)$$

beschrieben werden. Dabei stellen die einzelnen Terme  $P_n(t)$  Signale verschiedener Emissionsrichtungen dar. Die Faktoren  $a_n$  und  $b_n$  beschreiben die Interaktionen der Pulse mit dem System und lassen sich leicht anhand der Richtungen erklären, die auch in den Referenzen [44, 45] behandelt wurden: Den Richtungen  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$ ,  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$  und  $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$  entsprechen dabei jeweils die Kombinationen  $(a_1, b_1) = (1, 0)$ ,  $(a_2, b_2) = (0, 1)$ ,  $(a_3, b_3) = (2, -1)$  bzw.  $(a_4, b_4) = (-1, 2)$ . Für eine beliebige Anzahl an Richtungen  $N$  wird die Berechnung der Polarisation für  $N$  verschiedene Phasenkombinationen  $\Phi_p = (\varphi_{1,p}, \varphi_{2,p})$  wiederholt und man erhält die komplexen Polarisationen  $\mathcal{P}(t, \Phi_p)$ . Daraus lässt sich das lineare Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} z_{1,1} & z_{1,2} & \cdots & z_{1,N} \\ z_{2,1} & z_{2,2} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ z_{N,1} & \cdots & \cdots & z_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1(t) \\ \vdots \\ \vdots \\ P_N(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{P}(t, \Phi_1) \\ \vdots \\ \vdots \\ \mathcal{P}(t, \Phi_N) \end{pmatrix} \quad (2.121)$$

mit den Koeffizienten

$$z_{p,n} = e^{i(a_n \varphi_{1,p} + b_n \varphi_{2,p})} \quad (2.122)$$

erstellen. Die Reihenfolge von  $(a_n, b_n)$  und die Kombinationen der Phasen sind frei wählbar, insgesamt muss jedoch die Voraussetzung erfüllt sein, dass die Koeffizientenmatrix invertierbar, also ihre Determinante ungleich null ist. Durch Multiplikation

der invertierten Koeffizientenmatrix erhält man schließlich die richtungsabhängigen Polarisationen  $P_n(t)$ :

$$\begin{pmatrix} P_1(t) \\ \vdots \\ P_N(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_{1,1} & z_{1,2} & \cdots & z_{1,N} \\ z_{2,1} & z_{2,2} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ z_{N,1} & \cdots & \cdots & z_{N,N} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathcal{P}(t, \Phi_1) \\ \vdots \\ \mathcal{P}(t, \Phi_N) \end{pmatrix}. \quad (2.123)$$

Auf die Berechnung der komplexen Polarisationen wird jeweils in den betreffenden Kapiteln näher eingegangen.

## 3 System-Bad-Wechselwirkung

Bis hierhin wurden nur quantenmechanisch reine Zustände besprochen, d. h. das betrachtete System befindet sich nicht im Austausch mit seiner Umgebung und ist als isoliert zu betrachten. Ist man jedoch an dissipativen Prozessen interessiert, muss gewährleistet sein, dass Energie nach außen (an das sogenannte Bad) abgegeben werden kann. Auf mikroskopischer Ebene findet dieser Prozess beispielsweise durch Stöße mit dem Lösungsmittel statt [35]. Damit sind die Zustände jedoch nicht mehr quantenmechanisch rein und können daher nicht ohne Weiteres durch Wellenfunktionen dargestellt werden. Für die Beschreibung solcher Zustandsgemische eignet sich der Dichtematrixformalismus. Im Folgenden werden die Bewegungsgleichungen innerhalb dieses Formalismus hergeleitet und anschließend ein stochastischer Ansatz auf Basis von Eigenzuständen vorgestellt. Daraufaufgehend soll gezeigt werden, dass beide Darstellungen näherungsweise äquivalent sind.

### 3.1 Dichtematrizen und die Von-Neumann-Gleichung

Befindet sich ein quantenmechanisches System im Austausch mit seiner Umgebung, wird der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \sum_j p_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \quad (3.1)$$

zu dessen Beschreibung verwendet [61]. Er definiert sich über ein Gemisch aus quantenmechanisch reinen Zuständen  $|\psi_j\rangle$ , die mit der Wahrscheinlichkeit  $p_j$  vorzufinden sind. Durch Entwicklung in eine beliebige Orthonormalbasis  $|n\rangle$  erhält der Dichteoperator die Form

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_{n,m} |n\rangle \langle n | \hat{\rho} | m\rangle \langle m| = \sum_{j,n,m} p_j |n\rangle \underbrace{\langle n | \psi_j\rangle}_{c_{j,n}} \underbrace{\langle \psi_j | m\rangle}_{c_{j,m}^*} \langle m| \\ &= \sum_{n,m} |n\rangle \rho_{nm} \langle m|. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Die Matrixelemente  $\rho_{nm}$  bilden die sogenannte Dichtematrix  $\underline{\hat{\rho}}$ .

Da der Erwartungswert eines Operators  $\hat{O}$  den Mittelwert der zu erwartenden Messungen liefert, wird dieser als die gewichtete Summe der Erwartungswerte aller reinen Zustände dargestellt, woraus sich die Spur über das Produkt aus der Dichtematrix und dem Operator ergibt:

$$\begin{aligned}
\langle O \rangle &= \sum_j p_j \langle \psi_j | \hat{O} | \psi_j \rangle = \sum_j p_j \langle \psi_j | \sum_m |m\rangle \langle m| \hat{O} \sum_n |n\rangle \langle n| \psi_j \rangle \\
&= \sum_{j,n,m} p_j \langle n | \psi_j \rangle \langle \psi_j | m \rangle \langle m | \hat{O} | n \rangle = \sum_{n,m} \langle n | \hat{\rho} | m \rangle \langle m | \hat{O} | n \rangle \\
&= \sum_{n,m} \hat{\rho}_{nm} \hat{O}_{nm} = \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{O} | n \rangle = \text{Tr}(\underline{\hat{\rho}} \cdot \underline{\hat{O}}). \tag{3.3}
\end{aligned}$$

Zur Herleitung der Bewegungsgleichung des Dichteoperators betrachtet man die zeitliche Ableitung

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= \sum_j p_j \frac{\partial}{\partial t} |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)| \\
&= \sum_j p_j \left( |\dot{\psi}_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)| + |\psi_j(t)\rangle \langle \dot{\psi}_j(t)| \right). \tag{3.4}
\end{aligned}$$

Durch Multiplikation beider Seiten mit  $i\hbar$  und Einsetzen der zeitabhängigen SGL erhält man die Von-Neumann-Gleichung

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= \hat{H} \sum_j p_j |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)| - \sum_j p_j |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)| \hat{H} \\
&= [\hat{H}, \hat{\rho}(t)], \tag{3.5}
\end{aligned}$$

die die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators durch seinen Kommutator mit dem Hamiltonoperator beschreibt. Sie stellt das Pendant zur zeitabhängigen SGL im Dichtematrixformalismus dar.

Möchte man die Wechselwirkung des zu betrachtenden Systems mit einem äußeren Bad beschreiben, wird der Gesamthamiltonoperator  $\hat{H}$  in einen nur auf das System wirkenden Anteil  $\hat{H}^S$  und einen nur auf das Bad wirkenden Anteil  $\hat{H}^B$  sowie deren Wechselwirkung  $\hat{I}$  aufgeteilt:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}^S + \hat{H}^B}_{\hat{H}_0} + \hat{I}. \tag{3.6}$$

Es soll nun die Transformation der Von-Neumann-Gleichung in das Wechselwirkungsbild erfolgen, das durch den Index  $I$  für *interaction picture* gekennzeichnet wird. In

dieser Darstellung hat der Dichteoperator die Form

$$\hat{\rho}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}. \quad (3.7)$$

Für dessen Bewegungsgleichung im Wechselwirkungsbild ergibt sich dann

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \right) \\ &= -\hat{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} + i\hbar e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}(t) \hat{H}_0 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \left( -\hat{H}_0 \hat{\rho}(t) + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) + \hat{\rho}(t) \hat{H}_0 \right) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dieser Ausdruck lässt sich schließlich zu

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_I(t)}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} + \hat{H}_0 \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{H}_0 \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) + [\hat{H}_0, \hat{\rho}_I(t)] \right) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \end{aligned} \quad (3.9)$$

umformen. So wird deutlich, wie sich die linke Seite der Von-Neumann-Gleichung als Funktion des Dichteoperators im Wechselwirkungsbild ausdrücken lässt. Als nächstes soll die rechte Seite ebenfalls in das Wechselwirkungsbild überführt werden. Dazu wird der Kommutator

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] &= \hat{H} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{H} \\ &= \hat{H}_0 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{H}_0 \\ &\quad + \hat{I} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{I} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} [\hat{H}_0, \hat{\rho}_I(t)] e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} + [\hat{I}, \hat{\rho}(t)] \end{aligned} \quad (3.10)$$

ausgewertet und nach

$$[\hat{H}_0, \hat{\rho}_I(t)] = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \left( [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] - [\hat{I}, \hat{\rho}(t)] \right) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \quad (3.11)$$

umgeformt. Einsetzen in Gleichung (3.9) und Umstellen liefert dann

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) &= e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \left( \underbrace{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) - [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] + [\hat{I}, \hat{\rho}(t)]}_0 \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \\
&= e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{I} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{\rho}_I(t) - \hat{\rho}_I(t) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{I} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \\
&= \hat{I}_I(t) \hat{\rho}_I(t) - \hat{\rho}_I(t) \hat{I}_I(t) = [\hat{I}_I(t), \hat{\rho}_I(t)]. \tag{3.12}
\end{aligned}$$

Dies ist ein wichtiger Zusammenhang und stellt die Von-Neumann-Gleichung im Wechselwirkungsbild dar. Nach Integration beider Seiten

$$\int_{t_0}^t [\hat{I}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt' = \int_{t_0}^t i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \hat{\rho}_I(t') dt' = i\hbar [\hat{\rho}_I(t')]_{t_0}^t = i\hbar \hat{\rho}_I(t) - i\hbar \hat{\rho}_I(t_0) \tag{3.13}$$

erhält man schließlich folgenden Ausdruck für den Dichteoperator im Wechselwirkungsbild:

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [\hat{I}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt'. \tag{3.14}$$

Setzt man diesen wiederum in Gleichung (3.12) ein, ergibt sich die Bewegungsgleichung in Integralform:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) &= \left[ \hat{I}_I(t), \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [\hat{I}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt' \right] \\
&= \hat{I}_I(t) \hat{\rho}_I(t_0) - \hat{\rho}_I(t_0) \hat{I}_I(t) \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \hat{I}_I(t) \int_{t_0}^t [\hat{I}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt' + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [\hat{I}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt' \hat{I}_I(t) \\
&= [\hat{I}_I(t), \hat{\rho}_I(t_0)] - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [\hat{I}_I(t), [\hat{I}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')]] dt'. \tag{3.15}
\end{aligned}$$

Da das Bad nur durch seine Interaktion mit dem System in Erscheinung tritt und direkte Messungen nur am System selbst vorgenommen werden, empfiehlt es sich, eine von den Badzuständen unabhängige Darstellung der Dichtematrix zu konstruieren. Dazu bezieht sich hier und im Folgenden die Matrixdarstellung aller Operatoren auf eine Produktbasis, die sich aus den Systemeigenzuständen  $|\varphi_n^S\rangle$  und den Badeigenzuständen  $|\phi_m^B\rangle$  zusammensetzt. Untersucht man die Wirkung eines Operators,

der nur auf das System wirkt, beispielsweise  $\hat{H}^S$ , nimmt sein Erwartungswert (siehe Gleichung (3.3)) die Form

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H}^S \rangle(t) &= \text{Tr} \left( \underline{\hat{\rho}}(t) \underline{\hat{H}}^S \right) \\
&= \sum_{nn'mm'} \langle \varphi_n^S \phi_m^B | \hat{\rho}(t) | \varphi_{n'}^S \phi_{m'}^B \rangle \langle \varphi_{n'}^S \phi_{m'}^B | \hat{H}^S | \varphi_n^S \phi_m^B \rangle \\
&= \sum_{nn'} \left[ \underbrace{\sum_m \langle \varphi_n^S \phi_m^B | \hat{\rho}(t) | \varphi_{n'}^S \phi_m^B \rangle}_{\rho_{nn'}^{\text{red}}(t)} \right] \langle \varphi_{n'}^S | \hat{H}^S | \varphi_n^S \rangle \delta_{mm'} \quad (3.16)
\end{aligned}$$

an. Dabei stellen  $\rho_{nn'}^{\text{red}}(t)$  die Matrixelemente der reduzierten Dichtematrix

$$\underline{\hat{\rho}}^{\text{red}}(t) = \text{Tr}_B(\underline{\hat{\rho}}(t)) \quad (3.17)$$

dar, bei der die Spur über alle Freiheitsgrade des Bades genommen wurde. Setzt man den Ausdruck

$$\sum_m \langle \varphi_n^S \phi_m^B | \hat{\rho}(t) | \varphi_{n'}^S \phi_m^B \rangle = \langle \varphi_n^S | \tilde{\hat{\rho}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \quad (3.18)$$

mit

$$\tilde{\hat{\rho}}(t) = \sum_m \langle \phi_m^B | \hat{\rho}(t) | \phi_m^B \rangle \quad (3.19)$$

in Gleichung (3.16) ein, ergibt sich der Zusammenhang

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H}^S \rangle(t) &= \sum_{nn'} \langle \varphi_n^S | \tilde{\hat{\rho}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \langle \varphi_{n'}^S | \hat{H}^S | \varphi_n^S \rangle \\
&= \sum_n \langle \varphi_n^S | \tilde{\hat{\rho}}(t) \hat{H}^S | \varphi_n^S \rangle \\
&= \text{Tr} \left( \underline{\hat{\rho}}^{\text{red}}(t) \underline{\hat{H}}^S \right), \quad (3.20)
\end{aligned}$$

der zeigt, dass die reduzierte Dichtematrix alle notwendigen Informationen enthält, um einen Erwartungswert des Systems zu bestimmen. Analog zu Gleichung (3.15) kann man so auch die Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix beschreiben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underline{\hat{\rho}}^{\text{red}}(t) = \text{Tr}_B \left( [\underline{\hat{I}}_I(t), \underline{\hat{\rho}}_I(t_0)] \right) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \text{Tr}_B \left( [\underline{\hat{I}}_I(t), [\underline{\hat{I}}_I(t'), \underline{\hat{\rho}}_I(t')]] \right) dt'. \quad (3.21)$$

## 3.2 Badkorrelationsfunktionen

Im Folgenden werden einige Annahmen und Vereinfachungen vorgenommen, um die numerische Berechnung der Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix zu erleichtern. Zunächst wird angenommen, dass System und Bad zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  unkorreliert vorliegen und somit nach

$$\hat{\underline{\rho}}_{\underline{I}}(0) = \hat{\underline{\rho}}_{\underline{I}}^{\text{red}}(0) \hat{\underline{\rho}}^B(0) \quad (3.22)$$

trennbar sind. Außerdem gilt die Forderung, dass das Bad wesentlich größer als das System ist und die abgegebene Energie schnell vom System weggeleitet wird [62]. Dadurch kann der Einfluss des Systems auf das Bad vernachlässigt werden und Letzteres befindet sich zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht, weshalb sich die Dichtematrix durch

$$\hat{\underline{\rho}}_{\underline{I}}(t) = \hat{\underline{\rho}}_{\underline{I}}^{\text{red}}(t) \hat{\underline{\rho}}^B \quad (3.23)$$

mit

$$\hat{\underline{\rho}}^B = e^{-\hat{H}^B/k_b T} / Z \quad (3.24)$$

ausdrücken lässt. Dabei treten die Temperatur  $T$ , die Boltzmannkonstante  $k_b$  und die Zustandssumme

$$Z = \sum_n e^{-E_n^B/k_b T} \quad (3.25)$$

des Bades mit den Badeigenenergien  $E_n^B$  auf. Als weitere Voraussetzung für die Irreversibilität des Dissipationsprozesses muss Gleichung (3.21) betrachtet werden. Hier taucht  $\hat{\underline{\rho}}_{\underline{I}}(t')$  im Integral auf, was bedeutet, dass alle Informationen der Vergangenheit des Systems erhalten bleiben. Eine Interaktion mit dem Bad und die damit einhergehende Dämpfung sollte diese Information aber vernichten [61]. Daher wird die Substitution

$$\hat{\underline{\rho}}_{\underline{I}}^{\text{red}}(t') \rightarrow \hat{\underline{\rho}}_{\underline{I}}^{\text{red}}(t) \quad (3.26)$$

vorgenommen. Diese wird als Markoff-Näherung bezeichnet und hat zur Folge, dass die Bewegung des Systems zu jedem Zeitpunkt nur durch seinen momentanen Zustand bestimmt wird und die Vergangenheit keinen Einfluss mehr hat. Setzt man diese

Näherungen in Gleichung (3.21) ein, ergibt sich folgender Ausdruck:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{\underline{I}}^{\text{red}}(t) = \text{Tr}_B \left( [\hat{\underline{I}}_I(t), \hat{\rho}_{\underline{I}}^{\text{red}}(0) \hat{\rho}^B] \right) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \text{Tr}_B \left( [\hat{\underline{I}}_I(t), [\hat{\underline{I}}_I(t'), \hat{\rho}_{\underline{I}}^{\text{red}}(t') \hat{\rho}^B]] \right) dt'. \quad (3.27)$$

Um die Wechselwirkung des Systems mit dem Bad genauer zu beschreiben, wird angenommen, dass der Wechselwirkungsoperator die Form

$$\hat{I} = \sum_j \hat{Q}_j \hat{F}_j \quad (3.28)$$

besitzt. Der Operator  $\hat{Q}_j$  wirkt dabei nur auf das System und  $\hat{F}_j$  nur auf das Bad. Der Index  $j$  zählt die einzelnen Moden entlang derer das zu untersuchende System mit dem Bad wechselwirkt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird er in der weiteren Herleitung vernachlässigt und nur eine Systemmode betrachtet. Zur weiteren Präzisierung wird davon ausgegangen, dass das Bad aus einer großen Anzahl  $V$  ungekoppelter harmonischer Oszillatoren besteht, wodurch der Badhamiltonoperator durch

$$\hat{H}^B = \sum_{v=1}^V \hat{H}_v^B = \hbar \sum_{v=1}^V \omega_v (\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v + \frac{1}{2}) \quad (3.29)$$

ausgedrückt werden kann [49]. Hier tauchen die nicht-hermiteschen Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  auf. Genauere Informationen hierzu sind in Anhang A.1 zu finden. Die einzelnen Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_v^B$  erfüllen die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_v^B |\tilde{\phi}_{v,m_v}^B\rangle = E_{v,m_v}^B |\tilde{\phi}_{v,m_v}^B\rangle \quad (3.30)$$

mit der Vibrationsquantenzahl  $m_v$  und die Eigenzustände des Badhamiltonoperators werden als Produkt der Zustände  $|\tilde{\phi}_{v,m_v}^B\rangle$  angesetzt:

$$|\phi_m^B\rangle \rightarrow |\phi_{m_1,m_2,\dots,m_V}^B\rangle = \prod_{v=1}^V |\tilde{\phi}_{v,m_v}^B\rangle. \quad (3.31)$$

In erster Näherung wird die System-Bad-Kopplung als linear angenommen, wodurch

sich der Operator  $\hat{F}$  als

$$\hat{F} = \hbar \sum_{v=1}^V g_v (\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger) \quad (3.32)$$

mit

$$g_v = k_v^{SB} \sqrt{\hbar/2 m_{\text{eff},v} \omega_v} \quad (3.33)$$

definieren lässt. Auf diesen Zusammenhang wird in Anhang A.2 genauer eingegangen. Hier ist  $k_v^{SB}$  die Stärke der Kopplung des Systems an die einzelnen Badoszillatoren, deren effektive Masse und Frequenz mit  $m_{\text{eff},v}$  bzw.  $\omega_v$  angegeben ist. Als nächstes wird der Wechselwirkungsoperator ins Wechselwirkungsbild überführt. Da  $\hat{H}^S$  und  $\hat{H}^B$  vertauschen, nimmt dieser die Form

$$\hat{I}_I(t) = \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \hat{Q} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t}}_{\hat{Q}_I(t)} \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^B t} \hat{F} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^B t}}_{\hat{F}_I(t)} \quad (3.34)$$

an. Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (3.27) ein, ergibt sich für den ersten Term der rechten Seite:

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B \left( \left[ \hat{I}_I(t), \hat{\rho}_I^{\text{red}}(0) \hat{\rho}^B \right] \right) &= \text{Tr}_B \left( \left[ \hat{Q}_I(t) \hat{F}_I(t), \hat{\rho}_I^{\text{red}}(0) \hat{\rho}^B \right] \right) \\ &= \hat{Q}_I(t) \hat{\rho}_I^{\text{red}}(0) \text{Tr}_B \left( \hat{F}_I(t) \hat{\rho}^B \right) \\ &\quad - \hat{\rho}_I^{\text{red}}(0) \hat{Q}_I(t) \text{Tr}_B \left( \hat{\rho}^B \hat{F}_I(t) \right). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Nutzt man aus, dass die Spur gegenüber zyklischen Vertauschungen invariant ist, lässt sich Gleichung (3.35) weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B \left( \left[ \hat{I}_I(t), \hat{\rho}_I^{\text{red}}(0) \hat{\rho}^B \right] \right) &= \left[ \hat{Q}_I(t), \hat{\rho}_I^{\text{red}}(0) \right] \text{Tr}_B \left( \hat{F}_I(t) \hat{\rho}^B \right) \\ &= \left[ \hat{Q}_I(t), \hat{\rho}_I^{\text{red}}(0) \right] \langle \hat{F}_I(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Für die Darstellung des Erwartungswerts  $\langle \hat{F}_I(t) \rangle$  in der Basis der Badeigenzustände

$$\langle \hat{F}_I(t) \rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_V} \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V} | \hat{F}_I(t) \hat{\rho}^B | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V} \rangle \quad (3.37)$$

kann gezeigt werden, dass

$$\langle \hat{\underline{F}}_I(t) \rangle = 0 \quad (3.38)$$

gilt, worauf in Anhang A.3 näher eingegangen wird. Damit ergibt sich Gleichung (3.27) unter Einbezug von Gleichung (3.28) zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\underline{\rho}}^{\text{red}}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \left( \hat{\underline{Q}}_I(t) \hat{\underline{Q}}_I(t') \hat{\underline{\rho}}^{\text{red}}(t) - \hat{\underline{Q}}_I(t') \hat{\underline{\rho}}^{\text{red}}(t) \hat{\underline{Q}}_I(t) \right) \\ &\quad \cdot \text{Tr}_B \left( \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{F}}_I(t') \hat{\underline{\rho}}^B \right) \\ &\quad - \left( \hat{\underline{Q}}_I(t) \hat{\underline{\rho}}^{\text{red}}(t) \hat{\underline{Q}}_I(t') - \hat{\underline{\rho}}^{\text{red}}(t) \hat{\underline{Q}}_I(t') \hat{\underline{Q}}_I(t) \right) \\ &\quad \cdot \text{Tr}_B \left( \hat{\underline{F}}_I(t') \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{\rho}}^B \right) dt'. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Hier wurde wieder die Invarianz der Spur gegenüber zyklischen Vertauschungen sowie der Umstand, dass  $\hat{\underline{Q}}_I(t)$  und  $\hat{\underline{F}}_I(t)$  vertauschen, ausgenutzt. Die auftretenden Terme

$$\langle \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{F}}_I(t') \rangle = \text{Tr}_B \left( \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{F}}_I(t') \hat{\underline{\rho}}^B \right), \quad (3.40)$$

$$\langle \hat{\underline{F}}_I(t') \hat{\underline{F}}_I(t) \rangle = \text{Tr}_B \left( \hat{\underline{F}}_I(t') \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{\rho}}^B \right) \quad (3.41)$$

sind die Zeitkorrelationsfunktionen des Bades und geben die Korrelation von Wechselwirkungen, die zu den Zeitpunkten  $t$  und  $t'$  stattfinden, an. Da  $\hat{\underline{H}}^B$  und  $\hat{\underline{\rho}}^B$  vertauschen, kann Gleichung (3.40) mithilfe zyklischer Permutationen zu

$$\begin{aligned} \langle \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{F}}_I(t') \rangle &= \text{Tr}_B \left( e^{i\hat{\underline{H}}^B t} \hat{\underline{F}}_I e^{-i\hat{\underline{H}}^B t} e^{i\hat{\underline{H}}^B t'} \hat{\underline{F}}_I e^{-i\hat{\underline{H}}^B t'} \hat{\underline{\rho}}^B \right) \\ &= \text{Tr}_B \left( e^{i\hat{\underline{H}}^B (t-t')} \hat{\underline{F}}_I e^{-i\hat{\underline{H}}^B (t-t')} \hat{\underline{F}}_I \hat{\underline{\rho}}^B \right) \\ &= \text{Tr}_B \left( \hat{\underline{F}}_I(t-t') \hat{\underline{F}}_I \hat{\underline{\rho}}^B \right) \\ &= \langle \hat{\underline{F}}_I(t-t') \hat{\underline{F}}_I \rangle \end{aligned} \quad (3.42)$$

umgeformt werden. Für Gleichung (3.41) ergibt sich

$$\langle \hat{\underline{F}}_I(t') \hat{\underline{F}}_I(t) \rangle = \langle \hat{\underline{F}}_I \hat{\underline{F}}_I(t-t') \rangle \quad (3.43)$$

durch analoge Rechnung. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Korrelationsfunktionen nur von der Zeitdifferenz  $t - t'$  abhängig sind. Es wird die Variablensubstitution

$t'' = t - t'$ ,  $dt'' = -dt'$  vorgenommen. Dadurch transformiert das Integral  $\int_0^t dt'$  zu  $-\int_t^0 dt'' = \int_0^t dt''$ . Wie bereits erwähnt, wird angenommen, dass das Bad Informationen über seine eigene Vergangenheit schnell verliert, weshalb die Badkorrelationsfunktionen mit steigendem  $t''$  schnell gegen null gehen. Dadurch kann die obere Integrationsgrenze auf  $\infty$  angehoben werden, ohne dass ein signifikanter Fehler entsteht und Gleichung (3.39) ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{\underline{I}}^{\text{red}}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[ \hat{\underline{Q}}_{\underline{I}}(t), \hat{\underline{Q}}_{\underline{I}}(t-t'') \hat{\rho}_{\underline{I}}^{\text{red}}(t) \right] \langle \hat{\underline{F}}_{\underline{I}}(t'') \hat{\underline{F}}_{\underline{I}} \rangle \\ &\quad - \left[ \hat{\underline{Q}}_{\underline{I}}(t), \hat{\rho}_{\underline{I}}^{\text{red}}(t) \hat{\underline{Q}}_{\underline{I}}(t-t'') \right] \langle \hat{\underline{F}}_{\underline{I}} \hat{\underline{F}}_{\underline{I}}(t'') \rangle dt''. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Es lässt sich außerdem zeigen, dass folgender Zusammenhang gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\underline{F}}_{\underline{I}} \hat{\underline{F}}_{\underline{I}}(t'') \rangle^* &= \text{Tr}_B \left( \hat{\underline{F}}_{\underline{I}} \hat{\underline{F}}_{\underline{I}}(t'') \hat{\rho}^B \right)^* = \text{Tr}_B \left( \hat{\rho}^B \hat{\underline{F}}_{\underline{I}}(t'') \hat{\underline{F}}_{\underline{I}} \right) \\ &= \langle \hat{\underline{F}}_{\underline{I}}(t'') \hat{\underline{F}}_{\underline{I}} \rangle. \end{aligned} \quad (3.45)$$

### 3.3 Die spektrale Dichte

Drückt man den zeitabhängigen Teil der Badkorrelationsfunktionen über die einzelnen Badoszillatoren aus, ergibt sich dieser zu

$$\begin{aligned} \hat{\underline{F}}_{\underline{I}}(t'') &= \prod_{v'=1}^V e^{i\omega_{v'} \hat{a}_{v'}^\dagger \hat{a}_{v'} t''} \left( \hbar \sum_{v=1}^V g_v (\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger) \right) \prod_{v''=1}^V e^{-i\omega_{v''} \hat{a}_{v''}^\dagger \hat{a}_{v''} t''} \\ &= \underbrace{\prod_{v',v'' \neq v}^V e^{i(\omega_{v'} \hat{a}_{v'}^\dagger \hat{a}_{v'} - \omega_{v''} \hat{a}_{v''}^\dagger \hat{a}_{v''}) t''}}_1 \hbar \sum_{v=1}^V g_v e^{i\omega_v \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v t''} (\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger) e^{-i\omega_v \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v t''} \\ &= \hbar \sum_{v=1}^V g_v \left( \hat{a}_v e^{-i\omega_v t''} + \hat{a}_v^\dagger e^{i\omega_v t''} \right). \end{aligned} \quad (3.46)$$

Im ersten Schritt wurde ausgenutzt, dass die Operatoren für unterschiedliche Bados-

zillatoren vertauschen; im zweiten, dass

$$\begin{aligned}
e^{i\omega_v \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v t''} \hat{a}_v e^{-i\omega_v \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v t''} &= \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(i\omega_v t'')^n (\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v)^n}{n!} \hat{a}_v \frac{(-i\omega_v t'')^m (\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v)^m}{m!} \\
&= \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(i\omega_v t'')^n (\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v)^n}{n!} \frac{(-i\omega_v t'')^m (\hat{a}_v \hat{a}_v^\dagger)^m}{m!} \hat{a}_v \\
&= e^{i\omega_v t'' [\hat{a}_v^\dagger, \hat{a}_v]} \hat{a}_v = \hat{a}_v e^{-i\omega_v t''}
\end{aligned} \tag{3.47}$$

gilt. Durch weitere Umformungen, deren Details in Anhang A.4 gezeigt sind, gelangt man schließlich zum Ausdruck

$$\langle \underline{\hat{F}}_I(t'') \underline{\hat{F}} \rangle = \hbar^2 \sum_v g_v^2 ([2n(\omega_v) + 1] \cos(\omega_v t'') - i \sin(\omega_v t'')) \tag{3.48}$$

mit der Bose-Einstein-Verteilung  $n(\omega_v) = (e^{\hbar\omega_v/k_b T} - 1)^{-1}$ . Da angenommen wird, dass das Bad aus vielen Oszillatoren besteht und deren Frequenzen dicht beieinander liegen, kann die Summe über die Badfrequenzen näherungsweise als Integral über kontinuierliche Funktionen betrachtet werden [49]. Die kontinuierlichen Korrelationsfunktionen werden im Folgenden als  $\mathbf{F}(t'')$  bezeichnet und nehmen die Form

$$\mathbf{F}(t'') = \frac{\hbar^2}{\pi} \int_0^\infty d\omega J(\omega) ([2n(\omega) + 1] \cos(\omega t'') - i \sin(\omega t'')) \tag{3.49}$$

an. Hier taucht die spektrale Dichte  $J(\omega)$  auf, deren genaue Form an die jeweilige Umgebung des Systems angepasst wird. In dieser Arbeit wird eine ohmsche spektrale Dichte

$$J(\omega) = \eta \omega e^{-\omega/\omega_c} \tag{3.50}$$

verwendet. Der Parameter  $\eta$  gibt die Stärke der System-Bad-Kopplung wieder und kann empirisch bestimmt werden. Die charakteristische Frequenz  $\omega_c$  sorgt für eine exponentielle Abnahme der spektralen Dichte für alle  $\omega > \omega_c$  und kann höher als alle betrachteten Systemfrequenzen gewählt werden.

### 3.4 Relaxationsgleichungen

Zur weiteren Vereinfachung von Gleichung (3.44) wird die Notation

$$\Gamma_{nn'mm'}^+ = \frac{1}{\hbar^2} \langle \varphi_n^S | \hat{Q} | \varphi_{n'}^S \rangle \langle \varphi_m^S | \hat{Q} | \varphi_{m'}^S \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega_{mm'} t''} \mathbf{F}(t'') \quad (3.51)$$

$$\Gamma_{nn'mm'}^- = \frac{1}{\hbar^2} \langle \varphi_n^S | \hat{Q} | \varphi_{n'}^S \rangle \langle \varphi_m^S | \hat{Q} | \varphi_{m'}^S \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-i\omega_{nn'} t''} \mathbf{F}^*(t'') \quad (3.52)$$

mit den Frequenzen

$$\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar \quad (3.53)$$

eingeführt. Die enthaltenen Integrale lassen sich als halbseitige Fouriertransformation über die Badkorrelationsfunktionen interpretieren. In Anhang A.5 ist gezeigt, dass die Zeitentwicklung der einzelnen Matrixelemente der reduzierten Dichtematrix dann die Form

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle &= \sum_{mm'} \langle \varphi_m^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{m'}^S \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'} - E_m + E_{m'})t} \\ &\cdot \underbrace{\left( - \sum_l \delta_{m'n'} \Gamma_{nllm}^+ + \Gamma_{m'n'nm}^+ + \Gamma_{m'n'nm}^- - \sum_l \delta_{nm} \Gamma_{m'lln'}^- \right)}_{R_{nn'mm'}} \end{aligned} \quad (3.54)$$

annimmt. Die Terme in der Klammer lassen sich zu den zeitunabhängigen Faktoren  $R_{nn'mm'}$ , den Matrixelementen des sogenannten Redfield-Tensors, zusammenfassen und die zeitabhängige Exponentialfunktion zeigt Oszillationen deren Frequenzen von den Energieabständen der Systemzustände abhängen. Zur besseren Übersicht wird fortfolgend die Schreibweise

$$\dot{\rho}_I(t)_{nm} = \langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_m^S \rangle, \quad \rho_I(t)_{nm} = \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_m^S \rangle \quad (3.55)$$

für die Matrixelemente verwendet.

Innerhalb der *secular approximation* wird angenommen, dass die Änderung des Systems über einen Zeitraum beobachtet wird, der lang im Vergleich zu den genannten Oszillationen ist und sich diese schnell zu null mitteln. Daher werden nur Terme berücksichtigt, die die Bedingung

$$E_n - E_{n'} - E_m + E_{m'} = 0 \quad (3.56)$$

erfüllen. Das ist der Fall, wenn mindestens einer der folgenden drei Fälle zutrifft:

- 1)  $n = m, n' = m', n \neq n'$
- 2)  $n = n', m = m', n \neq m$
- 3)  $n = n' = m = m'$ .

Unter diesen Einschränkungen ergibt sich Gleichung (3.54) zu

$$\dot{\rho}_I(t)_{nn'} = \underbrace{\rho_I(t)_{nn'} R_{nn'n'}}_{\text{für } n \neq n'} + \delta_{nn'} \sum_{m \neq n} \rho_I(t)_{mm} R_{nnmm} + \delta_{nn'} \rho_I(t)_{nn} R_{nnnn}. \quad (3.57)$$

Lässt man die Bedingung des ersten Terms wegfällen, ist der dritte Term automatisch enthalten und man erhält

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I(t)_{nn'} &= \rho_I(t)_{nn'} R_{nn'n'} + \delta_{nn'} \sum_{m \neq n} \rho_I(t)_{mm} R_{nnmm} \\ &= \delta_{nn'} \sum_{m \neq n} \rho_I(t)_{mm} \underbrace{(\Gamma_{mnnm}^+ + \Gamma_{mnnm}^-)}_{k_{mn}} \\ &\quad - \rho_I(t)_{nn'} \underbrace{\left\{ \sum_l (\Gamma_{nlln}^+ + \Gamma_{n'ln'}^-) - \Gamma_{n'n'nn}^+ - \Gamma_{n'n'nn}^- \right\}}_{\gamma_{nn'}}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Die Terme  $k_{mn}$  beschreiben einen Populationstransfer vom Zustand  $|\varphi_m^S\rangle$  in den Zustand  $|\varphi_n^S\rangle$  und werden als Sprungraten bezeichnet. Da außerdem unter Berücksichtigung von Gleichung (3.45) der Zusammenhang

$$(\Gamma_{nn'mm'}^-)^* = \Gamma_{m'mn'n}^+ \quad (3.59)$$

ersichtlich ist, können sie zu

$$k_{mn} = 2 \mathcal{R}(\Gamma_{mnnm}^+) \quad (3.60)$$

zusammengefasst werden.

Es folgt nun eine getrennte Betrachtung der Diagonal- und Außerdiagonalelemente aus Gleichung (3.58). Für die Diagonalelemente ergibt sich die Mastergleichung

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}(t)_{nn} &= \sum_{m \neq n} \rho(t)_{mm} (\Gamma_{mnnm}^+ + \Gamma_{mnnm}^-) \\
&\quad - \rho(t)_{nn} \left\{ \sum_l (\Gamma_{nlln}^+ + \Gamma_{nlln}^-) - \Gamma_{nnnn}^+ - \Gamma_{nnnn}^- \right\} \\
&= \sum_{m \neq n} \rho(t)_{mm} k_{mn} \\
&\quad - \rho(t)_{nn} \left\{ \sum_m (\Gamma_{nmmn}^+ + (\Gamma_{nmmn}^+)^*) - \Gamma_{nnnn}^+ - (\Gamma_{nnnn}^+)^* \right\} \\
&= \sum_{m \neq n} \rho(t)_{mm} k_{mn} - \rho(t)_{nn} \left\{ \sum_{m \neq n} (\Gamma_{nmmn}^+ + (\Gamma_{nmmn}^+)^*) \right\} \\
&= \sum_{m \neq n} (\rho(t)_{mm} k_{mn} - \rho(t)_{nn} k_{nm}). \tag{3.61}
\end{aligned}$$

Diese ist im Schrödinger- und Wechselwirkungsbild identisch, was in Anhang A.6 erläutert ist. Für die Außerdiagonalelemente vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\dot{\rho}_I(t)_{nn'} = -\rho_I(t)_{nn'} \gamma'_{nn'} \tag{3.62}$$

im Wechselwirkungsbild und zu

$$\dot{\rho}(t)_{nn'} = -i\rho(t)_{nn'} \omega_{nn'} - \rho(t)_{nn'} \gamma'_{nn'} \tag{3.63}$$

im Schrödingerbild. Die Transformation ist ebenfalls in Anhang A.6 dargestellt. Es wird oft angenommen, dass der Imaginärteil der Gleichungen (3.51) und (3.52) vernachlässigt werden kann, da er nur einer Verschiebung der Frequenzen  $\omega_{nm}$  entspricht und damit keine qualitativ neuen Beiträge zur Dissipation der reduzierten Dichtematrix liefert [49, 61, 63]. Damit wird nur der Realteil

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}(\gamma'_{nn'}) &= \frac{1}{2} (\gamma'_{nn'} + (\gamma'_{nn'})^*) \\
&= \frac{1}{2} \sum_l (\Gamma_{nlln}^+ + \Gamma_{n'ln'}^- + \Gamma_{nlln}^- + \Gamma_{n'ln'}^+) \\
&\quad - \frac{1}{2} (\Gamma_{n'n'nn}^+ + \Gamma_{n'n'nn}^- + \Gamma_{nnn'n'}^+ + \Gamma_{nnn'n'}^-) \\
&= \frac{1}{2} \sum_l (k_{nl} + k_{n'l}) + \gamma_{nn'} \\
&= \frac{1}{2} (\Gamma_n + \Gamma_{n'}) + \gamma_{nn'} \tag{3.64}
\end{aligned}$$

zur weiteren Betrachtung herangezogen. Die Fluchraten

$$\Gamma_n = \sum_l k_{nl} \quad (3.65)$$

enthalten die Summe aller möglichen Sprungraten aus dem Zustand  $|\varphi_n^S\rangle$  und sind ein Maß für dessen Zerfallsgeschwindigkeit. Die Terme

$$\gamma_{nn'} = -\frac{1}{2}(\Gamma_{n'n'nn}^+ + \Gamma_{n'n'nn}^- + \Gamma_{nnn'n'}^+ + \Gamma_{nnn'n'}^-) \quad (3.66)$$

enthalten nur Anteile mit Übergangsfrequenzen  $\omega_{nn} = 0$ , weshalb sie keinen Beitrag zur Energierelaxation leisten. Sie werden daher als reine Dephasierungsraten bezeichnet. Setzt man dann Gleichung (3.64) in Gleichung (3.63) ein, erhält man die Mastergleichung der Außerdiagonalelemente:

$$\dot{\rho}(t)_{nn'} = -i\rho(t)_{nn'}\omega_{nn'} - \rho(t)_{nn'} \left( \frac{\Gamma_n + \Gamma_{n'}}{2} + \gamma_{nn'} \right). \quad (3.67)$$

### 3.5 Präzisierung der Sprungraten

In diesem Abschnitt wird genauer auf die Berechnung der Sprungraten, die im vorangegangenen Abschnitt hergeleitet wurden, eingegangen. Sie besitzen die Form

$$k_{nm} = 2 \mathcal{R} \left( \frac{1}{\hbar^2} \sum_{jk} \langle \varphi_n^S | \hat{Q}_j | \varphi_m^S \rangle \langle \varphi_m^S | \hat{Q}_k | \varphi_n^S \rangle \underbrace{\int_0^\infty dt e^{-i\omega_{mn}t} \mathbf{F}(t)}_{\mathcal{F}} \right). \quad (3.68)$$

Hier wurden die Indizes über die einzelnen Systemmoden wieder eingeführt. Da in dieser Arbeit die Kopplung an das Bad für alle Moden als identisch angenommen wird, fällt diese Indexierung für die Badkorrelationsfunktion weg. Bis hierhin wurde noch nicht auf die Form der Operatoren  $\hat{Q}_j$ , also den Systemanteil der System-Bad-Kopplung, eingegangen. Da auch der entsprechende Kopplungsanteil des Bades über dessen Ortskoordinaten definiert wurde, wird hier  $\hat{Q}_j$  als der Ortsoperator entlang

der  $j$ -ten Systemmode festgelegt [64]. Die analytische Lösung des Integrals  $\mathcal{R}(\mathcal{F})$  ist in Anhang A.7 gezeigt und liefert die Ergebnisse

$$\mathcal{R}(\mathcal{F}) = \begin{cases} \hbar^2 J(\omega_{nm})(n(\omega_{nm}) + 1) & \text{für } \omega_{nm} > 0 \\ \hbar^2 J(\omega_{mn})n(\omega_{mn}) & \text{für } \omega_{nm} < 0 \\ \hbar^2 \lim_{\omega \rightarrow 0} J(\omega)n(\omega) & \text{für } \omega_{nm} = 0. \end{cases} \quad (3.69)$$

Für eine ohmsche spektrale Dichte ergibt sich  $\lim_{\omega \rightarrow 0} J(\omega)n(\omega) = \eta k_b T / \hbar$  [64]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Temperatur von  $T = 0$  geht  $n(\omega_{nm})$  gegen null und die Ergebnisse für  $\omega_{nm} \leq 0$  werden ebenfalls null. Damit sind nur noch Sprünge in energetisch niedrigere Zustände möglich und der Ausdruck der Sprungraten vereinfacht sich zu

$$k_{nm} = \begin{cases} 2 \sum_{jk} \langle \varphi_n^S | \hat{Q}_j | \varphi_m^S \rangle \langle \varphi_m^S | \hat{Q}_k | \varphi_n^S \rangle J(\omega_{nm}) & \text{für } \omega_{nm} > 0 \\ 0 & \text{für } \omega_{nm} \leq 0. \end{cases} \quad (3.70)$$

### 3.6 Stochastische Schrödingergleichung

Für die zeitliche Entwicklung einer  $N \times N$  reduzierten Dichtematrix skaliert der Rechenaufwand quadratisch mit ihrer Größe, da  $N^2$  Gleichungen gelöst werden müssen. In diesem Abschnitt wird ein Algorithmus vorgestellt, der es ermöglicht, das System auf Basis von Wellenfunktionen zu beschreiben, sodass die Berechnungsdauer nur linear mit der Anzahl an Zuständen skaliert [35]. Er basiert auf einem Monte-Carlo-Ansatz, d. h. jede Propagation wird viele Male wiederholt und anschließend der Mittelwert gebildet [65]. Dieses Vorgehen ist unter der Voraussetzung, dass die Anzahl der benötigten Durchläufe kleiner als die Systembasisgröße ist, effizienter als die direkte Propagation der Dichtematrix. Außerdem müssen anstatt Matrizen nur Vektoren berechnet werden, was weniger speicherintensiv ist.

### 3.6.1 Der Quantum-Jump-Algorithmus

Zur Simulation der System-Bad-Wechselwirkung mithilfe des Quantum-Jump-Algorithmus (QJ-Algorithmus) wird das System in der Basis der zeitunabhängigen System-eigenfunktionen  $|\psi_\alpha\rangle$  beschrieben:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}\rangle. \quad (3.71)$$

Für jeden Propagationsschritt  $|\psi(t)\rangle \rightarrow |\psi(t + dt)\rangle$  kann einer von drei zufällig gewählten Prozessen stattfinden: die kohärente Propagation, ein Sprung von einem Zustand  $|\psi_\alpha\rangle$  in einen Zustand  $|\psi_\beta\rangle$ , oder eine reine Dephasierung. Ein kohärenter Propagationsschritt hat das Aussehen

$$\hat{U}_C(t, dt)|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}(t)}} \sum_{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha} dt} e^{-(\Gamma_{\alpha} + \gamma) dt/2} c_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}\rangle. \quad (3.72)$$

Hier werden zum einen die zeitabhängigen Koeffizienten  $c_{\alpha}(t)$  mit den Systemeigenenergien  $E_{\alpha}$  in der Zeit entwickelt, zum anderen geht noch eine reelle Exponentialfunktion in die Propagation ein, welche die Besetzung der Zustände abhängig von ihren Fluchraten und der parametrisch festgelegten Dephasierungsrate  $\gamma$  dämpft. Da letzterer Prozess nicht normerhaltend ist, geht noch die Normierungskonstante

$$\mathcal{N}(t) = 1 - dt \sum_{\alpha} \Gamma_{\alpha} |c_{\alpha}(t)|^2 - \gamma dt + \mathcal{O}(dt^2) \quad (3.73)$$

ein. Findet stattdessen ein Sprung

$$\hat{U}_{\alpha\beta}(t)|\psi(t)\rangle = \frac{c_{\alpha}(t)}{|c_{\alpha}(t)|} |\psi_{\beta}\rangle \quad (3.74)$$

statt, befindet sich die Wellenfunktion danach vollständig in Zustand  $|\psi_{\beta}\rangle$ , behält jedoch die Phase von  $|\psi_{\alpha}\rangle$  bei. Bei einer Dephasierung bleiben die Zustandspopulationen unverändert, allerdings variieren gemäß

$$\hat{U}_D(t)|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} e^{-i\delta_{\alpha}} c_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}\rangle \quad (3.75)$$

die Phasen aller Koeffizienten  $c_{\alpha}(t)$  um den Wert  $\delta_{\alpha}$ . Es gibt mehrere Möglichkeiten,  $\delta_{\alpha}$  zu bestimmen, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen wird [35]. Diese Prozesse finden jeweils mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit statt.

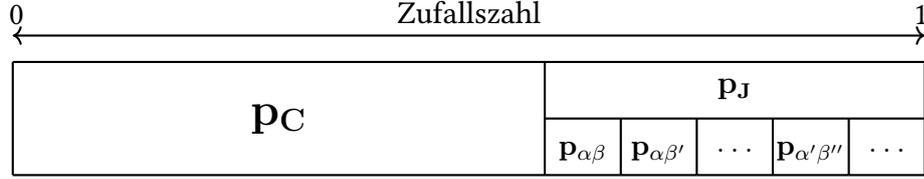


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsbereiche. Die Sprungwahrscheinlichkeit  $p_J(t)$  setzt sich aus den Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Sprünge  $p_{\alpha\beta}(t)$  zusammen.

Für eine Dephasierung ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit

$$p_D = \gamma dt. \quad (3.76)$$

Da im Rahmen dieser Arbeit Dephasierung nicht berücksichtigt wird, ist der Parameter  $\gamma = 0$  gewählt. Die Wahrscheinlichkeit

$$p_J(t) = \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta}(t), \quad (3.77)$$

dass ein Sprung stattfindet, berechnet sich über die Summe der einzelnen Sprungwahrscheinlichkeiten

$$p_{\alpha\beta}(t) = k_{\alpha\beta} |c_\alpha(t)|^2 dt. \quad (3.78)$$

Da die Summe aller Wahrscheinlichkeiten insgesamt 1 ergeben soll, ist die Wahrscheinlichkeit eines kohärenten Propagationsschritts mit

$$p_C(t) = 1 - p_J(t) - p_D = \mathcal{N}(t) \quad (3.79)$$

definiert, was der Normierungskonstanten  $\mathcal{N}(t)$  entspricht.

Alle Wahrscheinlichkeiten werden auf einer Linie aneinandergereiht und durch Ziehen einer gleichverteilten Zufallszahl  $z$  zwischen 0 und 1 wird festgelegt, welcher Prozess im jeweiligen Zeitschritt stattfindet, was in Abb. 3.1 verdeutlicht ist. Die genaue Anordnung der einzelnen Wahrscheinlichkeiten hat dabei keinen Einfluss auf das Ergebnis. Die statistische Propagation wird dann für eine ausreichend große Anzahl  $N_r$  von Durchläufen oder *runs* wiederholt und deren Mittelwert gebildet, bis dieser konvergiert. Der statistische Gesamtpropagator  $\hat{U}_i(t, dt)$  für den jeweiligen Durchlauf  $l$

ergibt sich mit der in Abb. 3.1 dargestellten Anordnung zu

$$\hat{U}_l(t, dt) = \begin{cases} \hat{U}_C(t, dt) & \text{für } z \leq p_C(t) \\ \hat{U}_{\alpha\beta}(t) & \text{für } p_C(t) < z \leq p_C(t) + p_{\alpha\beta}(t) \\ \hat{U}_{\alpha\beta'}(t) & \text{für } p_C(t) + p_{\alpha\beta}(t) < z \leq p_C(t) + p_{\alpha\beta}(t) + p_{\alpha\beta'}(t) \\ \vdots & \vdots \\ \hat{U}_{\alpha'\beta''}(t) & \text{für } p_C(t) + \dots + p_{\alpha'\beta'}(t) < z \leq p_C(t) + \dots + p_{\alpha'\beta''}(t) \\ \vdots & \vdots \end{cases} \quad (3.80)$$

### 3.6.2 Äquivalenz zur Dichtematrixpropagation

Zuletzt soll gezeigt werden, dass die Propagation mithilfe des QJ-Algorithmus äquivalent zur Propagation der reduzierten Dichtematrix ist. Damit dies erfüllt ist, muss der Mittelwert der in einem einzelnen Propagationsdurchlauf generierten Wellenfunktionen

$$S(t) = \frac{1}{N_r} \sum_l^{N_r} |\psi_l(t)\rangle \langle \psi_l(t)| \quad (3.81)$$

für eine ausreichend große Anzahl  $N_r$  der reduzierten Dichtematrix entsprechen. In jedem Propagationsschritt findet einer der drei genannten Prozesse mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit statt. Mittelt man einen Zeitschritt über alle möglichen Prozesse, setzt sich dieser aus den drei mit ihrer Wahrscheinlichkeit gewichteten Beiträgen zusammen:

$$S(t + dt) = S_C(t + dt) + S_J(t + dt) + S_D(t + dt). \quad (3.82)$$

Der Beitrag der kohärenten Propagation

$$S_C(t + dt) = \mathcal{N}(t) N_r \frac{1}{N_r} \left( |\psi_l(t + dt)\rangle \langle \psi_l(t + dt)| \right)_C \quad (3.83)$$

wird also insgesamt  $\mathcal{N}(t)N_r$ -mal eingehen. Einsetzen von Gleichung (3.72) liefert

$$\begin{aligned}
S_C(t + dt) &= \mathcal{N}(t) \frac{1}{\mathcal{N}(t)} \sum_{\alpha\beta} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\beta| e^{-\frac{i}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta)dt} e^{-\frac{\Gamma_\alpha + \Gamma_\beta}{2}dt - \gamma dt} c_\alpha(t) c_\beta^*(t) \\
&= \sum_{\alpha\beta} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\beta| c_\alpha(t) c_\beta^*(t) - \frac{i}{\hbar} dt \sum_{\alpha\beta} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\beta| (E_\alpha - E_\beta) c_\alpha(t) c_\beta^*(t) \\
&\quad - dt \sum_{\alpha\beta} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\beta| \left( \frac{\Gamma_\alpha + \Gamma_\beta}{2} + \gamma \right) c_\alpha(t) c_\beta^*(t) + \mathcal{O}(dt^2). \quad (3.84)
\end{aligned}$$

Hier wurde die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion bis zur ersten Ordnung durchgeführt. Nutzt man den Zusammenhang

$$\rho(t)_{\alpha\beta} = c_\alpha(t) c_\beta^*(t) \quad (3.85)$$

(siehe Gleichung (3.2)) und unterteilt die beiden letzten Terme aus Gleichung (3.84) in Diagonal- und Außerdiagonalelemente (der vorletzte Term wird für alle Diagonalelemente null), ergibt sich

$$\begin{aligned}
S_C(t + dt) &= \sum_{\alpha\beta} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\beta| \rho(t)_{\alpha\beta} - i dt \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\beta| \omega_{\alpha\beta} \rho(t)_{\alpha\beta} \\
&\quad - dt \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\beta| \left( \frac{\Gamma_\alpha + \Gamma_\beta}{2} + \gamma \right) \rho(t)_{\alpha\beta} \\
&\quad - dt \sum_{\alpha} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\alpha| \left( \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} + \gamma \right) \rho(t)_{\alpha\alpha} + \mathcal{O}(dt^2). \quad (3.86)
\end{aligned}$$

Der Beitrag eines Sprungs von  $|\psi_\alpha\rangle$  nach  $|\psi_\beta\rangle$  wird  $N_r p_{\alpha\beta}$  mal stattfinden und nimmt die Form

$$\begin{aligned}
S_{\alpha\beta}(t + dt) &= N_r p_{\alpha\beta} \frac{1}{N_r} (|\psi(t + dt)\rangle \langle \psi(t + dt)|)_{\alpha\beta} \\
&= k_{\alpha\beta} |c_\alpha(t)|^2 dt \frac{c_\alpha(t)}{|c_\alpha(t)|} \frac{c_\alpha^*(t)}{|c_\alpha(t)|} |\psi_\beta\rangle \langle \psi_\beta| = dt |\psi_\beta\rangle \langle \psi_\beta| k_{\alpha\beta} \rho(t)_{\alpha\alpha} \quad (3.87)
\end{aligned}$$

an. Für den gesamten Beitrag aller Sprünge folgt

$$S_J(t + dt) = dt \sum_{\alpha\beta} |\psi_\beta\rangle \langle \psi_\beta| k_{\alpha\beta} \rho(t)_{\alpha\alpha}. \quad (3.88)$$

Analog gilt

$$S_J(t + dt) = \gamma dt \sum_{\alpha\beta} |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\beta| e^{-i(\delta_\alpha - \delta_\beta)} \rho(t)_{\alpha\beta} \quad (3.89)$$

für den Beitrag der Dephasierung. Einsetzen der einzelnen Beiträge in Gleichung (3.82) ergibt dann

$$\begin{aligned} S(t + dt) &= \sum_{\alpha\beta} |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\beta|, \rho(t)_{\alpha\beta} - idt \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\beta| \omega_{\alpha\beta} \rho(t)_{\alpha\beta} \\ &\quad - dt \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\beta| \left( \frac{\Gamma_\alpha + \Gamma_\beta}{2} + \gamma \right) \rho(t)_{\alpha\beta} + \mathcal{O}(dt^2) \\ &\quad - dt \sum_{\alpha\beta} |\psi_\beta\rangle\langle\psi_\beta| k_{\beta\alpha} \rho(t)_{\beta\beta} - \gamma dt \sum_{\beta} |\psi_\beta\rangle\langle\psi_\beta| \rho(t)_{\beta\beta} \\ &\quad + dt \sum_{\alpha\beta} |\psi_\beta\rangle\langle\psi_\beta| k_{\alpha\beta} \rho(t)_{\alpha\alpha} + \gamma dt \sum_{\beta} |\psi_\beta\rangle\langle\psi_\beta| \rho(t)_{\beta\beta} \\ &\quad + \gamma dt \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\beta| e^{-i(\delta_\alpha - \delta_\beta)} \rho(t)_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (3.90)$$

Dieser Zusammenhang lässt sich in Diagonal- und Außerdiagonalterme von  $\rho(t)_{\alpha\beta}$  aufspalten und man erhält

$$S'(t + dt) = \sum_{\alpha} |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha| \rho(t)_{\alpha\alpha} + dt \sum_{\alpha\beta} |\psi_\beta\rangle\langle\psi_\beta| (\rho(t)_{\alpha\alpha} k_{\alpha\beta} - \rho(t)_{\beta\beta} k_{\beta\alpha}) + \mathcal{O}(dt^2) \quad (3.91)$$

für die Diagonalterme. Damit  $S(t)$  der reduzierten Dichtematrix entspricht, muss

$$S(t) \stackrel{!}{=} \sum_{\alpha,\beta} |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\beta| \rho(t)_{\alpha\beta} \quad (3.92)$$

gelten. Daher genügt es, einen einzelnen Term aus Gleichung (3.91) zu betrachten:

$$\rho(t + dt)_{\alpha\alpha} = \rho(t)_{\alpha\alpha} + dt \sum_{\alpha} (\rho(t)_{\alpha\alpha} k_{\alpha\alpha} - \rho(t)_{\beta\beta} k_{\beta\alpha}) + \mathcal{O}(dt^2). \quad (3.93)$$

Wählt man  $dt$  ausreichend klein, gelangt man mithilfe der Definition der Ableitung

$$\dot{\rho}(t)_{\alpha\beta} = \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\rho(t + dt)_{\alpha\beta} - \rho(t)_{\alpha\beta}}{dt} \quad (3.94)$$

zum Ausdruck

$$\dot{\rho}(t)_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} (\rho(t)_{\alpha\alpha} k_{\alpha\beta} - \rho(t)_{\beta\beta} k_{\beta\alpha}) + \mathcal{O}(dt^2), \quad (3.95)$$

der Gleichung (3.61) bis zur ersten Ordnung von  $dt$  entspricht. Die Betrachtung der Außerdiagonalelemente aus Gleichung (3.90) erfolgt analog und man erhält

$$\begin{aligned} \rho(t+dt)_{\alpha\beta} &= \rho(t)_{\alpha\beta} - i dt \omega_{\alpha\beta} \rho(t)_{\alpha\beta} - dt \frac{\Gamma_{\alpha} + \Gamma_{\beta}}{2} \rho(t)_{\alpha\beta} \\ &\quad - dt \gamma \rho(t)_{\alpha\beta} + \gamma dt e^{-i(\delta_{\alpha} - \delta_{\beta})} \rho(t)_{\alpha\beta} + \mathcal{O}(dt^2) \end{aligned} \quad (3.96)$$

für einen einzelnen Term. Nach Umformung ergibt sich dann

$$\dot{\rho}(t)_{\alpha\beta} = -i \rho(t)_{\alpha\beta} \omega_{\alpha\beta} - \rho(t)_{\alpha\beta} \left( \frac{\Gamma_{\alpha} + \Gamma_{\beta}}{2} + \gamma_{\alpha\beta} \right) + \mathcal{O}(dt^2) \quad (3.97)$$

mit

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma (1 - e^{-i(\delta_{\alpha} - \delta_{\beta})}), \quad (3.98)$$

was Gleichung (3.67) bis zur ersten Ordnung von  $dt$  entspricht. Damit ist gezeigt, dass Gleichung (3.92) insgesamt bis zur ersten Ordnung von  $dt$  korrekt ist und somit

$$\underline{\underline{\hat{\rho}}}^{\text{red}}(t) = \frac{1}{N_r} \sum_l^{N_r} |\psi_l(t)\rangle \langle \psi_l(t)| \quad (3.99)$$

gilt. Daraus folgt weiterhin

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr} \left( \underline{\underline{\hat{O}}} \underline{\underline{\hat{\rho}}}^{\text{red}}(t) \right) = \frac{1}{N_r} \sum_l^{N_r} \langle \psi_l(t) | \hat{O} | \psi_l(t) \rangle \quad (3.100)$$

für den Erwartungswert eines Operators  $\hat{O}$ . Er ergibt sich also durch die Mittelung der Erwartungswerte der einzelnen Propagationsdurchläufe.

# 4 Numerische Grundlagen

## 4.1 Das verwendete Einheitensystem

Zur Vereinfachung der numerischen Berechnung werden in dieser Arbeit auf Elektronenvolt skalierte Einheiten verwendet. Dazu wird das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$  gleich eins gesetzt, was den zusätzlichen Vorteil hat, dass diese häufig verwendete Konstante aus allen Formeln entfällt. Das hat zur Folge, dass die Energie und die Frequenz die selbe Einheit (eV) erhalten:

$$E = \hbar\omega \xrightarrow{\hbar=1} E = \omega \text{ [eV]}. \quad (4.1)$$

Damit besitzt die Inverse der Frequenz - die Zeit - dann die Einheit  $\text{eV}^{-1}$ . Da außerdem die potentielle Energie eines harmonischen Oszillators

$$V(x) = \lambda x^2 = \frac{1}{2} m_{\text{eff}} \omega^2 x^2 \quad (4.2)$$

die Einheit Elektronenvolt hat, ist es eine mögliche Lösung, den Ort  $q$  dimensionslos zu wählen, wodurch die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  die Einheit  $\text{eV}^{-1}$  erhält. So besitzt auch die Reorganisationsenergie  $\lambda$  die Einheit eV. Da das Dipolmoment  $\mu_{nm}$  mit Debye angegeben wird, folgt die Einheit  $\text{eV}/D$  für die Pulsamplitude  $A$ , sodass die Stärke der Licht-Materie-Wechselwirkung  $A\mu_{nm}$  die Einheit eV beibehält. Damit sind die verwendeten Einheiten vollständig ernergiebasiert und können, falls nötig, am Ende einer Rechnung jeweils wieder in ihre ursprüngliche Einheit umgerechnet werden.

## 4.2 Diskretisierung des Zeit- und Ortsraumes

Die Werte der Koordinaten des Ortsraumes sind kontinuierlich, da jedoch innerhalb eines Simulationsprogrammes nur die Darstellung diskreter Werte möglich ist, muss dieser Raum auf ein Raster, das sogenannte Ortsgrid, aufgetragen werden. Dazu werden im eindimensionalen Fall ein unterer ( $q_0$ ) und ein oberer ( $q_N$ ) Randpunkt gewählt und der Raum dazwischen in eine vorher definierte Anzahl  $N_q$  äquidistanter Schritte

eingeteilt. Die Schrittweite  $dq$  berechnet sich folglich durch

$$dq = \frac{q_N - q_0}{N_q - 1}. \quad (4.3)$$

Alle ortsabhängigen Größen werden dann auf diesem Grid aufgetragen, indem für jeden diskreten Wert

$$q_n = q_0 + n dq \quad (4.4)$$

der zugehörige Funktionswert gespeichert wird.

Ähnlich dem Ortsraum müssen auch der Zeit diskrete Werte zugewiesen werden. Dazu wird der Propagator, der ein System im Zeitabschnitt  $t - t_0$  entwickelt, mit dem Exponenten  $n/n$  erweitert und so in einzelne Kurzzeitpropagatoren aufgeteilt, die das System um den Zeitschnitt  $dt = (t - t_0)/n$  entwickeln:

$$\hat{U}(t, t_0) = \left( \hat{U}(t, t_0) \right)^{\frac{n}{n}} = \left( e^{-i\hat{H}(t-t_0)/n} \right)^n = \prod_n e^{-i\hat{H}dt}. \quad (4.5)$$

Der Kurzzeitpropagator wird also  $n$ -Mal auf das Wellenpaket angewandt, was insgesamt einer Anwendung des Gesamtpropagators entspricht.

### 4.3 Die Split-Operator Methode

Nimmt man an, der Hamiltonoperator eines Systems besteht aus der Summe zweier Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ , für deren Wirkung das propagierte Wellenpaket jeweils in einer anderen Basis vorliegen soll, wird der Systempropagator in zwei Einzelpropagatoren aufgeteilt, zwischen denen der Basiswechsel vollzogen werden kann. Ein Beispiel, welches auch in dieser Arbeit im Rahmen des QJ-Algorithmus Anwendung findet, ist ein Propagator, der sich aus einem kohärenten und einem Wechselwirkungsteil zusammensetzt. Ein weiteres Beispiel hierfür wäre ein Hamiltonian bestehend aus einem potentiellen und einem kinetischen Operator, da das Wellenpaket für die numerische Berechnung auf einem Grid von der Orts- in die Impulsdarstellung überführt werden muss. Wenn, wie in diesen Beispielen, die Operatoren nicht vertauschen, kann die Aufteilung

$$e^{-i\hat{H}dt} = e^{-i(\hat{A}+\hat{B})dt} \approx e^{-i\hat{A}dt} e^{-i\hat{B}dt} \quad (4.6)$$

nicht exakt erfolgen. Um die Größe der Abweichung festzustellen, vergleicht man die Reihenentwicklung des exakten Propagators

$$e^{-i(\hat{A}+\hat{B})dt} = 1 - i(\hat{A} + \hat{B}) dt - \frac{1}{2}(\hat{A}^2 + \hat{B}^2 + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) dt^2 \quad (4.7)$$

$$+ \frac{i}{6}(\hat{A}^3 + \hat{A}^2\hat{B} + \hat{B}^2\hat{A} + \hat{B}^3 + \hat{A}\hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}^2 + \hat{B}\hat{A}^2 + \hat{B}\hat{A}\hat{B}) dt^3 + \mathcal{O}(dt^4)$$

mit der des aufgeteilten Operators

$$e^{-i\hat{A}dt} e^{-i\hat{B}dt} = 1 - i(\hat{A} + \hat{B}) dt - \frac{1}{2}(\hat{A}^2 + \hat{B}^2 + 2\hat{A}\hat{B}) dt^2 \quad (4.8)$$

$$+ \frac{i}{6}(\hat{A}^3 + 3\hat{A}\hat{B}^2 + 3\hat{A}^2\hat{B} + \hat{B}^3) dt^3 + \mathcal{O}(dt^4)$$

bis zur dritten Potenz von  $dt$ . Dabei taucht bereits ab Termen, die mit  $dt^2$  skalieren, ein Fehler auf. Eine Möglichkeit diesen Fehler zu verringern, bietet die Split-Operator-Methode 2. Ordnung [66]. Hier wird ein Operator in der Form

$$e^{-i(\hat{A}+\hat{B})dt} \approx e^{-\frac{i}{2}\hat{A}dt} e^{-i\hat{B}dt} e^{-\frac{i}{2}\hat{A}dt} \quad (4.9)$$

symmetrisch aufgespalten. Führt man die Reihenentwicklung

$$e^{-\frac{i}{2}\hat{A}dt} e^{-i\hat{B}dt} e^{-\frac{i}{2}\hat{A}dt} = 1 - i(\hat{A} + \hat{B}) dt - \frac{1}{2}(\hat{A}^2 + \hat{B}^2 + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) dt^2 \quad (4.10)$$

$$+ \frac{i}{6}(\hat{A}^3 + \hat{B}^3 + \frac{3}{4}\hat{A}^2\hat{B} + \frac{6}{4}\hat{A}\hat{B}\hat{A} + \frac{3}{4}\hat{B}\hat{A}^2 + \frac{6}{4}\hat{A}\hat{B}^2 + \frac{6}{4}\hat{B}^2\hat{A}) dt^3 + \mathcal{O}(dt^4)$$

bis zur dritten Ordnung von  $dt$  durch und vergleicht sie mit Gleichung (4.7), fällt auf, dass diese nun bis  $dt^2$  exakt ist. Somit wurde der Fehler um eine Ordnung im Vergleich zu Gleichung (4.8) verringert. Da dieser offensichtlich auch mit dem Betrag von  $dt$  skaliert, kann er weiterhin minimiert werden, wenn man den Zeitschritt entsprechend klein wählt.

## 4.4 Matrixdarstellung von Propagatoren

Will man ein System, das sich aus mehreren Zuständen zusammensetzt, numerisch propagieren, enthält der entsprechende Kurzzeitpropagator

$$\underline{\underline{\hat{U}}}(dt) = e^{-i\underline{\underline{\hat{A}}}dt} \quad \text{mit} \quad \underline{\underline{\hat{A}}} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & A_2 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

eine Matrix im Exponenten. Dieses Problem lässt sich über die Reihenentwicklung

$$e^{-i\hat{A}dt} = \sum_n \frac{(-idt)^n \hat{A}^n}{n!} \quad (4.12)$$

der Exponentialfunktion lösen. Da in dieser Arbeit nur diagonale Operatoren vorkommen, wird sich im Folgenden auf diesen Fall konzentriert. Außerdem lässt sich die Herleitung auf beliebig viele Zustände erweitern und wurde hier nur zur besseren Übersichtlichkeit auf zwei begrenzt. Gleichung (4.12) lässt sich dann in einzelne Terme

$$e^{-i\hat{A}dt} = \sum_n \frac{(-idt)^n A_1^n}{n!} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}^n + \sum_n \frac{(-idt)^n A_2^n}{n!} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^n \quad (4.13)$$

zerlegen. Die erhaltenen Matrizen ergeben für jeden Exponenten  $n$  wieder sich selbst und man kann sie von der Reihenentwicklung trennen. Schließlich gelangt man zu folgendem simplen Ausdruck:

$$e^{-i\hat{A}dt} = e^{-iA_1dt} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + e^{-iA_2dt} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-iA_1dt} & 0 \\ 0 & e^{-iA_2dt} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

Damit lässt sich der Systemvektor durch einfache Multiplikation mit einer diagonalen Matrix in der Zeit entwickeln.

# 5 Ladungstransfer mit einem Vibrationsfreiheitsgrad

Als Grundlage dieser Untersuchung dient das in Abb. 5.1 gezeigte Molekül, welches aus zwei Triarylamin-Einheiten besteht, die als Redoxzentren fungieren und über eine Brücke verbunden sind. Die experimentellen TA-Spektren wurden von C. Lambert *et al.* für unterschiedliche Lösungsmittel bestimmt [21], von denen hier Acetonitril (MeCN) sowie Dichlormethan (DCM) zur näheren Betrachtung herangezogen werden. In einer ersten theoretischen Untersuchung durch M. Kess [67] wurde die Relaxation nach Pulsanregung durch einen Thermalisierungsprozess mit Hilfe des Sulzer-Wieland-Formalismus beschrieben [68]. Aufbauend darauf soll hier eine echte System-Bad-Wechselwirkung durch den Quantum-Jump-Algorithmus simuliert werden, um die experimentellen Daten zu reproduzieren und weitere Einblicke in das Verhalten der internen Dynamik zu erhalten.

## 5.1 Das Modellsystem

### 5.1.1 Der Hamiltonoperator in der Ortsbasis

Das hier verwendete Modellsystem basiert stark auf den Daten der genannten Referenzen und wird teilweise erweitert und modifiziert, um zusätzliche Effekte zu be-

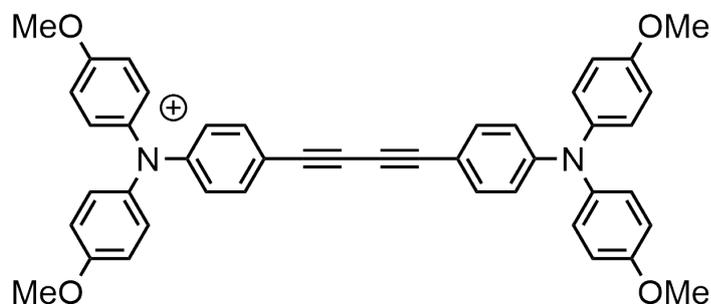


Abbildung 5.1: Strukturformel der untersuchten MV-Verbindung.

rücksichtigen und eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu gewährleisten. Die Werte der Reorganisationsenergie  $\lambda$  und der elektronischen Kopplung  $J$  aus Referenz [21] wurden dort mithilfe der Markus- bzw. GMH-Theorie angenähert [57, 58] und in Referenz [67] fand eine weitere Parametrisierung für theoretische Berechnungen statt. Die für diese Untersuchung wichtigste Eigenschaft des Moleküls ist der Ladungstransfer zwischen den beiden Redoxzentren. Diese werden durch zwei entartete harmonische Oszillatoren, die über eine elektronische Kopplung miteinander verknüpft sind, modelliert. Außerdem wird ein dritter, ungekoppelter und in der Energie verschobener, elektronischer Zustand hinzugefügt, um *excited-state absorption* (ESA) zu ermöglichen. Dieser Effekt wird im folgenden Abschnitt näher erläutert. Der dritte Zustand ist aufgrund der Molekülsymmetrie zwischen den beiden entarteten Redoxzentren zentriert, es ist jedoch zu beachten, dass er zwar einen angeregten Zustand der Verbindung darstellt, aber nicht unbedingt die Eigenschaften der Brücke zwischen beiden Redoxzentren widerspiegelt. Auf die Beteiligung der Brücke wird in Kapitel 6 eingegangen. Die drei Oszillatorpotentiale sind in Abb. 5.2 für beide Lösungsmittel gezeigt und haben die Form

$$V_n^d(q) = \lambda_n(q - q_n)^2 + \Delta_n = \frac{1}{2}m_{\text{eff}}\omega_{\text{sys},n}^2(q - q_n)^2 + \Delta_n \quad (5.1)$$

mit der effektiven Masse  $m_{\text{eff}}$ , der Systemfrequenz  $\omega_{\text{sys},n}$  und der energetischen Verschiebung  $\Delta_n$ . Der Gleichgewichtsabstand  $q_n$  gibt die Verschiebung der Potentiale entlang der dimensionlosen Ortskoordinate  $q$  an. Die Reaktionskoordinate beschreibt den Ladungstransfer und setzt sich aus einer Kombination aus Molekülschwingung und Lösungsmittelorganisation zusammen. Das Modell baut auf dem sogenannten PKS-Modell auf [69]. Dort werden die Redoxzentren eines Ladungstransfersystems jeweils als eine Monomereinheit (A bzw. B) betrachtet und die Schwingungsmoden des resultierenden Dimers (A-B) aus den Linearkombinationen der Moden der einzelnen Monomereinheiten mit den Koordinaten  $q_A$  bzw.  $q_B$  gebildet:

$$q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_A \pm q_B). \quad (5.2)$$

Dabei entspricht  $q_+$  der symmetrischen und  $q_-$  der antisymmetrischen Streckschwingung, welche die Normalmoden des Systems darstellen. Die Symmetrie des Systems wird folglich von  $q_+$  erhalten und von  $q_-$  gebrochen. Es konnte gezeigt werden, dass die Schwingung entlang  $q_+$  keinen Beitrag zur Intensität optischer Übergänge leistete, weshalb sie für weitere Betrachtungen verworfen wurde. Die Koordinate  $q_-$  hinge-

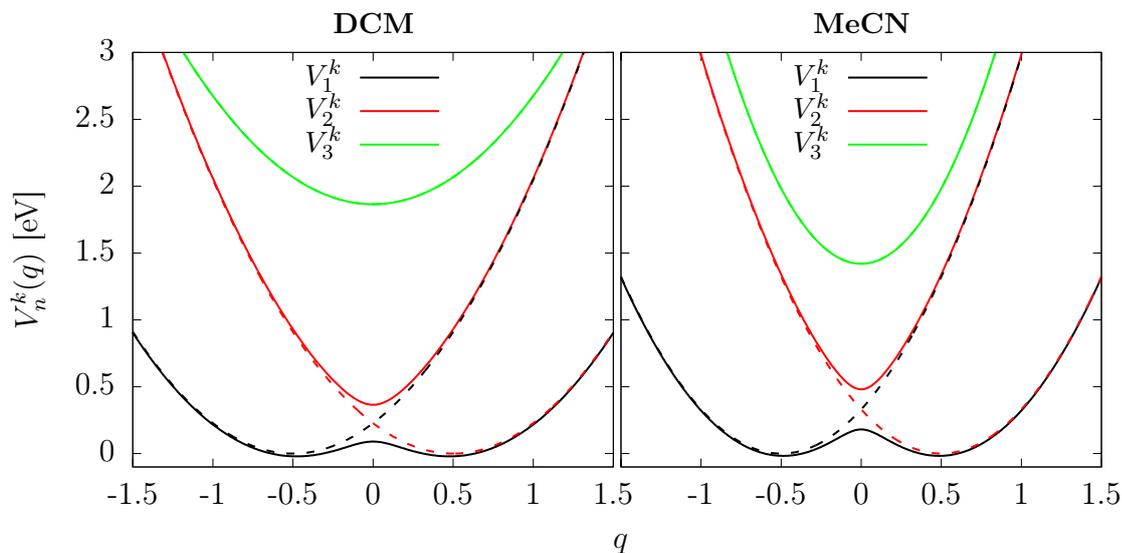


Abbildung 5.2: Modellsysteme in Dichlormethan (links) und Acetonitril (rechts). Die diabatischen Potentiale werden durch die gestrichelten, die adiabatischen Potentiale durch die durchgezogenen Linien gekennzeichnet. Da der zweite angeregte Zustand (grün) keine elektronische Kopplung besitzt, ergeben sich in den verschiedenen Darstellungen keine Unterschiede.

gen entspricht der in diesem Modell verwendeten Koordinate  $q$ , deren entsprechende Mode daher symmetriebrechend ist. Dies ermöglicht die Lokalisierung der positiven Ladung an einem der beiden Redoxzentren.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der Lösungsmittel, wie z.B. die Polarität, sorgen für eine jeweils andere Interaktion des Moleküls mit seiner Umgebung und beeinflussen beispielsweise die Reorganisationsenergie oder die System-Bad-Kopplung. Diesem Umstand wird mit den unterschiedlichen Parametersätzen Rechnung getragen, die in Tabelle 5.1 zu finden sind. Insgesamt stellen die drei Oszillatoren die Potentialkurven der diabatischen elektronischen Zustände im Ortsraum dar und ergeben folgenden System-Hamiltonoperator in diabatischer Darstellung:

$$\hat{\underline{H}}_0^d(q) = \underbrace{\begin{pmatrix} V_1^d(q) & J & 0 \\ J & V_2^d(q) & 0 \\ 0 & 0 & V_3^d(q) \end{pmatrix}}_{\hat{\underline{V}}^d(q)} + \underbrace{\begin{pmatrix} \hat{T}(q) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{T}(q) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{T}(q) \end{pmatrix}}_{\hat{\underline{T}}^d(q)}, \quad (5.3)$$

mit den Potentialen  $V_n^d(q)$  und dem Operator der kinetischen Energie  $\hat{T}(q)$ . Zusammen-

Tabelle 5.1: Verwendete Parameter für die Modellsysteme. Bei drei angegebenen Werten sind diese den drei elektronischen Zuständen in aufsteigender Reihenfolge zugeordnet [70].

	$\lambda_n$ [eV]	$\Delta_n$ [eV]	$q_n$	$J$ [eV]	$m_{\text{eff}}$ [eV <sup>-1</sup> ]
DCM	0.911, 0.911, 0.810	0, 0, 1.865	-0.5, 0.5, 0	0.138	5000
MeCN	1.322, 1.322, 2.250	0, 0, 1.420	-0.5, 0.5, 0	0.150	5000

men mit dem diabatischen Übergangsdipolmomentoperator

$$\underline{\hat{\mu}}^d = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{12}^d & 0 \\ \mu_{21}^d & 0 & \mu_{23}^d \\ 0 & \mu_{32}^d & 0 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

und dem externen elektrischen Feld  $\mathcal{E}(t)$  ergibt sich daraus der vollständige diabatische Hamiltonoperator:

$$\underline{\hat{H}}^d(q, t) = \underline{\hat{H}}_0^d(q) - \mathcal{E}(t) \underline{\hat{\mu}}^d. \quad (5.5)$$

Durch Diagonalisierung der diabatischen Potentialmatrix  $\underline{\hat{V}}^d(q)$  nach dem Schema

$$\underline{\hat{V}}^a(q) = \underline{D}^T(q) \underline{\hat{V}}^d(q) \underline{D}(q) \quad (5.6)$$

mit der diagonalisierenden Matrix  $\underline{D}(q)$  und ihrer Transponierten, erhält man die adiabatische Potentialmatrix  $\underline{\hat{V}}^a(q)$ . Werden die diagonalisierenden Matrizen analog auf den kinetischen Teil  $\underline{\hat{T}}^d(q)$  angewandt, resultiert daraus der entsprechende adiabatische Systemhamiltonian:

$$\begin{aligned} \underline{\hat{H}}_0^a(q) &= \underline{D}^T(q) \underline{\hat{V}}^d(q) \underline{D}(q) + \underline{D}^T(q) \underline{\hat{T}}^d(q) \underline{D}(q) \\ &= \underbrace{\begin{pmatrix} V_1^a(q) & 0 & 0 \\ 0 & V_2^a(q) & 0 \\ 0 & 0 & V_3^a(q) \end{pmatrix}}_{\underline{\hat{V}}^a(q)} + \underbrace{\begin{pmatrix} T(q) & K_{12}(q) & K_{13}(q) \\ K_{21}(q) & T(q) & K_{23}(q) \\ K_{31}(q) & K_{32}(q) & T(q) \end{pmatrix}}_{\underline{\hat{T}}^a(q)}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Durch diese Transformation ist die Matrix des kinetischen Teils nicht mehr diagonal, woraus die kinetischen Kopplungsterme  $K_{nn'}(q)$  resultieren. Die adiabatischen Potentiale  $V_n^a(q)$  sind ebenfalls in Abb. 5.2 als durchgezogene Linien dargestellt. Außerdem gilt  $V_3^a(q) = V_3^d(q)$ , da dieser von den anderen Zuständen entkoppelt ist. Durch

das Verhältnis von Reorganisationsenergie und elektronischer Kopplung entsteht im adiabatischen Bild ein Doppelminimumpotential im elektronischen Grundzustand für beide Lösungsmittel. Daher sind beide Modelle der Robin-Day Klasse II zuzuordnen und die damit einhergehende energetische Barriere zwischen beiden Redoxzentren trägt zusätzlich zu einer Lokalisierung der Ladung bei.

### 5.1.2 Transformation in die Eigenfunktionsbasis

Zur Simulation einer System-Bad-Wechselwirkung mithilfe des QJ-Algorithmus muss der Hamiltonoperator in die Eigenfunktionsbasis transformiert werden. Zu diesem Zweck werden die Systemeigenfunktionen

$$\underline{\psi}_\alpha^k(q) = \begin{pmatrix} \psi_{1,\alpha}^k(q) \\ \psi_{2,\alpha}^k(q) \\ \psi_{3,\alpha}^k(q) \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

mit der Vibrationsquantenzahl  $\alpha$  des Systems bestimmt. Die einzelnen Vektoreinträge geben denjenigen Anteil an, den die Eigenfunktion im jeweiligen elektronischen Zustand besitzt. Der Index  $k$  kann dabei die Werte  $a$  oder  $d$  für die adiabatische bzw. diabatische Repräsentation annehmen. Zunächst wird der gesamte System-Hamiltonoperator im diabatischen Bild in der Basis seiner harmonischen Eigenfunktionen  $\phi_{n,m}^d(q)$  und Eigenenergien  $E_{n,m}^d$  mit der Vibrationsquantenzahl  $m$  der einzelnen elektronischen Zustände entwickelt. Sowohl die Funktionen als auch die Energien sind analytisch zugänglich, wobei sich Letztere durch

$$E_{n,m}^d = \omega_{\text{sys},n} \left( m + \frac{1}{2} \right) + \Delta_n \quad (5.9)$$

bestimmen lassen. Die Eigenfunktionen können über die Rekursionsformel

$$\phi_{n,m}^d(\tilde{q}) = \sqrt{\frac{2}{m}} \left[ \tilde{q} \phi_{n,m-1}^d(\tilde{q}) - \sqrt{\frac{m-1}{2}} \phi_{n,m-2}^d(\tilde{q}) \right] \quad (5.10)$$

mit

$$\tilde{q} = \sqrt[4]{2 m_{\text{eff}} \lambda} (q - q_n) \quad (5.11)$$

berechnet werden, deren erste beiden Terme die Form

$$\phi_{n,0}^d(\tilde{q}) = \sqrt[4]{\frac{m_{\text{eff}} \omega_{\text{sys},n}}{\pi}} e^{-\frac{1}{2}\tilde{q}^2}, \quad (5.12)$$

$$\phi_{n,1}^d(\tilde{q}) = \sqrt[4]{\frac{4 m_{\text{eff}} \omega_{\text{sys},n}}{\pi}} \tilde{q} e^{-\frac{1}{2}\tilde{q}^2} \quad (5.13)$$

haben. Daraus lässt sich die Basisdarstellung des Hamiltonoperators

$$\underline{\hat{\mathbf{H}}}_0^d = \left( \begin{array}{c|c|c} \underline{E}_1 & \underline{J}_{12} & \underline{0} \\ \underline{J}_{21} & \underline{E}_2 & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{E}_3 \end{array} \right) \quad (5.14)$$

konstruieren, die sich in neun Untermatrizen aufteilen lässt, welche jeweils  $M \times M$  Einträge enthalten. Als Konvention werden in dieser Arbeit Operatorsymbole in einer solchen Basisdarstellung fett gekennzeichnet. Die Anzahl  $M$  der verwendeten harmonischen Eigenfunktionen jedes elektronischen Zustands ist frei wählbar und beeinflusst die Genauigkeit der erhaltenen Systemeigenfunktionen. Im Rahmen dieser Untersuchung hat sich  $M = 500$  als ausreichend erwiesen. Die Elemente der Untermatrizen sind wie folgt definiert:

$$\left( \underline{E}_n \right)_{jl} = \delta_{jl} E_{n,j}^d, \quad (5.15)$$

$$\left( \underline{J}_{nn'} \right)_{jl} = J \langle \phi_{n,j}^d(q) | \phi_{n',l}^d(q) \rangle_q, \quad (5.16)$$

$$\left( \underline{0} \right)_{jl} = 0, \quad (5.17)$$

wobei sich die Indizes  $j$  und  $l$  auf die einzelnen Einträge der jeweiligen Untermatrix beziehen. Die Diagonalisierung des diabatischen System-Hamiltonoperators

$$\underline{\mathbf{H}}_0^{\text{EF}} = \underline{C}^T \underline{\hat{\mathbf{H}}}_0^d \underline{C} \quad (5.18)$$

liefert den Hamiltonoperator in der Eigenfunktionsbasis  $\underline{\mathbf{H}}_0^{\text{EF}}$ , welcher die Systemeigenwerte  $E_\alpha$  auf seiner Diagonalen enthält. Die diagonalisierende Matrix  $\underline{C}$  besteht aus Koeffizienten  $c_{n,m,\alpha}$  mit deren Hilfe sich aus den harmonischen Eigenfunktionen die diabatischen Einzelkomponenten der Systemeigenfunktionen konstruieren lassen:

$$\psi_{n,\alpha}^d(q) = \sum_{m=0}^M c_{n,m,\alpha} \phi_{n,m}^d(q). \quad (5.19)$$

Diese können anschließend nach dem Schema

$$\underline{\underline{D}}^T(q) \begin{pmatrix} \psi_{1,\alpha}^d(q) \\ \psi_{2,\alpha}^d(q) \\ \psi_{3,\alpha}^d(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{1,\alpha}^a(q) \\ \psi_{2,\alpha}^a(q) \\ \psi_{3,\alpha}^a(q) \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

in das adiabatische Bild überführt werden. Auf Basis der erhaltenen Eigenfunktionen lässt sich dann der Zustandsvektor  $|\psi(t)\rangle$  des Systems in der Eigenzustandsbasis entwickeln:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}\rangle. \quad (5.21)$$

Somit wird das System durch eine gewichtete Summe seiner Eigenfunktionen ausgedrückt und als einzige zeitabhängige Komponente muss nur der Koeffizientenvektor

$$\underline{c}(t) = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

propagiert werden. Auch die Anzahl an Funktionen, die zur tatsächlichen Propagation verwendet werden, kann frei gewählt werden. Im Rahmen dieser Untersuchung sind für beide Systeme mit den ersten 300 Eigenfunktionen alle für die Berechnungen relevanten Energiebereiche abgedeckt.

### 5.1.3 Feldwechselwirkung und Propagation

Um die Wechselwirkung mit einem äußeren Feld in der Eigenfunktionsbasis zu beschreiben, wird zunächst die diabatische Dipolmatrix

$$\underline{\hat{\mu}}^d = \begin{pmatrix} \underline{0} & \underline{\mu}_{12}^d & \underline{0} \\ \underline{\mu}_{21}^d & \underline{0} & \underline{\mu}_{23}^d \\ \underline{0} & \underline{\mu}_{32}^d & \underline{0} \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

mit

$$\left(\underline{\mu}_{nn'}^d\right)_{jl} = \mu_{nn'}^d \langle \phi_{n,j}^d(q) | \phi_{n',l}^d(q) \rangle_q \quad (5.24)$$

analog zu  $\hat{\underline{\mathbf{H}}}_0^d$  konstruiert und kann nun mit Hilfe von  $\underline{\mathbf{C}}$  und  $\underline{\mathbf{C}}^T$  in die Eigenfunktionsbasis des Systems überführt werden. Aufgrund der hohen Anzahl an Matrixeinträgen wäre die Anwendung des Wechselwirkungspropagators in dieser Form jedoch sehr aufwendig, da hier durch die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes für jeden Zeitschritt ein neuer Kurzzeitpropagator erstellt werden müsste. Daher bietet es sich an, die Dipolmatrix zu diagonalisieren, was einem Wechsel in eine neue Basisdarstellung entspricht, welche fortfolgend als Pulswechselwirkungsbasis bezeichnet wird:

$$\hat{\underline{\boldsymbol{\mu}}}_{\mathbf{w}} = \underline{\mathbf{B}}^T \hat{\underline{\boldsymbol{\mu}}}^d \underline{\mathbf{B}} = \begin{pmatrix} \mu_{W,1} & 0 & \dots \\ 0 & \mu_{W,2} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

Anschließend lässt sich der Kurzzeitpropagator der Feldwechselwirkung

$$\hat{\underline{\mathbf{U}}}_{\mathbf{w}}(t, dt) = \begin{pmatrix} e^{-i\mathcal{E}(t)\mu_{W,1}dt} & 0 & \dots \\ 0 & e^{-i\mathcal{E}(t)\mu_{W,2}dt} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

nach dem in Abschnitt 4.4 vorgestellten Schema aufstellen. So müssen für jeden Zeitschritt nur Diagonalelemente berechnet werden, was den Rechenaufwand stark reduziert.

Die numerische Propagation findet über den im Abschnitt 3.6.1 vorgestellten QJ-Algorithmus statt. Wie dort erwähnt, wird für jeden Propagationsschritt eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1 gezogen, die bestimmt, welcher Prozess im jeweiligen Zeitschritt stattfindet. Um die Wechselwirkung des Feldes in die Propagation mit einzubeziehen, wird der Wechselwirkungspropagator in die kohärente Propagation aufgenommen. Durch symmetrische Aufspaltung des kohärenten Propagators erhält man den modifizierten Propagator

$$\tilde{\underline{\mathbf{U}}}_{\mathbf{C}}(t, dt) = \mathcal{N}(t) \hat{\underline{\mathbf{U}}}'_{\mathbf{C}}(t, dt) \underline{\mathbf{C}}^T \underline{\mathbf{B}} \hat{\underline{\mathbf{U}}}_{\mathbf{w}}(t, dt) \underline{\mathbf{B}}^T \underline{\mathbf{C}} \hat{\underline{\mathbf{U}}}'_{\mathbf{C}}(t, dt). \quad (5.27)$$

Dabei sind die notwendigen Matrizen, um den Koeffizientenvektor in die Pulswechselwirkungsbasis zu transformieren, bereits enthalten. Der aufgespaltete kohärente

Propagator in Matrixdarstellung hat die Form

$$\underline{\hat{U}}'_C(t, dt) = \begin{pmatrix} e^{-iE_1 dt/2} e^{-\Gamma_1 dt/4} & 0 & \dots \\ 0 & e^{-iE_2 dt/2} e^{-\Gamma_2 dt/4} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (5.28)$$

Da die Normierungskonstante aus Gleichung (3.73) nur bis zur ersten Ordnung von  $dt$  korrekt ist und so die Norm nicht erhalten würde, wird sie in der Propagation exakt bestimmt:

$$\mathcal{N}(t) = \left( \sum_{\alpha} |c_{\alpha}(t)|^2 \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.29)$$

## 5.2 Modellierung transienter Absorptionsspektren und Vergleich mit experimentellen Daten

Im Folgenden wird auf die Modellierung der TA-Spektren der im vorigen Abschnitt beschriebenen Modellsysteme eingegangen. In Abschnitt 2.7 wurde eine Methode beschrieben, wie sich die Gesamtpolarisation in ihre einzelnen richtungsabhängigen Bestandteile auftrennen lässt. Da im Experiment nur Signale in Richtung des Probestrahlens detektiert werden, sind in erster Linie die Signale in  $\vec{k}_2$ -Richtung relevant. Bereits eine Aufteilung in die vier ursprünglich von W. Domcke *et al.* [45] verwendeten Signalrichtungen ( $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$ ,  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_1$  und  $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$ ) liefert diese in guter Genauigkeit. Die dafür verwendeten Phasen der Pulse sind in Tabelle 5.2 festgehalten.

Um den in Gleichung (2.119) gezeigten komplexen Teil der Polarisation zu berechnen, wird die obere Dreiecksmatrix des Dipoloperators

$$\underline{\hat{\mu}}^d_{\text{trig}} = \begin{pmatrix} \underline{0} & \underline{\mu}_{12}^d & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{\mu}_{23}^d \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

gebildet, und gemäß

$$\underline{\hat{\mu}}^{EF}_{\text{trig}} = \underline{C}^T \underline{\hat{\mu}}^d_{\text{trig}} \underline{C} \quad (5.31)$$

Tabelle 5.2: In diesem Kapitel verwendete Phasenkombinationen  $\Phi_p$ . Alle Werte müssen mit  $\pi$  multipliziert werden.

$p$	1	2	3	4
$\varphi_{1,p}$	0	0	0	0
$\varphi_{2,p}$	0	0.5	1	1.5

in die Eigenfunktionsbasis überführt. Anschließend wird dieser für die Aufzeichnung der phasenabhängigen Polarisation

$$\mathcal{P}(t, \tau, \Phi_p) = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \underline{c}_l^\dagger(t, \tau, \Phi_p) \underline{\hat{\mu}}_{\text{trig}}^{EF} \underline{c}_l(t, \tau, \Phi_p) \quad (5.32)$$

verwendet. Die Anzahl der für die Simulation der System-Bad-Kopplung benötigten Durchläufe wird dabei mit  $N_r$  angegeben und der Index  $l$  kennzeichnet den jeweiligen Durchlauf. Nach Gleichung (2.94) wird die Gesamtpolarisation, die in die Berechnung der TA-Spektren eingeht, durch die Differenz aus der Polarisation, die durch Interaktion mit beiden Pulsen entsteht, und der Polarisation, bei welcher nur der Probe-Puls wechselwirkt, gebildet. Im Hinblick auf die Auftrennung der richtungsabhängigen Anteile lässt sich dieser Zusammenhang noch genauer formulieren:

$$P(t, \tau) = P_{12,k_2}(t, \tau) - P_2(t, \tau). \quad (5.33)$$

Es wird also nur die Polarisation in Richtung des Probe-Pulses berücksichtigt, da auch nur diese im Experiment detektiert wird. Außerdem wird die Polarisation vor ihrer Fouriertransformation mit einer gaußförmigen Fensterfunktion  $w(t, \tau)$  gedämpft, die um  $T_2$  zentriert ist, um Sprünge in den numerischen Ergebnissen zu vermeiden und einen glatteren Kurvenverlauf zu erhalten:

$$\tilde{P}(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} w(t, \tau) P(t, \tau) dt. \quad (5.34)$$

Für die folgenden Spektren wird  $w(t, \tau)$  so gewählt, dass sich eine spektrale Halbwertsbreite von 0.1 eV ergibt. Da weiterhin

$$\mathcal{F}\{P(t, \tau)\} = \mathcal{F}\{P_{12,k_2}(t, \tau)\} - \mathcal{F}\{P_2(t, \tau)\} \quad (5.35)$$

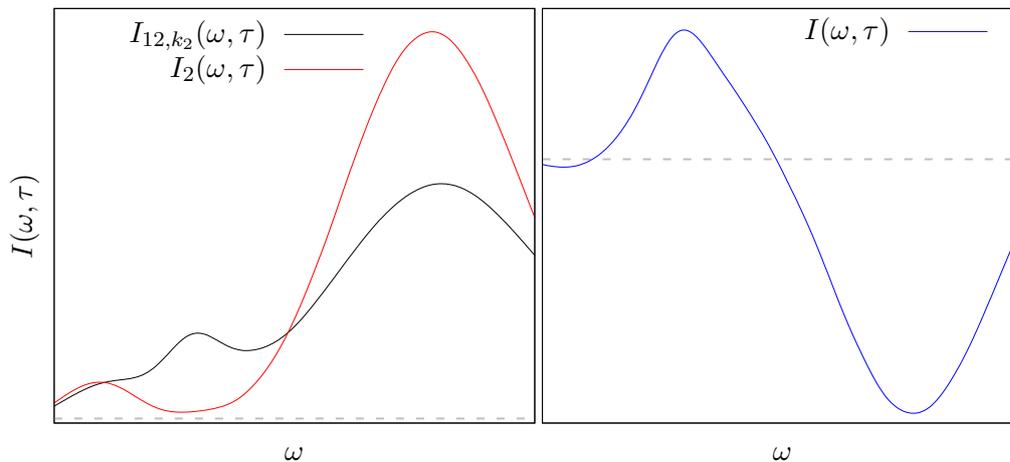


Abbildung 5.3: Beispielhafte Darstellung von Spektren mit und ohne vorherige Wechselwirkung mit dem Pump-Puls (links) sowie das zugehörige TA-Spektrum (rechts). Zur Orientierung ist der Wert  $I(\omega, \tau) = 0$  durch graue gestrichelte Linien markiert.

gilt, können aus den einzelnen Polarisierungen auch separate Spektren (siehe Gleichung (2.104)) berechnet und diese voneinander subtrahiert werden:

$$I(\omega, \tau) = I_{12,k_2}(\omega, \tau) - I_2(\omega, \tau). \quad (5.36)$$

Anhand von beispielhaft gewählten Spektren in Acetonitril wird dies in Abb. 5.3 noch einmal verdeutlicht. Hier werden links die beiden Einzelspektren mit und ohne Wirkung des Pump-Pulses und rechts das zugehörige TA-Spektrum, also deren Differenz, dargestellt. Zur Orientierung ist  $I(\omega, \tau) = 0$  durch eine graue gestrichelte Linie gekennzeichnet. Dabei fällt auf, dass die rechte im Gegensatz zur linken Seite sowohl positive als auch negative Beiträge enthält. Negative Werte können einerseits durch Emissionsprozesse zustande kommen, da jedoch keines der Einzelspektren solche aufweist, kann dieser Effekt hier ausgeschlossen werden. Andererseits kann es auch daran liegen, dass im Spektrum ohne Beteiligung des Pump-Pulses bei den jeweiligen Energien stärker absorbiert wird, als im Spektrum mit dessen Wirkung, was hier der Fall ist. Dieses Phänomen wird *ground-state bleach* (GSB) genannt. Physikalisch lässt es sich damit erklären, dass nach einer Anregung durch den Pump-Puls weniger Moleküle im Grundzustand vorzufinden sind, sobald der Probe-Puls eintrifft, als wenn diese vorherige Interaktion nicht stattgefunden hätte. Folglich sollte dieses negative Signal mit steigender Delayzeit immer schwächer werden, während sich das System

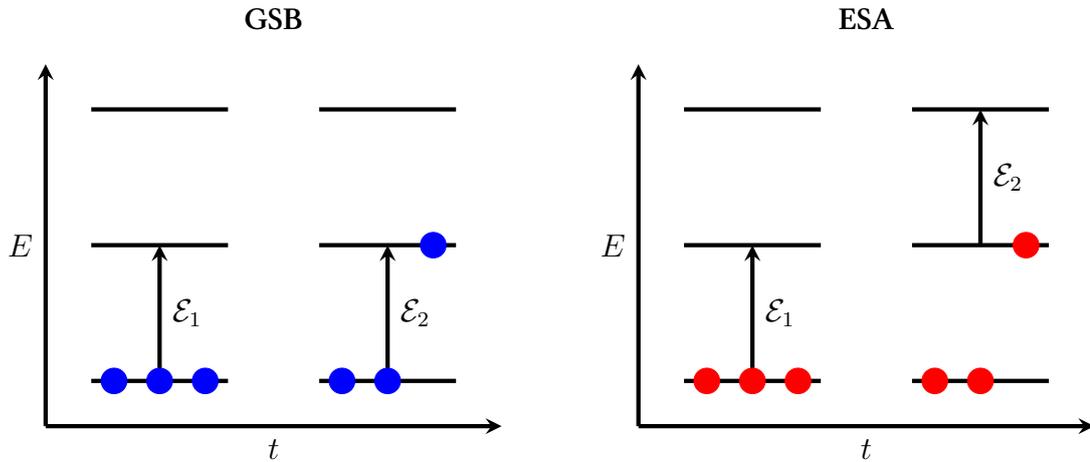


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Prozesse *ground-state bleach* (GSB, links) und *excited-state absorption* (ESA, rechts).

wieder dem Grundzustand nähert. Die positiven Signale liegen darin begründet, dass bei den jeweiligen Energien nach einer Wechselwirkung mit dem Pump-Puls eine stärkere Absorption stattfindet. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn von bereits angeregten Zuständen aus eine Weiterabsorption in höher angeregte Zustände stattfindet, was *excited-state absorption* (ESA) genannt wird. Beide Prozesse sind in Abb. 5.4 schematisch dargestellt.

Um die im Experiment gemessenen Spektren [21] zu reproduzieren, werden zunächst die Modelle aus Referenz [67] übernommen und anschließend die Werte der Reorganisationsenergie  $\lambda_n$  und elektronischen Kopplung  $J$  für eine bessere Übereinstimmung mit der Messung leicht modifiziert. Dies geschieht im Zusammenhang mit der empirischen Bestimmung der Dissipationskonstanten  $\eta$ , für die sich an der experimentell gemessenen Zerfallsgeschwindigkeit orientiert wird. Es ergibt sich dabei für DCM ein Wert von  $\eta = 6$  und für MeCN  $\eta = 7$ . Da sich die drei Parameter in ihrer Auswirkung auf das Ergebnis teilweise gegenseitig beeinflussen, ist dies ein iterativer Prozess. Insgesamt führt die Wahl der Parameter in beiden Fällen zu einer Zerfallsgeschwindigkeit des ersten elektronisch angeregten Zustands im Bereich wenigen Picosekunden. Darauf wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen. Der zweite angeregte elektronische Zustand ( $V_3^k(q)$ ) wird so parametrisiert, dass ESA-Beiträge zu den betrachteten Delayzeiten in ausreichend guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben werden. Zur Reproduktion der experimentellen Signale erweist sich außerdem die Näherung von  $\mu_{nn'}^d = 1$  D als wirkungsvoll. Die Werte der Para-

Tabelle 5.3: Verwendete Pulsparameter. Falls vorhanden, bezieht sich jeweils der erste Wert auf den Pump- und der zweite auf den Probe-Puls [70]. Angegeben sind die Amplitude  $A_i$ , Zentralfrequenz  $\omega_i$ , spektrale Halbwertsbreite  $\omega_{1/2,i}$  und zeitliche Mitte des Pump-Pulses  $T_1$ .

	$A_i$ [eV/D]	$\omega_i$ [eV]	$\omega_{1/2,i}$ [eV]	$T_1$ [fs]
DCM	0.11, 0.05	0.83, 1.00	0.2, 0.7	36
MeCN	0.13, 0.13	1.26, 1.18	0.2, 0.9	36

meter, die in beide Pulse eingehen, sind Tabelle 5.3 zu entnehmen. Um Rechenzeit zu sparen, wird der Wert für  $T_1$  hier und im Folgenden so gewählt, dass der Pump-Puls gerade so vollständig enthalten ist, was in etwa seiner doppelten zeitlichen Halbwertsbreite entspricht. Generell werden die Pulse so bestimmt, dass durch den Pump-Puls eine möglichst resonante Anregung in den ersten angeregten Zustand, durch den Probe-Puls aber eine möglichst gleichmäßige Abdeckung des betrachteten Energiebereichs erfolgt. Alle verwendeten Parameter und daraus resultierenden Ergebnisse sind auch in Referenz [70] zu finden.

Um die Lokalisierung der positiven Ladung zu beschreiben, wird die Wellenfunktion zu Beginn jeder Propagation so präpariert, dass sie vollständig im diabatischen Potential  $V_1^d(q)$  lokalisiert ist. Da die Simulation der System-Bad-Wechselwirkung auf Übergängen zwischen Systemeigenzuständen basiert, die alle die Symmetrie des Systems wiedergeben, ist es nicht möglich, den Symmetriebruch innerhalb der Propagation herbeizuführen, weshalb er künstlich erstellt werden muss.

Für ausgewählte Delayzeiten werden Rechnungen mithilfe des QJ-Algorithmus durchgeführt und jeweils 1500 Mal wiederholt, um anschließend die Mittelwerte der Berechnungsgrößen zu bilden. Dabei wird der Zeitschritt der Kurzzeitpropagatoren auf  $dt = 0.33$  fs festgelegt. Der Vergleich der berechneten und gemessenen Spektren ist in Abb. 5.5 gezeigt.

Betrachtet man zunächst das System in DCM, lässt sich ein deutlicher GSB bei 0.95 eV erkennen, der in Theorie und Experiment gut übereinstimmt. Auch der zeitliche Verlauf dieses Signals konnte gut erfasst werden. Der sanfte Anstieg von 1.1 bis 1.35 eV wird in den Berechnungen hingegen leicht überschätzt. Ab 1.35 eV zeigt sich ein schwach positiver Peak, der auf ESA zurückgeführt werden kann und ebenfalls im theoretischen Spektrum, wenn auch etwas schwächer, vorhanden ist. Der leicht positive Beitrag bei 0.83 eV wird nicht in der theoretischen Betrachtung berücksichtigt. Es

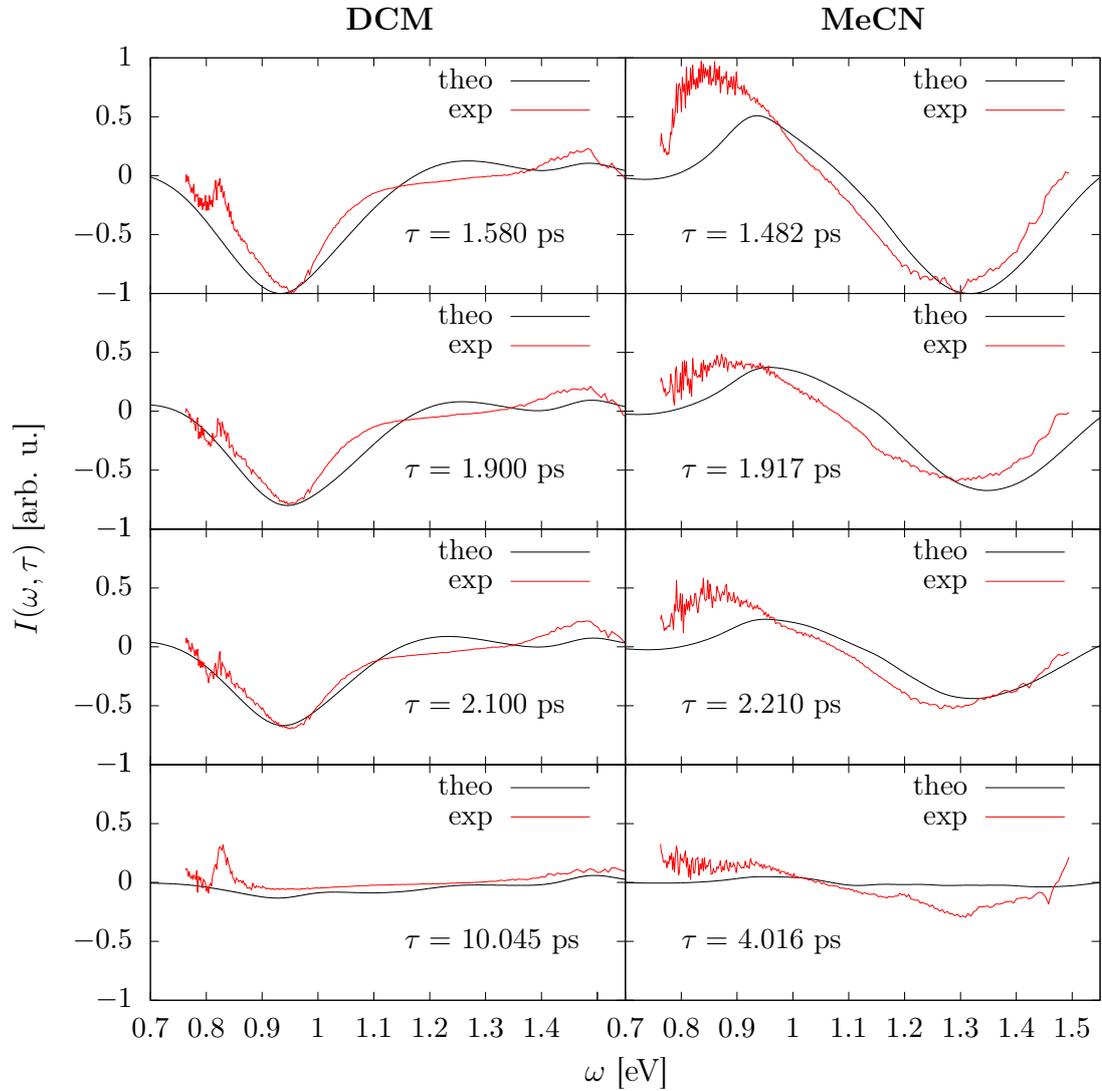


Abbildung 5.5: Vergleich der gemessenen und berechneten TA-Spektren in DCM (links) und MeCN (rechts) für verschiedene Delayzeiten. Das globale Minimum der Spektren der frühesten Delayzeiten ist jeweils auf  $-1$ , alle folgenden Zeiten im Verhältnis dazu, normiert.

handelt sich möglicherweise um ein Artefakt, da er auch bei späten Delayzeiten nicht abklingt und sich im unteren Bereich der Pulsenergie befindet, wo die Genauigkeit der Signaldetektion sinkt.

In MeCN ist die energetische Reihenfolge der positiven und negativen Beiträge umgekehrt. Bei 1.3 eV ist ein deutlicher GSB zu erkennen und bei 0.95 eV findet sich eine ebenfalls stark ausgeprägte ESA. Beide Beiträge konnten in der Rechnung abgesehen von einer leichten Blauverschiebung gut beschrieben werden. Auch die Zerfallsgeschwindigkeit beider Peaks stimmt in Theorie und Experiment annähernd überein, wobei sie für spätere Zeiten geringfügig überschätzt wird. Am unteren Ende der Pulsenergie befinden sich hier ebenfalls Ungenauigkeiten in der Messung, die mit Vorsicht zu betrachten sind und deshalb in der theoretischen Beschreibung vernachlässigt werden.

Insgesamt lässt sich sagen, dass in beiden Lösungsmitteln die Spektren mit guter Genauigkeit beschrieben werden können, auch wenn einzelne Feinheiten der experimentellen Spektren nicht in den Rechnungen enthalten sind. Weiterhin wäre es noch möglich, die Übereinstimmung durch Feinjustierung einzelner Parameter weiter zu verbessern, was jedoch im Hinblick auf die Einfachheit des verwendeten Modellsystems zu weit führen würde, da die wichtigsten spektroskopischen Eigenschaften bereits erfasst werden.

### 5.3 Populations- und Wellenpaketdynamik

Nachdem durch die Berechnungen im vorherigen Kapitel die experimentellen Daten reproduziert wurden, kann nun eine weitere Auswertung dynamischer Prozesse erfolgen. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind ebenfalls in Referenz [70] zu finden. Für den Pump-Puls werden alle Parameter aus dem vorangegangenen Kapitel beibehalten, während der Probe-Puls hier nicht weiter benötigt wird. Außerdem wird immer die Phase  $\varphi_1 = 0$  verwendet, da diese nur für die Auftrennung der Polarisationsrichtungen von Bedeutung ist. Insgesamt verschwindet dadurch die Abhängigkeit von  $\tau$  und  $\Phi_p$  aller hier vorgestellten Berechnungsgrößen. Erneut wird jede Propagation für  $N_r = 1500$  Durchläufe wiederholt. Einen einfachen Einblick in die Dynamik des Systems bietet die zeitabhängige Besetzung (Population)  $p_n^k(t)$  der elektronischen

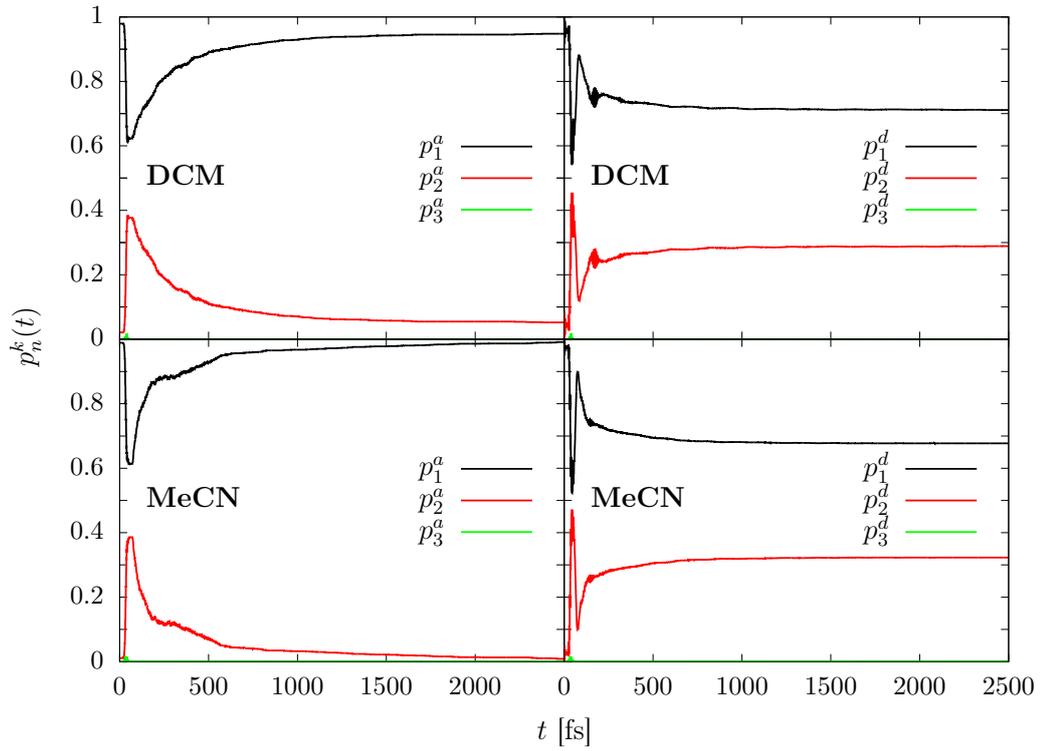


Abbildung 5.6: Populationsverläufe nach Anregung durch den Pump-Puls für beide Lösungsmittel im adiabatischen (links) und diabatischen (rechts) Bild.

Zustände. Sie kann nach

$$p_n^k(t) = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha,l}^*(t) c_{\beta,l}(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n,\alpha}^k(q) \psi_{n,\beta}^k(q) dq \quad (5.37)$$

berechnet werden. Die jeweiligen Populationsverläufe nach Wechselwirkung mit dem Pump-Puls sind für beide Lösungsmittel in 5.6 gezeigt.

Im adiabatischen Bild ist in beiden Lösungsmitteln eine starke Anregung durch den Pump-Puls zu erkennen, die den ersten angeregten Zustand zu ca. 40 % populierte. Darauf folgt eine Relaxation über nicht-adiabatische Prozesse zurück in den Grundzustand, wobei leichtes stochastisches Rauschen erkennbar ist. Das System in MeCN befindet sich nach 2500 fs beinahe vollständig wieder im elektronischen Grundzustand, während der Verlauf in DCM bis 1000 fs einen starken Abfall auf  $p_2^a(t) = 0.05$  zeigt und anschließend nahezu konstant bleibt. Dies lässt sich anhand der sehr niedrigen Fluchtrate einzelner Zustände erklären, die dadurch als sogenannte Fallenzustände bezeichnet werden und sich durch hohe Langlebigkeit auszeichnen [71]. In

beiden Systemen fällt die Population des zweiten angeregten Zustands durch den Pump-Puls vernachlässigbar gering aus. Die diabatischen Populationsverläufe beider Systeme zeigen zunächst einen starken Ladungstransfer zwischen den Redoxzentren bis auf nahezu 50 %. Innerhalb der ersten 300 fs findet ein deutlicher Austausch zwischen beiden Zentren über die elektronische Kopplung statt, wobei auch periodisch schnellere Oszillationen auftreten, die sich durch Rabi-Oszillationen erklären lassen [72]. Nach etwa 1000 fs bleibt die Populationsverteilung zwischen beiden Zuständen nahezu konstant, was ein Indiz dafür ist, dass das Wellenpaket in den Potentialminima lokalisiert ist und die energetische Barriere nicht mehr überwinden kann. Dieser Umstand wird in der folgenden Diskussion der Wellenpaketdynamik näher beleuchtet. Dafür werden die zeitlichen Verläufe der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_n^k(q, t) = \sum_{l=1}^{N_r} \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha, l}^*(t) c_{\beta, l}(t) \psi_{n, \alpha}^k(q) \psi_{n, \beta}^k(q) \quad (5.38)$$

für beide Lösungsmittel berechnet. Der zweite angeregte Zustand wird aufgrund seiner vernachlässigbaren Besetzung in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt. Zunächst wird die Dynamik in Dichlormethan betrachtet, welche in Abb. 5.7 festgehalten ist. Die einzelnen Verläufe sind in Grund- und ersten angeregten Zustand im adiabatischen Bild (linke Panels) bzw. Donor und Akzeptor im diabatischen Bild (rechte Panels) aufgeteilt. Im ersten angeregten Zustand (oben links) verursacht die Anregung durch den Pump-Puls eine Oszillation des Wellenpakets zwischen den klassischen Umkehrpunkten  $q = -0.5$  und  $q = 0.5$ , die schon nach 200 fs durch die starke Dissipation verschwindet. Darauf folgt eine zunehmende Lokalisierung im Potentialminimum bei  $q = 0$ . Außerdem wird deutlich, dass es sich beim zugehörigen Vibrationsgrundzustand um einen zuvor erwähnten Fallenzustand handelt, da dieser auch nach 5000 fs kaum an Population verloren hat. Die ursprüngliche Lokalisierung des Wellenpakets bei  $q = -0.5$  ist sowohl im Grund- als auch im Donorzustand (untere Panels) gut zu erkennen. Nach der Anregung durch den Pump-Puls tritt hier eine deutliche Oszillation auf, die auf Vibrationsanregungen innerhalb des elektronischen Zustands und auf Emissionsprozesse während der Pulswechselwirkung zurückzuführen und nach 3000 fs beinahe vollständig abgeklungen ist. Darüber hinaus ist zu Beginn eine starke Delokalisierung des Wellenpakets zwischen  $q = -1.5$  und  $q = 1.5$  sichtbar, die durch Sprünge aus dem elektronisch angeregten Zustand in energienahen Vibrationszuständen des elektronischen Grundzustands erklärbar ist. Nach ebenfalls 3000 fs

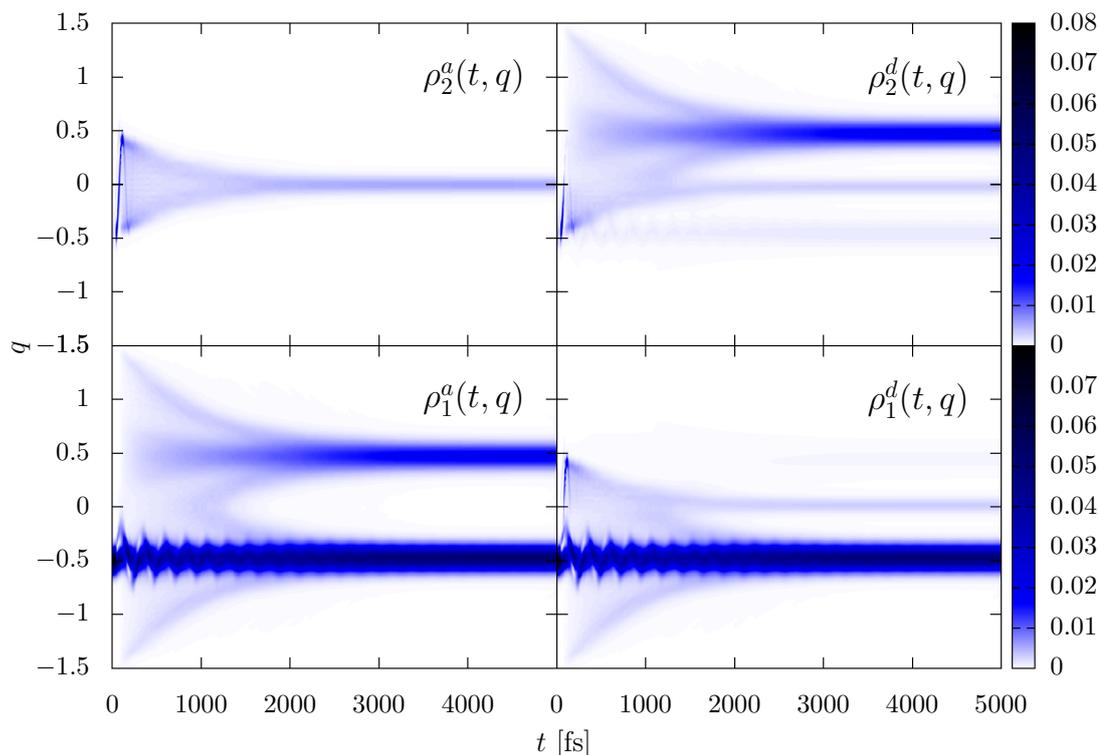


Abbildung 5.7: Wellenpaketdynamik für Dichlormethan mit Aufteilung in den jeweils ersten (unten) und zweiten (oben) elektronischen Zustand in adiabatischer (links) und diabatischer (rechts) Repräsentation.

ist das Wellenpaket wieder nahezu vollständig in beiden Potentialminima lokalisiert. Dieser Prozess läuft also in einem ähnlichen Zeitrahmen ab, wie das Abkühlen der Oszillation im Donorzustand. Wie schon in der Populationsdynamik angedeutet, findet sich auch nach 5000 fs keine Gleichverteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte auf beide Redoxzentren, nachdem jegliche Schwingung, die ein Überwinden der energetischen Barriere zwischen den Redoxzentren ermöglichen würde, bereits abgeklungen ist. Eine weitere Annäherung an den absoluten Grundzustand kann also zu späteren Zeiten nur noch über langsam ablaufende Tunnelprozesse erfolgen.

Der Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichte in Acetonitril ist in Abb. 5.8 gezeigt. Die Prozesse der Vibrationskühlung und Relaxation innerhalb des elektronischen Grundzustands laufen erneut auf einer ähnlichen Zeitskala ab, mit dem Unterschied, dass sie hier schon nach etwa 2500 fs abgeklungen sind. Eine markante Abweichung zur Dynamik in Dichlormethan ergibt sich aus dem Verlauf im ersten angeregten Zustand, der in Abwesenheit langlebiger Fallenzustände nach 3000 fs nahezu vollständig de-

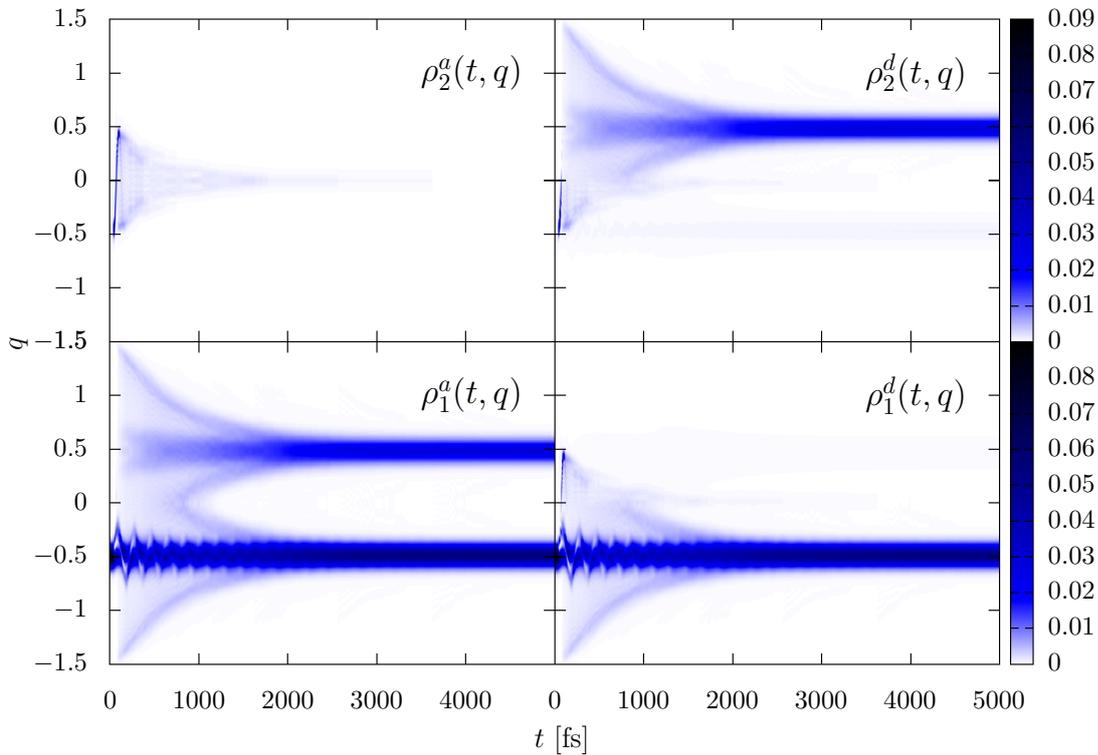


Abbildung 5.8: Wellenpaketdynamik für Acetonitril mit Aufteilung in den jeweils ersten (unten) und zweiten (oben) elektronischen Zustand in adiabatischer (links) und diabatischer (rechts) Repräsentation.

populiert ist und auch die Oszillation zwischen  $q = -0.5$  und  $q = 0.5$  wird so schnell gedämpft, dass sie kaum sichtbar ist.

Nachdem die Wellenpaketdynamik einen genaueren Einblick gab, wie die Dissipationsprozesse im Ortsraum erfolgen, kann nun auch eine rein energetische Betrachtung herangezogen werden. Dazu wird die Besetzung der Eigenzustände über die Zeit aufgetragen, die sich gemäß

$$\mathcal{C}_\alpha(E_\alpha, t) = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} |c_{\alpha,l}(t)|^2 \quad (5.39)$$

berechnet. Die Ergebnisse für beide Lösungsmittel sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 dargestellt. In beiden Fällen sind Werte von  $\mathcal{C}_\alpha(E_\alpha, t) > 0.07$  nicht mit aufgetragen, da diese nur im Grundzustand auftreten und ohne sie eine bessere Sichtbarkeit des gesamten Verlaufs möglich wird.

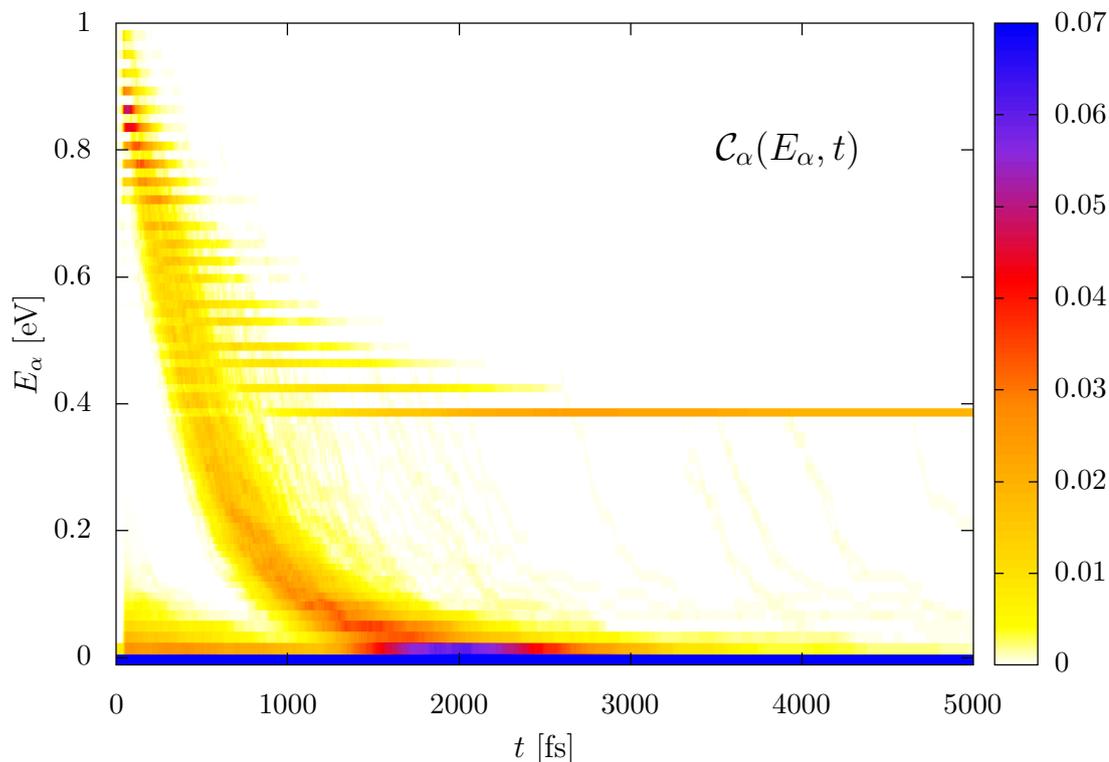


Abbildung 5.9: Zeitlicher Verlauf der Besetzung der Eigenzustände in Dichlormethan. Zur besseren Übersichtlichkeit wird die Farbskala bei 0.07 abgeschnitten, da höhere Werte nur im Grundzustand auftreten und somit für die Zerfalldynamik uninteressant sind.

Für Dichlormethan zeigen sich nach der Anregung Besetzungen der Zustände zwischen 0.7 und 1.0 eV, aber auch zwischen 0.0 und 0.15 eV, wobei Erstere dem Übergang in den elektronisch angeregten Zustand zuzuordnen sind und Letztere für die Oszillation innerhalb des Grundzustand verantwortlich sind. Es folgt ein rascher Zerfall, der nach 4000 fs zum Großteil abgeklungen ist. Ein signifikanter Anteil bleibt jedoch auch zu späteren Zeiten im Fallenzustand bei 0.39 eV enthalten, der sich somit auch energetisch dem vibronischen Grundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands zuordnen lässt. Hieraus ist ab 1500 fs nur eine schwache Dissipation durch vereinzelte Sprünge erkennbar.

Für Azetonitril ergeben sich Besetzungen zwischen 1.1 und 1.5 eV im angeregten Zustand und zwischen 0.0 und 0.2 eV im Grundzustand. Nach 4000 fs ist hier ebenfalls das System zum Großteil relaxiert. Verglichen mit Dichlormethan besitzt der Vibrationsgrundzustand im elektronisch angeregten Zustand bei ca. 0.5 eV eine wesentlich

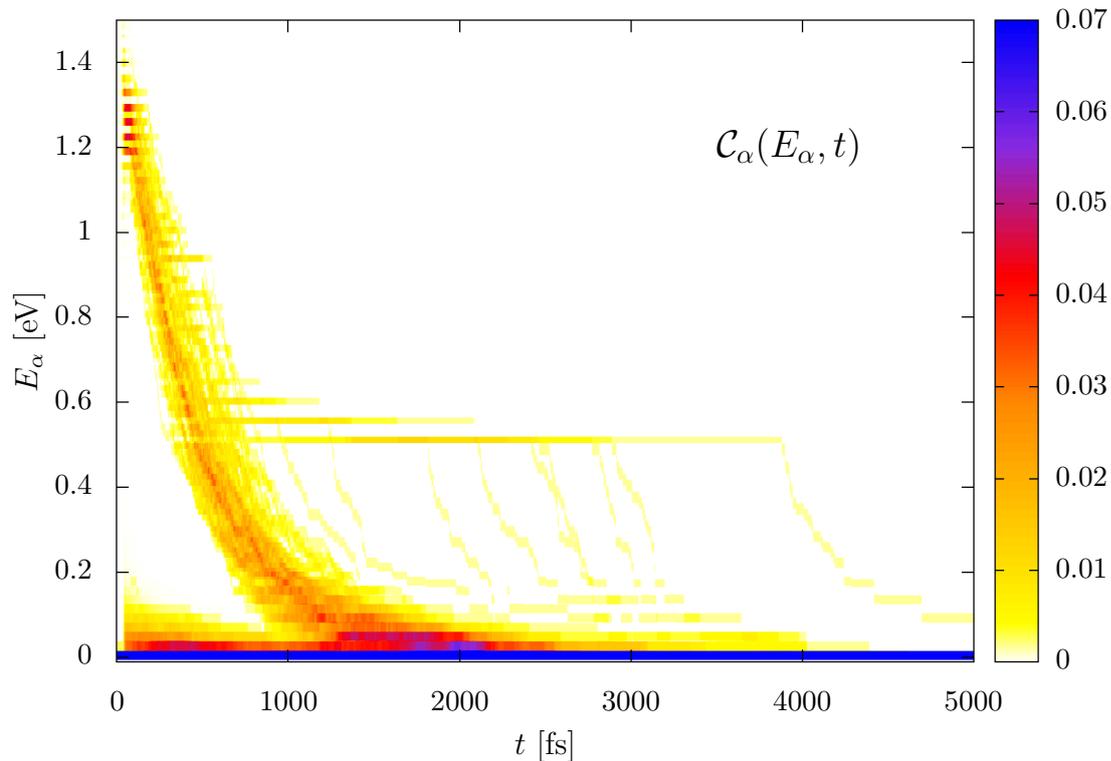


Abbildung 5.10: Zeitlicher Verlauf der Besetzung der Eigenzustände in Acetonitril. Zur besseren Übersichtlichkeit wird die Farbskala bei 0.07 abgeschnitten, da höhere Werte nur im Grundzustand auftreten und somit für die Zerfallsdynamik uninteressant sind.

kürzere Lebensdauer und es sind deutlichere Sprünge zu niedrigeren Energien erkennbar. Nach 4000 fs liegt der Zustand schließlich vollständig unbesetzt vor.

## 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dynamik eines einzelnen Ladungstransfersystems in zwei verschiedenen Lösungsmitteln mithilfe eines eindimensionalen Modellsystems ohne Beteiligung eines Brückenzustands untersucht. Zu diesem Zweck wurden zunächst die Modellparameter anhand des Vergleichs der berechneten mit gemessenen TA-Spektren gefittet. Es folgte die Betrachtung der Populationsdynamik, um Einblicke in die Besetzung der elektronischen Zustände über die Zeit zu erhalten. Die anschließende Auswertung der Wellenpaketdynamik gab Auskunft über die zeitlichen Abläufe in der Ortsbasis. Hier ergab sich für beide Systeme, dass die Prozesse der Vi-

brationskühlung im Grundzustand und der Relaxation auf etwa der gleichen Zeitskala abliefen. Einzelne Unterschiede zwischen beiden Lösungsmitteln gingen hier jedoch nicht besonders deutlich hervor. Außerdem zeigte sich, dass sich die Abläufe in angeregten Zuständen besser in der adiabatischen Darstellung interpretieren ließen, während das diabatische Bild besser für die direkte Untersuchung des Ladungstransfers zwischen beiden Redoxzentren geeignet war. Mit der Besetzung der Eigenzustände über die Zeit wurden die Unterschiede zwischen beiden Systemen klarer und einzelne Feinheiten im Verlauf der Dissipation konnten genauer betrachtet werden.

Im folgenden Kapitel sollen drei weitere Systeme über die gleichen Untersuchungsmethoden verglichen werden. Jedoch soll auch der Brückenzustand mit einbezogen werden, was eine Betrachtung innerhalb eines zweidimensionalen Modellsystems erfordert. Außerdem stehen nur zeitunabhängige Absorptionsspektren als experimentell gemessene Referenz zur Verfügung, um Modellparameter anzufitten. Dabei sollen anhand der vorliegenden Daten Voraussagen über die TA-Spektren und Ladungstransfer sowie Dissipationsprozesse getroffen werden.

# 6 Ladungstransfer mit zwei Vibrationsfreiheitsgraden

In diesem Kapitel soll der Ladungstransfer innerhalb verschiedener MV-Verbindungen beschrieben werden, deren lineare Absorptionsspektren von C. Lambert *et al.* in Dichlormethan gemessen und von J. Seibt *et al.* einer theoretischen Betrachtung unterzogen wurden [22, 73]. Bei Letzterem kam dort eine künstlich eingefügte Fensterfunktion zum Einsatz, um eine endliche Lebensdauer angeregter Zustände zu simulieren, was im Folgenden über den QJ-Algorithmus realisiert werden soll. Das Ziel ist dabei die Bestimmung der Dissipationskonstanten  $\eta$ , die jeweils die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Absorptionsspektren liefert. Die verwendeten Modellparameter werden, sofern vorhanden, unverändert aus den genannten Referenzen übernommen. Darauf aufbauend soll eine Betrachtung der Populations- und Wellenpaketdynamik erfolgen und Voraussagen über TA-Spektren getroffen werden. Im Unterschied zu Kapitel 5 wird hier jedoch explizit auf den Einfluss des Brückenzustands eingegangen. Aus zahlreichen Arbeiten geht hervor, dass dazu die Beschreibung durch das zuvor verwendete PKS-Modell nicht mehr ausreicht und zusätzlich zur asymmetrischen Reaktionskoordinate eine zweite, symmetrische Mode notwendig ist [74–77]. Die in diesem Kapitel enthaltenen Zusammenhänge und Ergebnisse sind zum Großteil ebenfalls in Referenz [78] zu finden.

## 6.1 Das Modellsystem

### 6.1.1 Der Hamiltonoperator in der Ortsbasis

Die im Rahmen dieser Untersuchung betrachteten MV-Verbindungen sind in Abb. 6.1 gezeigt. Sie setzen sich analog zu der in Kapitel 5 diskutierten Verbindung aus zwei Triarylamineinheiten als Redoxzentren zusammen, unterscheiden sich aber in ihrer Brückeneinheit. Dieser Unterschied beeinflusst z. T. die Lokalisierung der positiven Ladung, worauf später genauer eingegangen wird. Ausgangspunkt für das Modellsystem

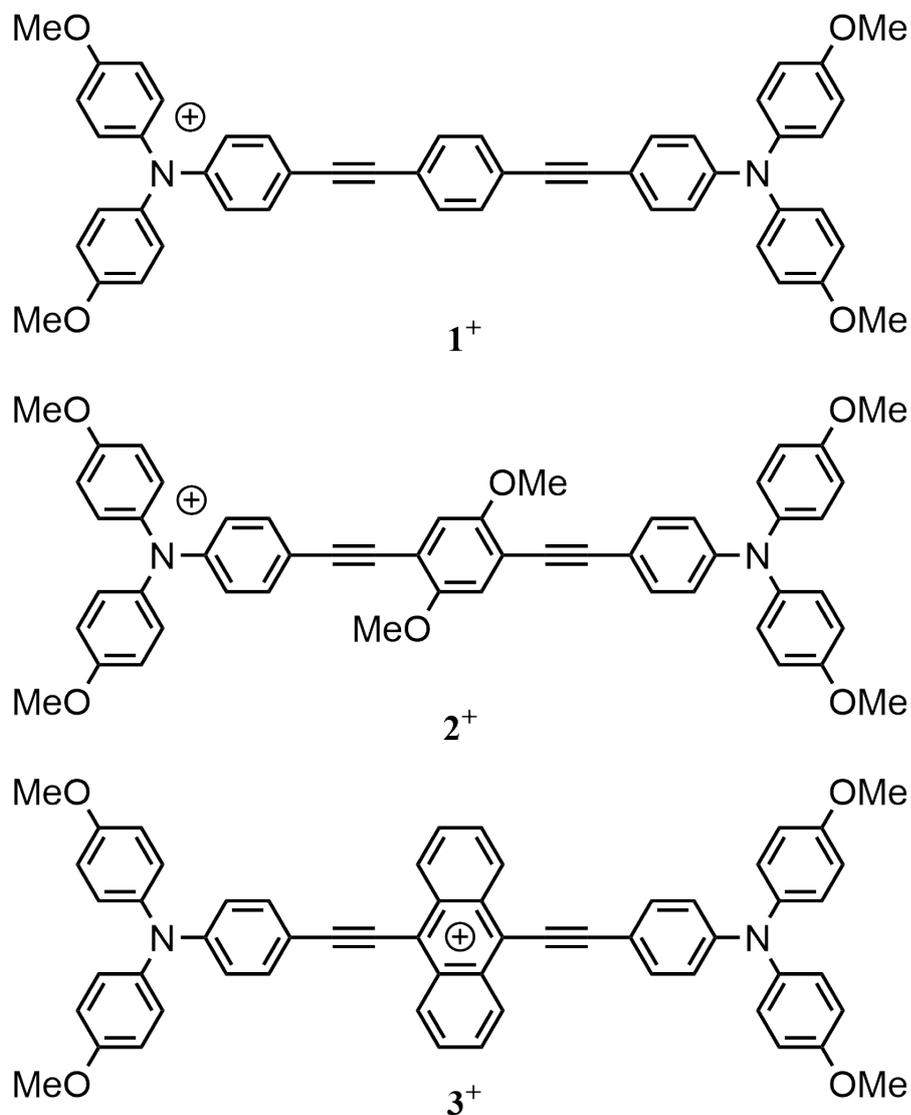


Abbildung 6.1: Struktur der untersuchten MV-Verbindungen. Für 1<sup>+</sup> sowie 2<sup>+</sup> ist die Ladung an einer Triarylamineinheit und für 3<sup>+</sup> auf der Brücke lokalisiert.

tem ist die adiabatische Dipolmatrix

$$\underline{\hat{\mu}}^a = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{12}^a & \mu_{13}^a \\ \mu_{21}^a & (\mu_{22}^a - \mu_{11}^a) & \mu_{23}^a \\ \mu_{31}^a & \mu_{32}^a & (\mu_{33}^a - \mu_{11}^a) \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

mit den quantenchemisch berechneten Elementen  $\mu_{nn'}^a$ , wobei  $\mu_{nn'}^a = \mu_{n'n}^a$  gilt. Gegeben sei eine Matrix  $\underline{M}$ , welche die adiabatische Dipolmatrix diagonalisiert:

$$\underline{M}^T \underline{\hat{\mu}}^a \underline{M} = \underline{\hat{\mu}}^d = \begin{pmatrix} \mu_{11}^d & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{22}^d & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{33}^d \end{pmatrix}. \quad (6.2)$$

Nach der GMH-Theorie liefert diese Transformation in linearen Ladungstransfersystemen die diabatische Dipolmatrix  $\underline{\hat{\mu}}^d$  mit den diabatischen Dipolmomenten  $\mu_{nn'}^d$  und  $\underline{M}$  kann außerdem dazu verwendet werden, die diabatische Potentialmatrix zu erhalten. Die Anwendung von  $\underline{M}$  auf diejenige Matrix, in der die experimentell bestimmten (adiabatischen) Absorptionsenergien  $V_n^a$  enthalten sind, liefert also die energetischen Positionen der diabatischen Zustände mit den zugehörigen elektronischen Kopplungen:

$$\underline{M}^T \begin{pmatrix} V_1^a & 0 & 0 \\ 0 & V_2^a & 0 \\ 0 & 0 & V_3^a \end{pmatrix} \underline{M} = \begin{pmatrix} V_1^d & J_{IV} & J_{BR} \\ J_{IV} & V_2^d & J_{BR} \\ J_{BR} & J_{BR} & V_3^d \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

Darauf aufbauend werden für die Diagonalelemente  $V_n^d$  jeweils die von den dimensionslosen Ortskoordinaten  $x$  und  $y$  abhängigen Potentialflächen  $V_n^d(x, y)$  konstruiert.  $V_1^d(x, y)$  und  $V_2^d(x, y)$  entsprechen dabei den entarteten Redoxzentren, während  $V_3^d(x, y)$  dem Brückenzustand zugeordnet ist. Dementsprechend ist  $J_{IV}$  die Kopplung zwischen den Redoxzentren und  $J_{BR}$  die Kopplung der Brücke an die Zentren.

Die Bewegung entlang der Ortskoordinaten setzt sich erneut aus der Schwingung des Moleküls und der Organisation des Lösungsmittels zusammen. Zum besseren Verständnis ist es dennoch hilfreich, sie mit der Schwingung eines dreiatomigen Moleküls (A-B-C) zu vergleichen, wobei A sowie C die Redoxzentren darstellen und B die Brücke repräsentiert [77]. Eine Bewegung in  $y$ -Richtung würde hier der symmetrischen Streckschwingung, in  $x$ -Richtung der asymmetrischen Streckschwingung entsprechen. Letztere ermöglicht einen Bruch der Molekülsymmetrie und damit die Lo-

Tabelle 6.1: Verwendete Modellparameter für die Darstellung der betrachteten MV-Verbindungen [78].

System	$\lambda_{IV}$ [eV]	$\lambda_{BR}$ [eV]	$\Delta$ [eV]	$J_{IV}$ [eV]	$J_{BR}$ [eV]	$m_{\text{eff}}$ [eV <sup>-1</sup> ]	$Q$
<b>1<sup>+</sup></b>	1.0539	0.4711	0.942	0.124	0.133	1005	0.2
<b>2<sup>+</sup></b>	0.9175	1.1407	0.112	0.237	0.157	1005	0.0
<b>3<sup>+</sup></b>	0.3720	0.3720	-0.236	0.053	0.206	1005	0.0

kalisierung der positiven Ladung an einem der beiden Redoxzentren, während Erstere immer die Molekülsymmetrie erhält. Die Potentialflächen sind gemäß

$$V_1^d(x, y) = \lambda_{IV}[(x + 0.5)^2 + Q(x + 0.5)^4 + y^2 + Qy^4] / (1 + Q), \quad (6.4)$$

$$V_2^d(x, y) = \lambda_{IV}[(x - 0.5)^2 + Q(x - 0.5)^4 + y^2 + Qy^4] / (1 + Q), \quad (6.5)$$

$$V_3^d(x, y) = \lambda_{BR}[x^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2} - y)^2] + \Delta \quad (6.6)$$

mit

$$\lambda_n = \frac{1}{2} m_{\text{eff}} \omega_{\text{sys},n}^2. \quad (6.7)$$

definiert. Ihre Anordnung ist so festgelegt, dass die Entfernung ihrer Minima jeweils eins beträgt. Der Faktor  $Q$  erweitert die harmonischen Potentiale um einen quartischen Korrekturterm, der in System **1<sup>+</sup>** Anwendung findet, um die berechnete spektrale Bandbreite an die experimentellen Daten anzupassen. Außerdem ist der Brückenzustand um den Betrag  $\Delta$  gegenüber den beiden entarteten Zuständen in der Energie verschoben. Es ist jedoch zu beachten, dass dieser Wert für das System **3<sup>+</sup>** negativ ist. In diesem Fall bildet die Brücke den energetisch niedrigsten Zustand, weshalb auch die positive Ladung vor einer Pulsanregung dort lokalisiert ist. Die verwendeten Parameter des Modellsystems und der adiabatischen Dipolmomente sind in den Tabellen 6.1 sowie 6.2 zusammengefasst.

In den Abbildungen 6.2, 6.3 und 6.4 sind jeweils die diabatischen (obere Panels) und adiabatischen (untere Panels) zweidimensionalen Potentialflächen anhand von Konturlinien dargestellt. Mit grau gestrichelten Linien sind Querschnitte durch das (anfangs besetzte) Grundzustandsminimum in  $x$ - und  $y$ -Richtung markiert, die als eindimensionale Potentialkurven darunter gezeigt sind. Dort sind die diabatischen Verläufe jeweils mit gestrichelten, die adiabatischen jeweils mit durchgezogenen Linien

Tabelle 6.2: Verwendete Parameter für die adiabatischen Dipolmomente der untersuchten MV-Verbindungen. Alle Werte sind in Debye angegeben [78].

	$\mu_{11}^a$	$\mu_{22}^a$	$\mu_{33}^a$	$\mu_{12}^a$	$\mu_{13}^a$	$\mu_{23}^a$
<b>1<sup>+</sup></b>	-39.3	24.1	4.0	6.2	4.7	14.2
<b>2<sup>+</sup></b>	-21.3	11.0	-3.8	9.7	6.8	17.3
<b>3<sup>+</sup></b>	0.0	0.0	0.0	14.1	0.0	33.1

gekennzeichnet. Die Systeme **1<sup>+</sup>** und **2<sup>+</sup>** besitzen ein Doppelminimum im adiabatischen Grundzustand und sind somit der Robin-Day-Klasse II zuzuordnen. In System **2<sup>+</sup>** ist das Potentialminimum des ersten angeregten adiabatischen Zustands deutlich weiter in  $y$ -Richtung verschoben, was auf einen stärkeren Einfluss des Brückenzustands hinweist. Verglichen mit den beiden anderen Systemen zeigen die Potentialkurven in System **3<sup>+</sup>** eher flache Verläufe und es tritt nur ein einfaches Minimum im adiabatischen Grundzustand auf, sodass die Ladung nicht an einem der Redoxzentren lokalisiert vorliegt. Es entspricht daher am ehesten der Robin-Day-Klasse III.

Insgesamt hat der diabatische Hamiltonoperator die Form

$$\underline{\hat{H}}^d(x, y) = \begin{pmatrix} V_1^d(x, y) & J_{IV} & J_{BR} \\ J_{IV} & V_2^d(x, y) & J_{BR} \\ J_{BR} & J_{BR} & V_3^d(x, y) \end{pmatrix} + \underline{1} \hat{T}(x, y) + \mathcal{E}(t) \underline{\hat{\mu}}^d. \quad (6.8)$$

Diagonalisierung der diabatischen Potentialmatrix liefert die diagonalisierende Matrix  $\underline{D}(x, y)$ , durch deren Anwendung sich der adiabatische Hamiltonoperator ergibt:

$$\begin{aligned} \underline{\hat{H}}^a(x, y) &= \underline{D}^T(x, y) \underline{\hat{H}}^d(x, y) \underline{D}(x, y) \\ &= \begin{pmatrix} V_1^a(x, y) & 0 & 0 \\ 0 & V_2^a(x, y) & 0 \\ 0 & 0 & V_3^a(x, y) \end{pmatrix} + \underbrace{\underline{D}^T(x, y) \underline{1} \hat{T}(x, y) \underline{D}(x, y)}_{\underline{\hat{T}}^a(x, y)} + \mathcal{E}(t) \underline{\hat{\mu}}^a. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Dabei wird für die Matrix des Übergangsdipolmoments die Koordinatenabhängigkeit der Transformation vernachlässigt und die ortsunabhängige adiabatische Dipolmatrix aus Gleichung (6.1) eingesetzt. Man erhält die adiabatischen Potentialflächen  $V_n^a(x, y)$  sowie die kinetische Operatormatrix  $\underline{\hat{T}}^a(x, y)$  in adiabatischer Basis, welche die kinetischen Kopplungsterme  $K_{nn'}(x, y)$  enthält (siehe Gleichung (5.7)).

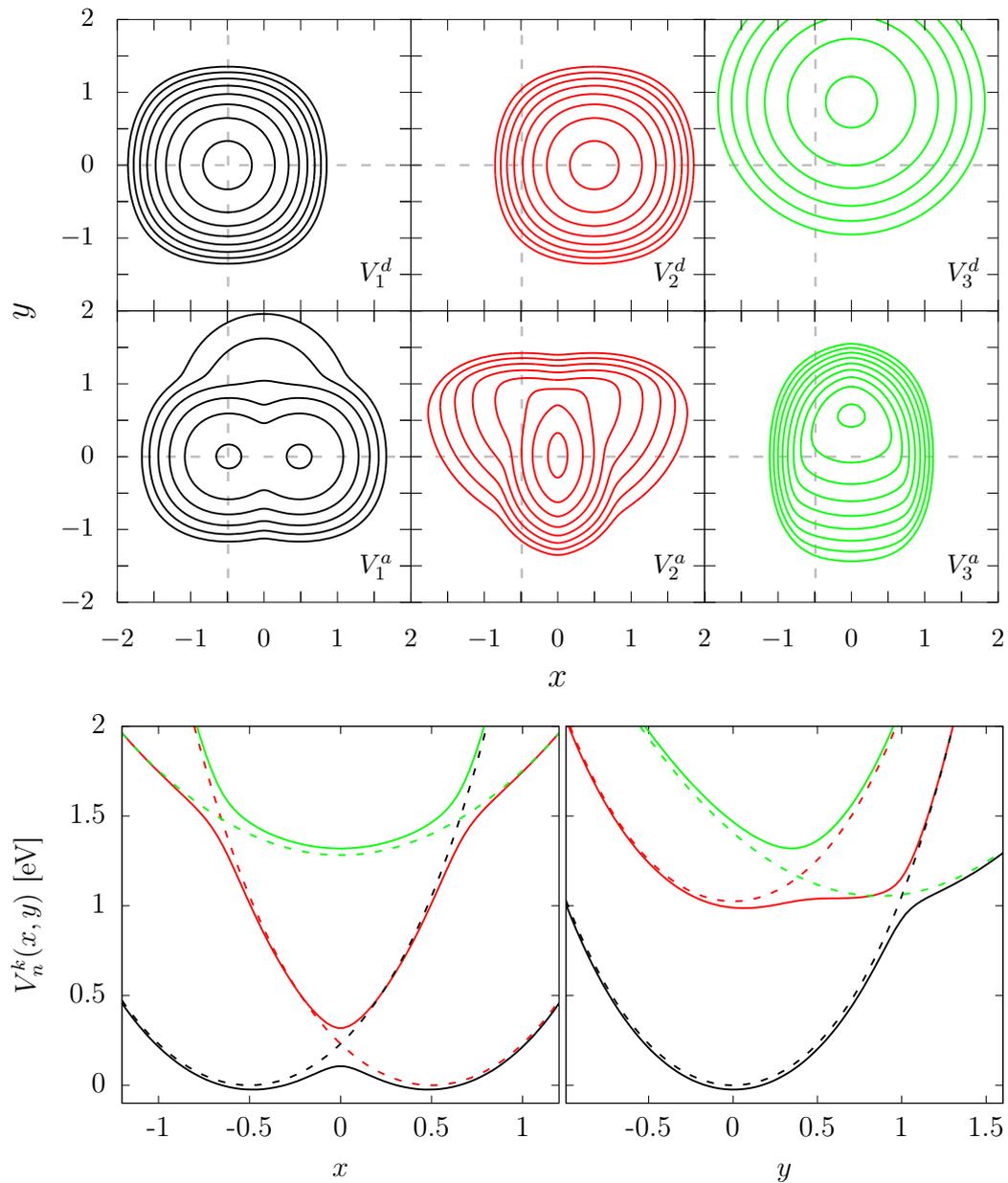


Abbildung 6.2: Darstellung der Potentialflächen (oberes Bild) des Systems  $1^+$  im diabatischen (obere Panels) und adiabatischen (untere Panels) Bild. Die Konturlinien beginnen bei 0.1 ( $V_1^d$ ,  $V_2^d$ ), 1.0 ( $V_3^d$ ), 0.0 ( $V_1^a$ ), 0.4 ( $V_2^a$ ) bzw. 1.1 ( $V_3^a$ ) eV und sind im Intervall von 0.3 eV aufgetragen. Durch grau gestrichelte Linien sind Querschnitte (unteres Bild) entlang der  $x$ - (links) und  $y$ -Richtung (rechts) angedeutet. Diabatische Potentiale werden hier als gestrichelte, adiabatische als durchgezogene Linien mit der Farbcodierung der Konturen dargestellt.

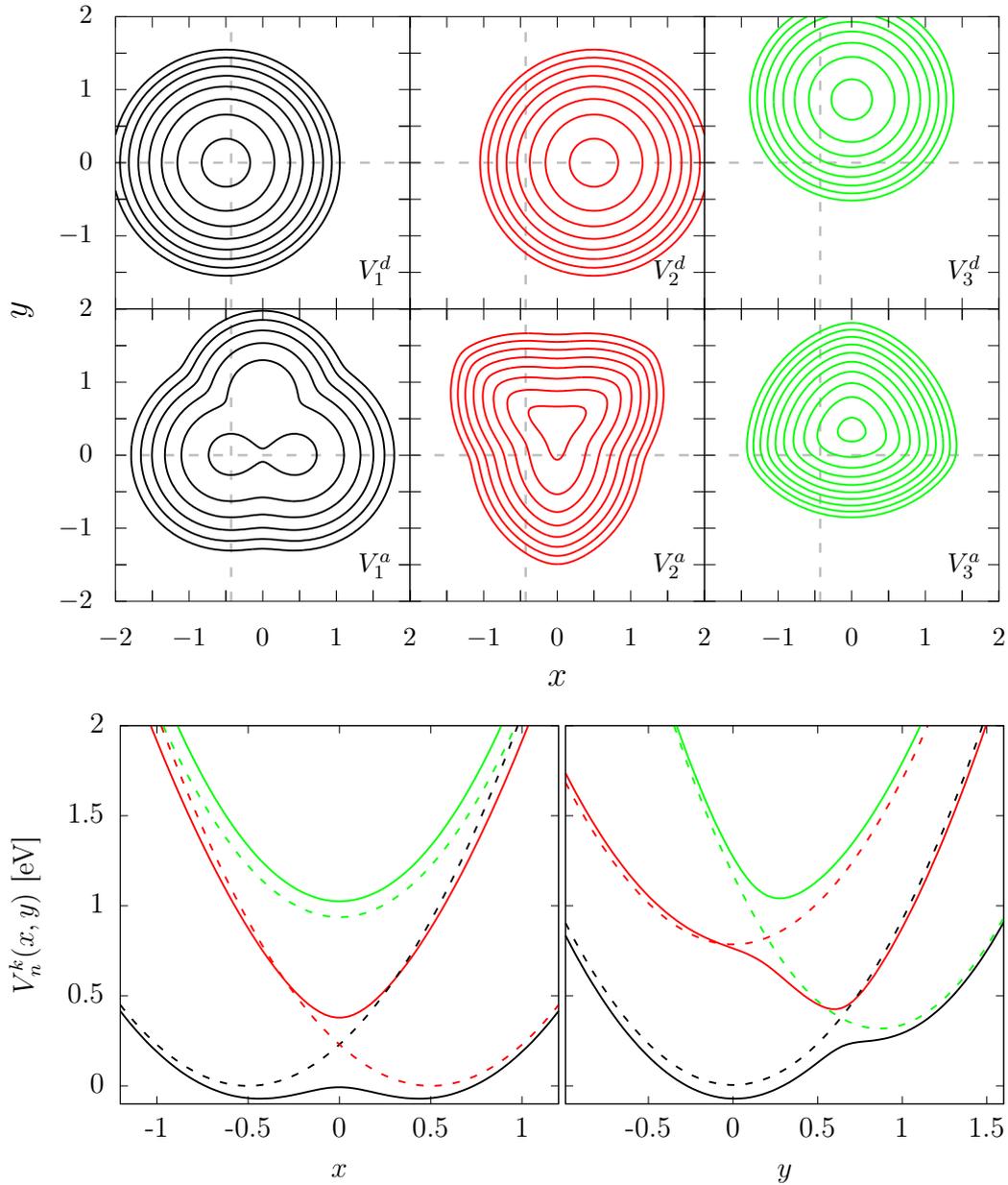


Abbildung 6.3: Darstellung der Potentialflächen und Querschnitte des Systems  $2^+$  wie in Abb. 6.2. Die Konturlinien beginnen bei 0.1 ( $V_1^d, V_2^d$ ), 0.2 ( $V_3^d$ ), 0.0 ( $V_1^a$ ), 0.4 ( $V_2^a$ ) bzw. 0.8 ( $V_3^a$ ) eV und sind im Intervall von 0.3 eV aufgetragen.

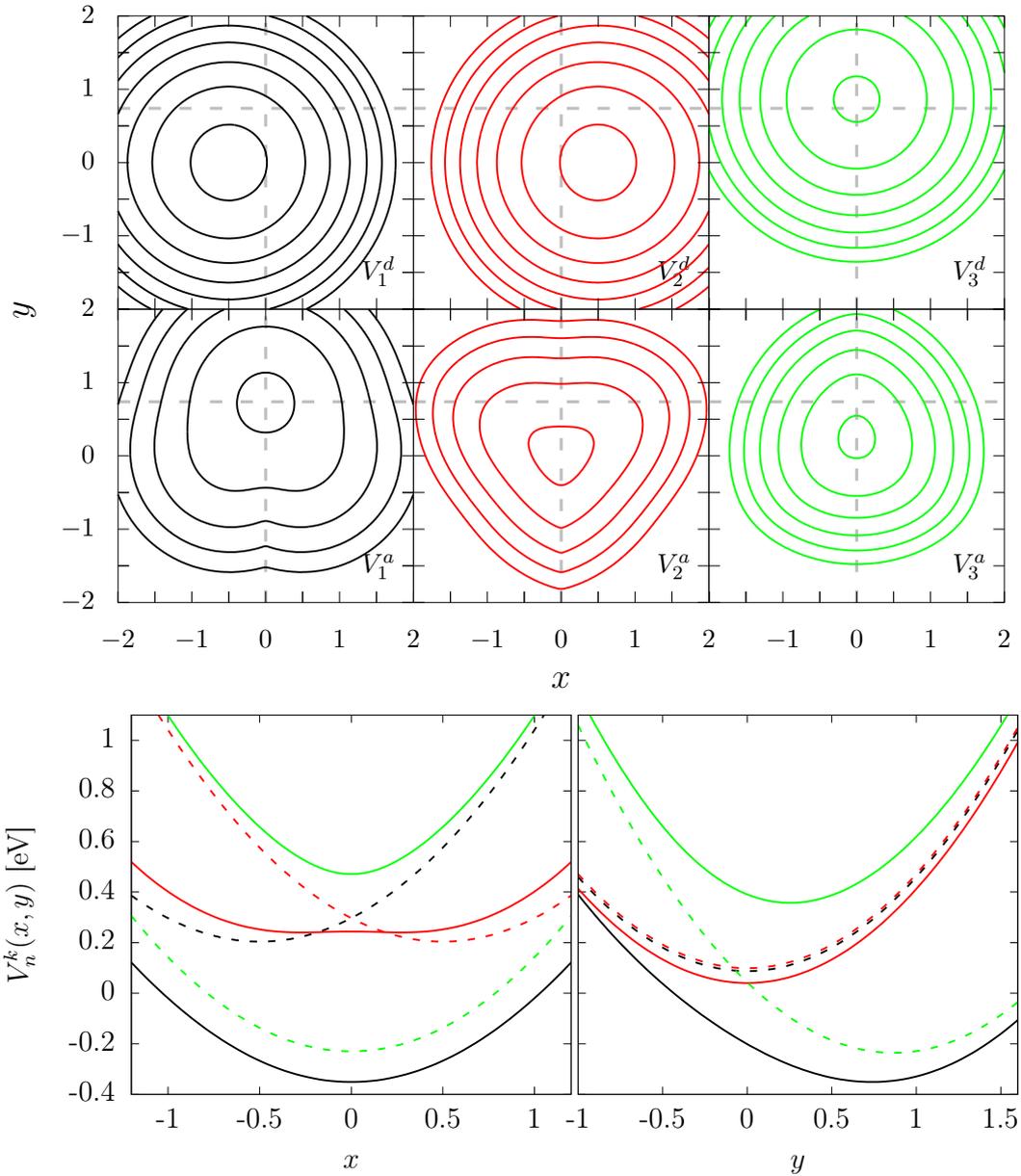


Abbildung 6.4: Darstellung der Potentialflächen und Querschnitte des Systems  $\mathbf{3}^+$  wie in Abb. 6.2. Die Konturlinien beginnen bei 0.1 ( $V_1^d$ ,  $V_2^d$ ),  $-0.2$  ( $V_3^d$ ),  $-0.3$  ( $V_1^a$ ), 0.1 ( $V_2^a$ ) bzw. 0.4 ( $V_3^a$ ) eV und sind im Intervall von 0.3 eV aufgetragen.

### 6.1.2 Transformation in die Eigenfunktionsbasis

Die grundlegende Vorgehensweise der Transformation in die Eigenfunktionsbasis wurde bereits in Abschnitt 5.1.2 vorgestellt, weshalb hier nur davon abweichende Schritte genauer beschrieben werden. Erneut soll der System-Hamiltonoperator in der Basis seiner harmonischen Eigenfunktionen erstellt werden. Da sich die zweidimensionalen Potentialflächen nach

$$V_n^d(x, y) = V_n^d(x) + V_n^d(y) \quad (6.10)$$

in einen von  $x$  und einen von  $y$  abhängigen harmonischen Oszillator aufteilen lassen, können auch analog zu den Gleichungen (5.10) bis (5.13) die 1D-Eigenfunktionen der einzelnen Oszillatoren benutzt werden, um daraus die Eigenfunktionen der ungekoppelten zweidimensionalen harmonischen Oszillatoren zusammensetzen:

$$\Phi_{n,m_x,m_y}^d(x, y) = \phi_{n,m_x}^d(x) \phi_{n,m_y}^d(y). \quad (6.11)$$

Die zugehörigen Eigenenergien sind:

$$E_{n,m_x,m_y}^d = \omega_{\text{sys},n} \left( m_x + \frac{1}{2} \right) + \omega_{\text{sys},n} \left( m_y + \frac{1}{2} \right) + \Delta \delta_{n3}. \quad (6.12)$$

Es sind also alle Eigenfunktionen des gleichen Wertes für  $m_x + m_y$  entartet. Zum Erstellen der Eigenfunktionsbasis werden für jeden elektronischen Zustand die Eigenfunktionen bis  $m_x + m_y = 88$  berechnet. Es werden jeweils alle entarteten Eigenfunktionen eines Energieniveaus berücksichtigt, was eine Gesamtzahl von 4005 Eigenfunktionen pro elektronischem Zustand ergibt. Analog zu Gleichung (5.14) wird die Basisdarstellung des Hamiltonoperators

$$\hat{\mathbf{H}}_0^d = \begin{pmatrix} \underline{\underline{E}}_1 & \underline{\underline{J}}_{12} & \underline{\underline{J}}_{13} \\ \underline{\underline{J}}_{21} & \underline{\underline{E}}_2 & \underline{\underline{J}}_{23} \\ \underline{\underline{J}}_{31} & \underline{\underline{J}}_{32} & \underline{\underline{E}}_3 \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

in Untermatrizen aufgeteilt, deren Elemente wie folgt definiert sind:

$$\left( \underline{\underline{E}}_n \right)_{jl} = \delta_{jl} E_{n,j}^d, \quad (6.14)$$

$$\left( \underline{\underline{J}}_{nn'} \right)_{jl} = \begin{cases} J_{IV} \langle \Phi_{n,j}^d(x, y) | \Phi_{n',l}^d(x, y) \rangle_{x,y} & \text{für } n < 3 \text{ und } n' < 3 \\ J_{BR} \langle \Phi_{n,j}^d(x, y) | \Phi_{n',l}^d(x, y) \rangle_{x,y} & \text{für } n = 3 \text{ oder } n' = 3 \end{cases}. \quad (6.15)$$

Die Indizes  $j$  und  $l$  beziehen sich hier auf die einzelnen Einträge in den Untermatrizen, bzw. Kombinationen von  $m_x$  und  $m_y$ , deren genaue Anordnung beliebig ist. Für das System  $1^+$  müssen außerdem die quartischen Korrekturterme berücksichtigt werden. Dazu wird gemäß

$$V_n^d(x, y) = \underbrace{\lambda_{IV} \frac{(x \pm 0.5)^2 + y^2}{1 + Q}}_{V_n^{\text{harm}}(x, y)} + \underbrace{\lambda_{IV} \frac{Q(x \pm 0.5)^4 + Q y^4}{1 + Q}}_{V_n^{\text{quart}}(x, y)}, \quad \text{für } n = 1, 2 \quad (6.16)$$

der harmonische vom quartischen Anteil getrennt. Für  $V_n^{\text{harm}}(x, y)$  wird dann, wie oben beschrieben, die Hamiltonmatrix in der Basis der harmonischen Eigenfunktionen erstellt und die Matrixelemente des quartischen Terms berechnet:

$$\left( \underline{Q}_n \right)_{jl} = \langle \phi_{n,j}^d(x, y) | V_n^{\text{quart}}(x, y) | \phi_{n,l}^d(x, y) \rangle_{x,y}. \quad (6.17)$$

Die Elemente  $\left( \underline{Q}_n \right)_{jl}$  bilden die einzelnen Einträge der Untermatrizen  $\underline{Q}_n$ , die nach

$$\hat{\underline{H}}_0^d = \begin{pmatrix} \underline{E}_1 & \underline{J}_{12} & \underline{J}_{13} \\ \underline{J}_{21} & \underline{E}_2 & \underline{J}_{23} \\ \underline{J}_{31} & \underline{J}_{32} & \underline{E}_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \underline{Q}_1 & 0 & 0 \\ 0 & \underline{Q}_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

zu einer Korrekturmatrix zusammengefasst und zum harmonischen Basishamiltonoperator addiert werden, was den Gesamt-System-Hamiltonoperator für das System  $1^+$  liefert. Anschließend wird die Hamiltonmatrix analog zu Abschnitt 5.1.2 diagonalisiert, um die Systemeigenfunktionen

$$\underline{\psi}_\alpha^k(x, y) = \begin{pmatrix} \psi_{1,\alpha}^k(x, y) \\ \psi_{2,\alpha}^k(x, y) \\ \psi_{3,\alpha}^k(x, y) \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

zu erstellen. Mit Hilfe dieser Eigenfunktionen wird die adiabatische Dipoloperatormatrix  $\hat{\underline{\mu}}^{EF}$  in der Eigenfunktionsbasis erstellt, deren Matrixelemente sich nach

$$\mu_{\alpha,\beta} = \langle \psi_\alpha | \hat{\mu}^a | \psi_\beta \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy \left( \underline{\psi}_\alpha^k \right)^T(x, y) \hat{\underline{\mu}}^a \underline{\psi}_\beta^k(x, y) \quad (6.20)$$

ergeben. Analog zur Vorgehensweise aus Abschnitt 5.1.3 wird  $\hat{\underline{\mu}}^{EF}$  für eine effizien-

tere Anwendung des Wechselwirkungspropagators diagonalisiert:

$$\underline{\hat{\mu}}_{\underline{w}} = \underline{A}^T \underline{\hat{\mu}}^{EF} \underline{A}. \quad (6.21)$$

Da die Transformation direkt aus der Eigenfunktionsbasis stattfindet, liefert sie andere Transformationsmatrizen, als in Gleichung (5.25) beschrieben, weshalb der modifizierte kohärente Propagator folgende Form annimmt (siehe Gleichungen (5.27) bis (5.29)):

$$\tilde{\underline{\hat{U}}}_{\underline{C}}(t, dt) = \mathcal{N}(t) \underline{\hat{U}}'_{\underline{C}}(t, dt) \underline{A} \underline{\hat{U}}_{\underline{w}}(t, dt) \underline{A}^T \underline{\hat{U}}'_{\underline{C}}(t, dt). \quad (6.22)$$

Um weitere Rechenzeit zu sparen werden, wie schon in Kapitel 5, für jedes System nicht alle zur Erstellung der Hamiltonmatrix benötigten Eigenfunktionen für die Propagation verwendet, sondern eine möglichst geringe Anzahl, die trotzdem noch alle benötigten Energiebereiche abdeckt. Diese ist für jedes System unterschiedlich und ergibt sich zu 1722 für  $1^+$ , 1698 für  $2^+$  und 1066 für  $3^+$ .

## 6.2 Modellierung linearer Absorptionsspektren

Zunächst sollen lineare Absorptionsspektren der drei Systeme berechnet werden. Im Gegensatz zu Referenz [22] wird gänzlich auf eine künstliche Dämpfung der Zeitkorrelationsfunktion verzichtet und stattdessen eine endliche Lebensdauer angeregter Zustände durch die System-Bad-Kopplung realisiert. Auf diese Weise soll die spektrale Auflösung der berechneten Spektren an die gemessenen Spektren angepasst und somit sinnvolle Werte für die Dissipationskonstante  $\eta$  empirisch bestimmt werden. Die folgenden Ergebnisse sind für die Systeme  $2^+$  und  $3^+$  auch in Referenz [78] zu finden.

Die Zeitkorrelationsfunktion berechnet sich nach Gleichung (2.117) gemäß

$$\begin{aligned} K(t \geq 0) &= \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \underline{c}^\dagger(0) \underline{\hat{\mu}}^{EF} \underline{\hat{U}}_l(t, dt) \underline{\hat{\mu}}^{EF} \underline{c}(0) \\ &= \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \tilde{\underline{c}}^\dagger(0) \underline{\hat{U}}_l(t, dt) \tilde{\underline{c}}(0) \\ &= \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \tilde{\underline{c}}^\dagger(0) \tilde{\underline{c}}_l(t). \end{aligned} \quad (6.23)$$

Die Besetzung im Startvektor  $\underline{c}(0)$  ist hier jeweils der energetische Grundzustand, um sich möglichst genau an die Vorlage aus Referenz [22] zu halten. Ein Symmetriebruch wird erst in den folgenden Abschnitten wieder eingeführt. Multiplikation mit  $\underline{\hat{\mu}}^{EF}$  entspricht einer senkrechten impulsiven Anregung und liefert mit  $\underline{\tilde{c}}(0)$  die Ausgangslage der zeitlichen Entwicklung. Für jeden Propagationsdurchlauf  $l$  wird dieser mit dem rein statistischen Propagator  $\hat{U}_l(t, dt)$  in der Zeit entwickelt und mit seiner Besetzung zum Zeitpunkt  $t = 0$  korreliert. Im gesamten Kapitel 6 wird jede Propagation  $N_r = 1500$  mal wiederholt, um anschließend die Mittelwerte zu bilden. Der Zeitschritt ist dabei  $dt = 0.65$  fs. Aufgrund der Bedingung

$$K(t) = K^*(-t), \quad (6.24)$$

die aus Gleichung (2.116) hervorgeht, wird die Zeitkorrelationsfunktion im Anschluss an die Berechnung von  $K(t \geq 0)$  symmetrisiert und in den Ausdruck

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &\sim \omega \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega+E_0)t} K(t) dt \\ &\sim \omega \tilde{K}(\omega + E_0) \end{aligned} \quad (6.25)$$

aus Gleichung (2.117) eingesetzt, um das Absorptionsspektrum  $\sigma(\omega)$  zu berechnen. Das Integral entspricht dabei einer Fouriertransformation der Korrelationsfunktion. In Abb. 6.5 werden die berechneten mit den gemessenen Spektren verglichen. Erstere sind als schwarze durchgezogene, Letztere als rote gestrichelte Linien dargestellt. In System  $1^+$  wird das experimentell bestimmte Spektrum im Bereich zwischen 0.5 und 1.2 eV mit hoher Genauigkeit reproduziert. Dabei ergibt sich eine vergleichsweise starke System-Bad-Kopplungsstärke von  $\eta = 10$ . Um eine bessere Zuordnung der Beiträge im Spektrum zu ermöglichen, wird eine Aufteilung in einzelne elektronische Übergänge vorgenommen, indem das Übergangsdipolmoment des einen oder anderen Übergangs gleich null gesetzt wird. Die Kurven haben ihr Maximum jeweils bei 0.9 eV und 1.5 eV, was mit den Anregungsenergien des Grundzustands in den ersten bzw. zweiten angeregten Zustand übereinstimmt. Diese lassen sich in den Potentialquerschnitten aus Abb. 6.2 ablesen. Es gilt jedoch darauf hinzuweisen, dass sich beide Beiträge, besonders bei Energien mit starkem Überlapp, nicht exakt zum Gesamtspektrum addieren, da mit der Vernachlässigung eines Anregungsbeitrags immer auch Mischterme beider Anregungen wegfallen. Ab 1.2 eV ist im experimentellen

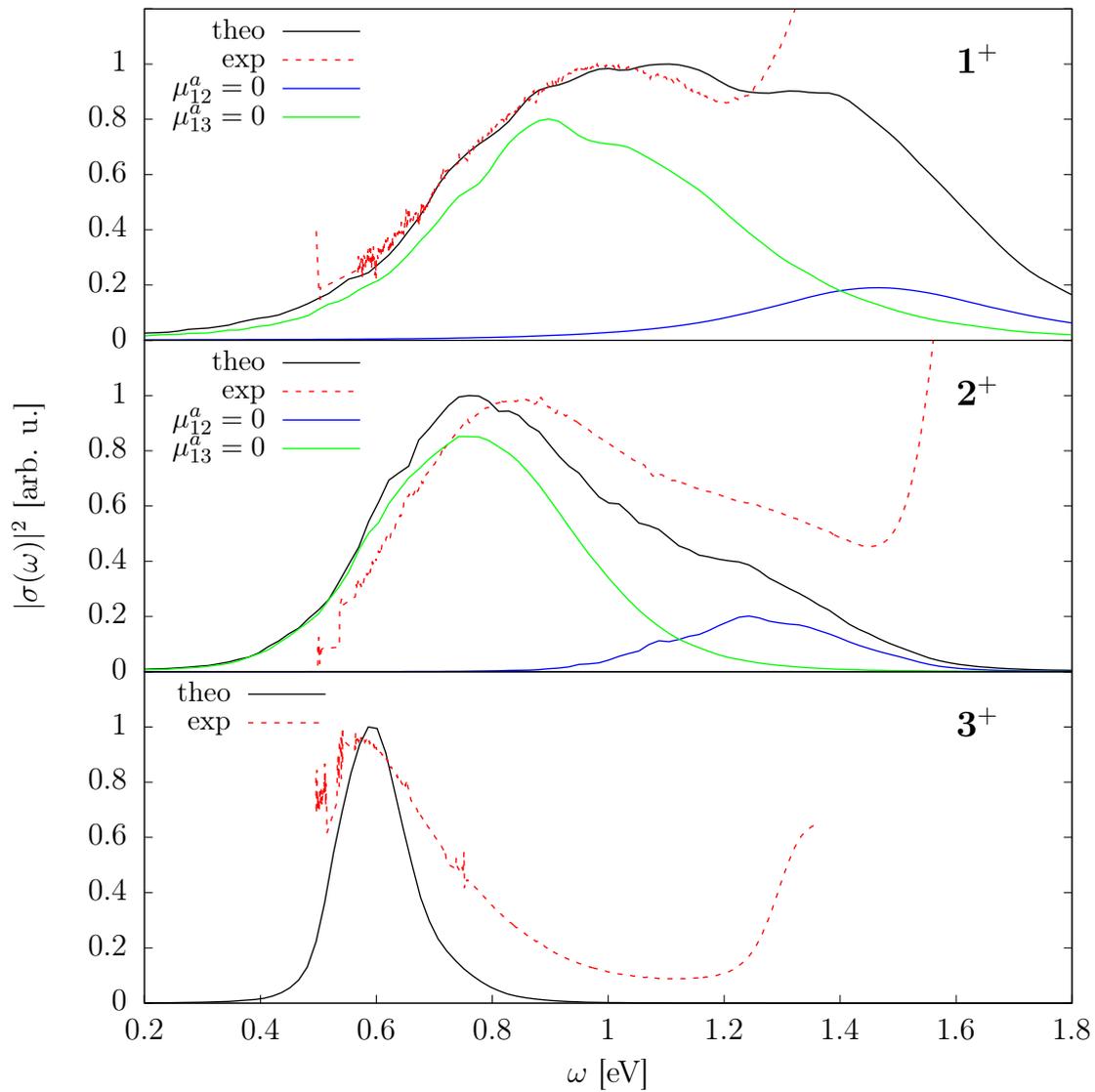


Abbildung 6.5: Vergleich der berechneten mit den gemessenen linearen Absorptionsspektren. Die Intensität des Übergangs vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand ist jeweils auf 1 normiert. Für die Systeme  $1^+$  und  $2^+$  ist zusätzlich eine Aufteilung in einzelne Beiträge gezeigt.

Spektrum eine intensive Absorptionsbande zu höheren Energien zu sehen, die einer lokalisierten  $\pi - \pi^*$ -Anregung innerhalb des Triarylamin-Kations zugeordnet wird. Der zugehörige elektronische Zustand ist jedoch nicht im Modell enthalten [22].

Für das System  $2^+$  findet sich eine gute, wenn auch weniger zufriedenstellende, Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. Es ist eine leichte Rotverschiebung erkennbar und die Intensität fällt in der Berechnung zu höheren Energien etwas stärker ab als im Experiment. Der generelle Verlauf wird jedoch gut wiedergegeben und man erhält eine Dissipationskonstante von  $\eta = 5$ . Hier wird ebenfalls eine Aufteilung in einzelne Absorptionsbeiträge durchgeführt und die erhaltenen Kurven haben ihr Maximum bei 0.75 bzw. 1.25 eV. Der Vergleich mit den in Abb. 6.3 ablesbaren Anregungsenergien liefert erneut eine gute Übereinstimmung mit den Übergängen aus dem Grundzustand in angeregte Zustände. Wie in  $1^+$  stammt die im gemessenen Spektrum auftretende scharfe Absorptionsbande ab 1.5 eV von einer lokalisierten  $\pi - \pi^*$ -Anregung und ist hier nicht in der Rechnung wiedergegeben.

In System  $3^+$  vereinfacht sich die Interpretation der Ergebnisse, da aufgrund von  $\mu_{13}^a = 0$  nur ein elektronischer Übergang in den ersten angeregten Zustand möglich ist. Dementsprechend gibt es nur einen Absorptionsbeitrag mit einem Maximum bei 0.6 eV (siehe Abb. 6.4). Dieser stimmt im gemessenen und berechneten Spektrum, abgesehen von einer unterschiedlichen Signalbreite, gut überein und es ergibt sich eine Kopplungsstärke von  $\eta = 3$  an das Bad. Der Beitrag zu höheren Energien stammt von einer Anregung innerhalb der Anthracen-Brückeneinheit und wird hier nicht berücksichtigt.

Es zeigt sich, dass die optischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen gut durch die verwendeten Modelle wiedergegeben werden. Durch eine genauere Einstellung der Parameter wäre es prinzipiell möglich, eine noch bessere Übereinstimmung zu erreichen, das würde allerdings im Hinblick auf die Einfachheit des Modells nicht viel Sinn ergeben, da die wichtigsten Eigenschaften bereits enthalten sind.

### 6.3 Berechnung transienter Absorptionsspektren

Die Berechnung der TA-Spektren erfolgt mit Hilfe der bereits in Abschnitt 5.2 verwendeten Propagationsmethode und die dort beschriebene Vorgehensweise wird zum Großteil übernommen und entsprechend erweitert. Erneut wird die Intensität der Pulse jeweils so gewählt, dass nur Terme bis zur dritten Ordnung Störungstheorie

Tabelle 6.3: In dieser Arbeit verwendete Phasenkombinationen  $\Phi_p$ . Alle Zahlen müssen mit  $\pi$  multipliziert werden [78].

$p$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\varphi_{1,p}$	0	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1	1.5
$\varphi_{2,p}$	0	0.5	1	1.5	0	0.5	1	1.5	0	0.5	1	1.5	0

signifikant zum Signal beitragen und die zeitlichen Pulsmitten werden mit  $T_2 > T_1$  so festgelegt, dass nie ein Überlapp entsteht, um eine Aufteilung in die einzelnen richtungsabhängigen Beiträge zu vereinfachen. Die dazu verwendete Vorgehensweise wird in Abschnitt 2.7 beschrieben. Es zeigt sich, dass hier aufgrund des komplexeren Modellsystems mehr als die vier ursprünglich verwendeten Signalrichtungen zu berücksichtigen sind. Einerseits sind durch ein Dipolmoment von  $\mu_{13}^a \neq 0$  auch Beiträge zweiter Ordnung möglich, andererseits erweist sich auch deren Inklusion als nicht ausreichend. Dies wird dadurch deutlich, dass verschiedene gültige Phasenkombinationen unterschiedliche Ergebnisse liefern, was nicht der Fall sein sollte. Erst ab einer Anzahl von 13 Richtungen sind die Ergebnisse für verschiedene Kombinationen numerisch stabil. Diese setzen sich aus allen theoretisch möglichen Richtungsbeiträgen bis zur dritten Ordnung zusammen:  $\vec{0}$ ,  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$ ,  $2\vec{k}_1$ ,  $2\vec{k}_2$ ,  $\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2$ ,  $3\vec{k}_1$ ,  $3\vec{k}_2$ ,  $2\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2$ ,  $2\vec{k}_2 \pm \vec{k}_1$ . Einige dieser Beiträge ergeben sich vermutlich lediglich als Notwendigkeit der verwendeten Berechnungsmethode und sind damit rein theoretischer Natur. Sie besitzen keine physikalische Bedeutung, würden aber ohne deren Extraktion aus dem Gesamtsignal die Ergebnisse teilweise stark verfälschen. Beispielsweise lässt sich der Betrag  $\vec{0}$  der zweiten Ordnung keiner im Experiment detektierbaren Richtung zuweisen, enthält aber unter anderem richtungsunabhängige Signalbeiträge, die durch die Kopplung der elektronischen Zustände zustande kommen und in diesen Systemen das Gesamtsignal deutlich überlagern. Die in diesem Abschnitt verwendeten Phasenkombinationen sind in Tabelle 6.3 gezeigt. Für die Berechnung der phasenabhängigen Polarisation  $\mathcal{P}(t, \tau, \Phi_p)$  aus Gleichung (5.32) wird die obere Dreiecksmatrix des Dipoloperators

$$\hat{\underline{\mu}}_{\text{trig}}^a = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{12}^a & \mu_{13}^a \\ 0 & \frac{1}{2}(\mu_{22}^a - \mu_{11}^a) & \mu_{23}^a \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(\mu_{33}^a - \mu_{11}^a) \end{pmatrix} \quad (6.26)$$

gebildet. In der Eigenzustandsbasis ergeben sich die Matrixelemente der Dreiecksdi-

Tabelle 6.4: Verwendete Pulsparameter. Falls vorhanden, bezieht sich jeweils der erste Wert auf den Pump- und der zweite auf den Probe-Puls [78]. Angegeben sind die Amplitude  $A_i$ , Zentralfrequenz  $\omega_i$ , spektrale Halbwertsbreite  $\omega_{1/2,i}$  und zeitliche Mitte des Pump-Pulses  $T_1$ .

	$A_i$ [eV/D]	$\omega_i$ [eV]	$\omega_{1/2,i}$ [eV]	$T_1$ [fs]
<b>1<sup>+</sup></b>	0.030, 0.010	1.00, 1.20	0.4, 1.0	18
<b>2<sup>+</sup></b>	0.015, 0.010	0.75, 1.00	0.4, 1.0	18
<b>3<sup>+</sup></b>	0.006, 0.006	0.56, 0.60	0.2, 1.0	36

polmatrix  $\hat{\mu}_{\text{trig}}^{EF}$  analog zu Gleichung (6.20) gemäß

$$\mu_{\text{trig},\alpha,\beta} = \langle \psi_\alpha | \hat{\mu}_{\text{trig}}^a | \psi_\beta \rangle. \quad (6.27)$$

Ausgehend von  $\mathcal{P}(t, \tau, \Phi_p)$  werden die TA-Spektren analog zur in Abschnitt 5.2 (siehe Gleichungen (5.33) bis (5.36)) beschriebenen Vorgehensweise berechnet. Die Fensterfunktion  $w(t, \tau)$  wird so gewählt, dass sich eine spektrale Linienbreite von 0.2 eV ergibt. Die Parameter für beide Pulse sind in Tabelle 6.4 zu finden. Aufgrund der jeweiligen Lokalisierung der Ladung wird für die Systeme **1<sup>+</sup>** und **2<sup>+</sup>** erneut eine symmetriegebrochene Startbesetzung präpariert, sodass sich diese vollständig im Potential  $V_1^d(x, y)$  befindet. Für das System **3<sup>+</sup>** kann hingegen der adiabatische Grundzustand verwendet werden.

In Abb. 6.6 sind die berechneten TA-Spektren aller drei Systeme für ausgewählte Delayzeiten dargestellt. Für System **1<sup>+</sup>** zeigt sich zur frühesten Zeit ein intensiver GSB bei 1.5 eV, der mit der Anregungsenergie in den zweiten angeregten Zustand übereinstimmt. Zwischen 0.4 und 1.1 eV zeigt sich hingegen eine breite ESA mit einem Maximum bei ca. 1.0 eV, was sich dem in Abb. 6.2 (Querschnitt in  $x$ -Richtung) ablesbaren energetischen Abstand zwischen beiden elektronisch angeregten Zuständen zuordnen lässt. Der Umstand, dass erst zu  $\tau = 195$  fs ein GSB bei 1.0 eV erkennbar ist, welcher der Anregung in den ersten angeregten Zustand entspricht, deutet darauf hin, dass dieser zu früheren Zeiten vollständig von der ESA überlagert wird. Zu diesem Zeitpunkt wird Letztere hingegen vom GSB überlagert und ist nur noch bei Energien um 0.6 eV zu erkennen. Alle Beiträge sind ab  $\tau = 325$  fs aufgrund der starken System-Bad-Kopplung zum Großteil zerfallen, verlieren aber anschließend nicht weiter an Intensität, was ein Indiz dafür ist, dass die weitere Relaxation nur noch über Tunnelprozesse stattfindet, die auf einer längeren Zeitskala ablaufen.

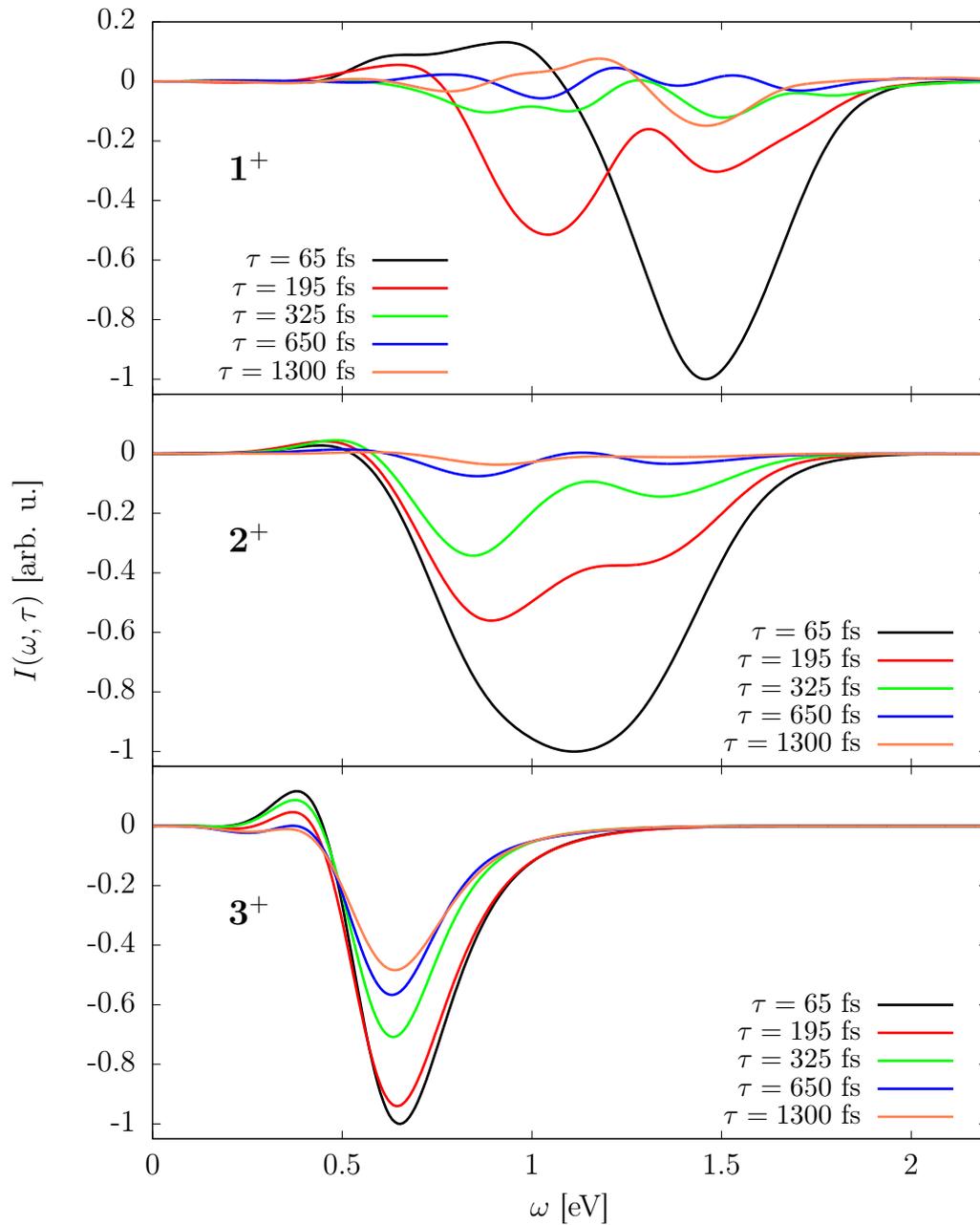


Abbildung 6.6: Berechnete TA-Spektren der drei MV-Systeme für verschiedene Delayzeiten. Das globale Minimum der Spektren der frühesten Delayzeiten ist jeweils auf  $-1$ , alle folgenden Zeiten im Verhältnis dazu, normiert.

Die Spektren von  $2^+$  lassen für  $\tau = 65$  fs einen sehr breiten negativen Beitrag bei 1.1 eV erkennen, der sich keinem spektralen Übergang eindeutig zuordnen lässt. Das Wellenpaket weist zu dieser Zeit offenbar eine sehr breite Verteilung auf, was im folgenden Abschnitt diskutiert wird. Zu späteren Zeiten teilt sich der Beitrag in zwei GSBs bei 0.9 sowie 1.3 eV auf, die mit den Übergängen aus dem Grundzustand in den ersten bzw. zweiten angeregten Zustand übereinstimmen. Die leichte Blauverschiebung des niedrigeren GSB gegenüber der in Abb. 6.5 gezeigten Energie von 0.8 eV des Übergangs nimmt zu späteren Zeiten ab und lässt sich durch die Überlagerung mit dem schwach positiven Beitrag bei 0.5 eV erklären, welcher bis  $\tau = 325$  fs an Intensität gewinnt. Letzterer setzt sich vermutlich aus zwei Prozessen zusammen: Zum einen ist eine ESA aus dem Minimum des ersten angeregten Zustands bei dieser Energie zu erwarten, zum anderen wäre auch eine Anregung aus dem lokalen Minimum des Grundzustands bei ca.  $x = 0$  und  $y = 0.9$  in den ersten angeregten Zustand möglich. Da dieses Minimum in keinem der in Abb. 6.3 dargestellten Querschnitte repräsentiert ist, wird in Abb. 6.7 noch ein Querschnitt in  $y$ -Richtung bei  $x = 0$  gezeigt. Dort ist das lokale Minimum bei  $y = 0.9$  zu erkennen. Alle Beiträge verlieren ab  $\tau = 325$  fs nur noch an Intensität, bis sie bei  $\tau = 1300$  fs nahezu vollständig verschwunden sind.

Die Spektren des Systems  $3^+$  zeigen einen deutlich simpleren Verlauf. Es gibt einen einzelnen GSB bei 0.6 eV, der sich der Anregung in den ersten angeregten Zustand zuordnen lässt und immer weiter zerfällt, aber auch bei  $\tau = 1300$  fs noch eine hohe Intensität aufweist. Das ist eine Folge langlebiger Fallenzustände, die ebenfalls im folgenden Abschnitt genauer diskutiert werden. Außerdem ist eine ESA bei 0.4 eV zu erkennen, die einen nicht-monotonen Verlauf zeigt, da bei  $\tau = 325$  die Intensität zwischenzeitlich wieder zunimmt, aber zu späteren Zeiten wieder abnimmt, bis sie bei  $\tau = 1300$  nahezu vollständig verschwunden ist. Das kann damit erklärt werden, dass bei  $\tau = 195$  fs das Wellenpaket noch nicht ausschließlich im Minimum des Potentials des ersten angeregten Zustands zentriert ist. Mit fortschreitender Zeit nimmt die Lokalisierung zu und erlaubt eine effektivere Absorption in den zweiten angeregten Zustand.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchten Systeme sehr unterschiedliche spektrale Verläufe zeigen. Während sich im System  $1^+$  zu frühen Zeiten die Beiträge des GSB und der ESA noch stark überlagern und erst später ein zweiter GSB erkennbar wird, zeigt sich in System  $2^+$  anfangs ein breites Signal und gibt erst

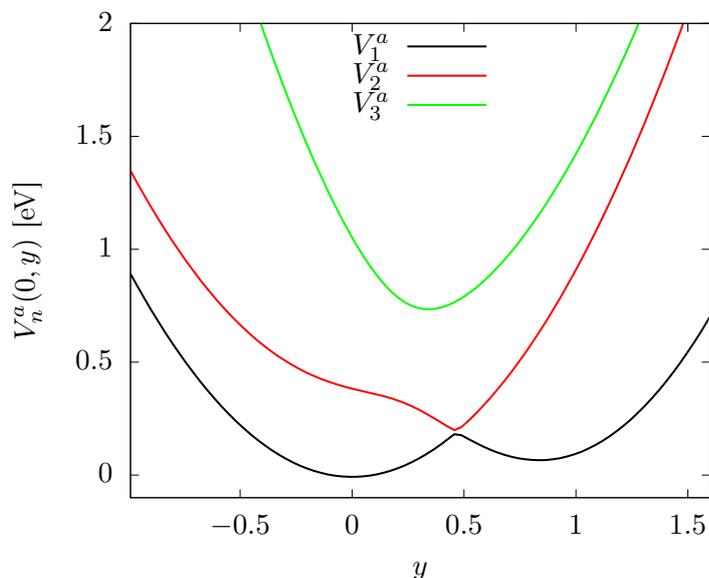


Abbildung 6.7: Querschnitte in  $y$ -Richtung bei  $x = 0$  der adiabatischen Potentialflächen des Systems  $2^+$ .

mit voranschreitender Dissipation Aufschluss über die Lage einzelner Übergänge. In System  $3^+$  hingegen findet kaum Überlagerung statt und die energetische Lage der Beiträge ändert sich über die Dauer des Zerfalls nicht. Außerdem bleibt hier im Gegensatz zu den anderen beiden Systemen, die zu  $\tau = 1300$  fs beinahe vollständig zerfallen sind, noch zu späten Zeiten ein Signal mit hoher Intensität bestehen. Insgesamt lässt sich in allen Systemen der zeitliche Verlauf der Dissipation erahnen, jedoch geben die Spektren keinen Aufschluss über den Ladungstransfer zwischen den Redoxzentren, da diese entartet sind und daher keine unterschiedliche spektrale Signatur erzeugen. Dies soll im folgenden Abschnitt genauer untersucht werden.

## 6.4 Populations- und Wellenpaketdynamik

Im diesem Abschnitt sollen die zeitabhängigen Prozesse nach der Anregung durch den Pump-Puls genauer betrachtet werden, um einerseits zu einem besseren Verständnis der TA-Spektren beizutragen und andererseits den Ladungstransfer zwischen den Redoxzentren zu untersuchen, da Letzteres durch die alleinige Auswertung der TA-Spektren in symmetrischen Systemen nicht möglich ist. Wie schon in Abschnitt 5.3 entfällt die Wechselwirkung mit dem Probe-Puls und für den Pump-Puls werden jeweils alle Parameter aus dem vorangegangenen Abschnitt beibehalten und eine Pha-

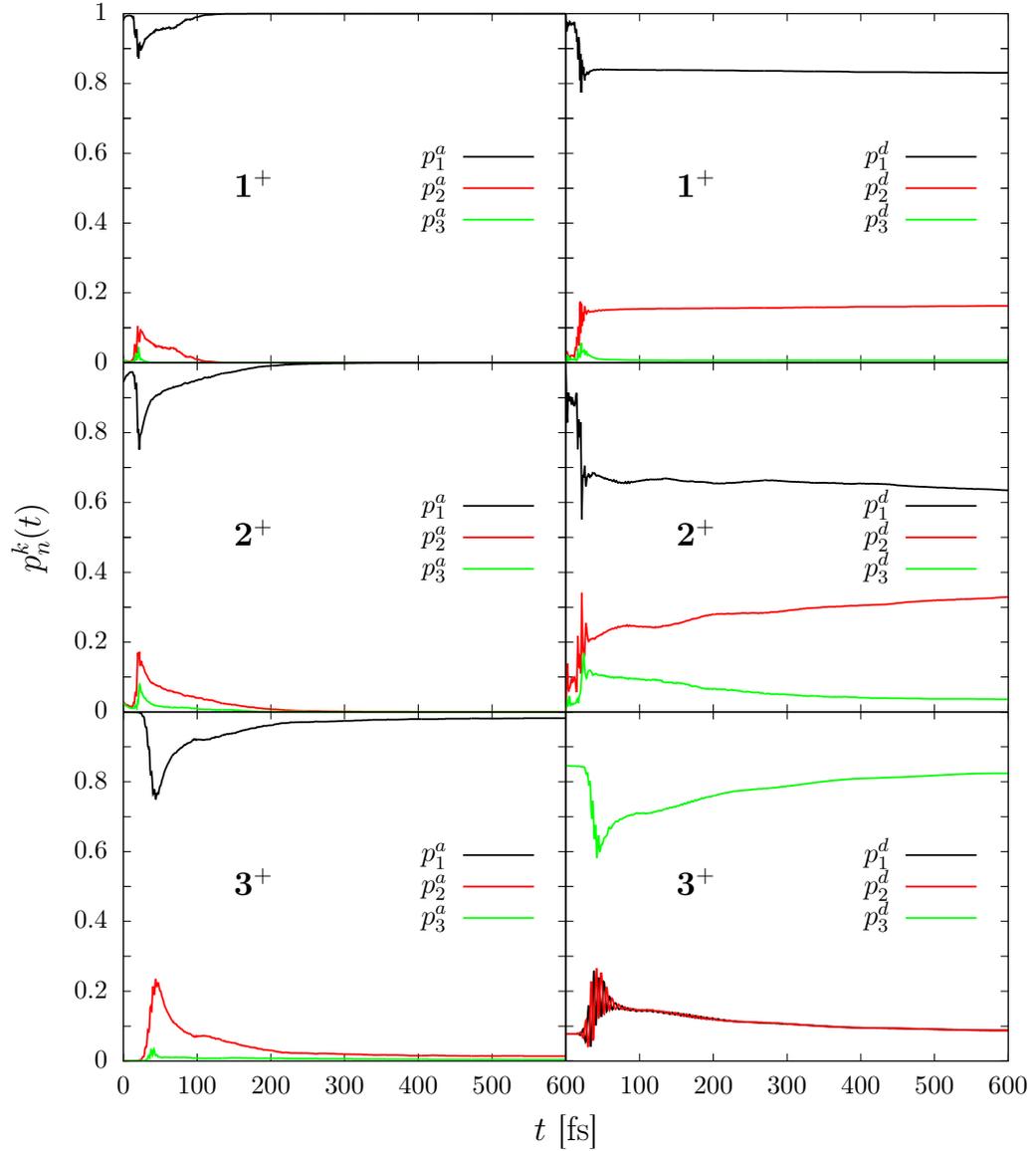


Abbildung 6.8: Adiabatische (links) und diabatische (rechts) Populationsverläufe der untersuchten Systeme nach Anregung durch den Pump-Puls.

se von  $\varphi_1 = 0$  verwendet. Auch hier werden die adiabatischen, bzw. diabatischen ( $k = a, d$ ) Zustandspopulationen

$$p_n^k(t) = \frac{1}{N_r} \sum_{l=1}^{N_r} \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha, l}^*(t) c_{\beta, l}(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy \psi_{n, \alpha}^k(x, y) \psi_{n, \beta}^k(x, y) \quad (6.28)$$

herangezogen, um einen grundlegenden Einblick in den Verlauf der Zerfallsprozesse zu erhalten. Sie sind für die drei Systeme in Abb. 6.8 gezeigt. Für das System  $1^+$  ist

im adiabatischen Bild eine vergleichsweise schwache Anregung zu erkennen, die den ersten angeregten Zustand auf 10 % und den zweiten angeregten nur geringfügig populiert. Durch die starke System-Bad-Kopplung ist bereits nach 150 fs wieder alles in den Grundzustand zerfallen. In der diabatischen Darstellung erzeugt der Laser eine Population von  $p_2^d(t) = 0.15$  im Akzeptor- und  $p_2^d(t) = 0.05$  im Brückenzustand. Letzterer zeigt eine rasche Dissipation, die Besetzungen des Donor- und Akzeptorzustands nähern sich hingegen nur sehr langsam an. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass schon zu frühen Zeiten das Wellenpaket hauptsächlich in den Minima der Potentialflächen der Redoxzentren lokalisiert ist und ein weiterer Austausch nur über langsame Tunnelprozesse stattfindet. Es lässt sich außerdem ableiten, dass die Brücke vernachlässigbar gering am Ladungstransfer beteiligt ist.

In System  $2^+$  ist nach der Wechselwirkung mit dem Pump-Puls eine Population von beinahe 20 % des ersten bzw. 10 % des zweiten angeregten adiabatischen Zustands zu erkennen. Anschließend zerfallen diese auf einer Zeitskala von ca. 250 fs wieder vollständig. Anders als in System  $1^+$  sieht man im diabatischen Bild eine etwas stärkere Beteiligung der Brücke, die nach der Pulswechselwirkung zu 10 % populiert ist. Es findet ein deutlicher Zerfall statt, der allerdings ab 350 fs beinahe vollständig zum Erliegen kommt. Der Akzeptorzustand wird durch die Anregung zu 20 % besetzt und es folgt bis etwa 300 fs ein leicht oszillierender Austausch mit dem Donorzustand. Beide Zustände nähern sich langsam einer gleichen Population, was jedoch auf einer längeren Zeitskala als abgebildet stattfindet. Die Systeme  $1^+$  und  $2^+$  haben gemein, dass noch ein deutlicher und lang andauernder Zerfallsprozess im diabatischen Bild zu sehen ist, nachdem sich das Wellenpaket bereits wieder vollständig im adiabatischen Grundzustand befindet.

Für System  $3^+$  befindet sich die Wellenfunktion anfangs vollständig im adiabatischen Grundzustand, der durch die Pulsanregung auf 75 % entleert wird. Der Transfer findet hauptsächlich in den ersten angeregten Zustand statt und nur ein geringer Anteil befindet sich im zweiten angeregten Zustand, da dies hier nur über Zwei-Photonen-Absorption möglich ist. Anschließend folgt eine starke Dissipation bis etwa 300 fs, woraufhin die Besetzung aller Zustände annähernd konstant bleibt, was in langlebigen Fallenzuständen begründet liegt. In der diabatischen Darstellung wird die Brücke zunächst auf  $p_3^d(t) = 0.6$  depopuliert. Dabei werden beide Akzeptorzustände besetzt und zeigen einen schnellen Austausch, der nach 100 fs endet. Anschließend ist die Population gleichmäßig auf beide Zustände verteilt und es findet eine stetige Relaxation

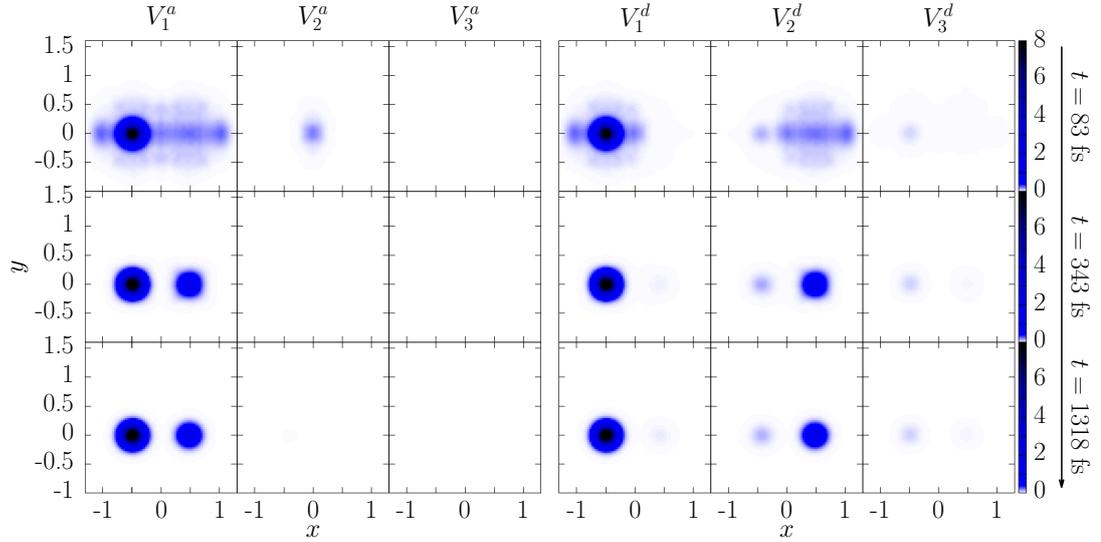


Abbildung 6.9: Adiabatische (links) und diabatische (rechts) Wellenpaketdynamik für das System  $1^+$ . Die gewählten Zeiten entsprechen dabei jeweils den Pulsmitten des Probe-Pulses in den TA-Spektren zu  $\tau = 65, 325$  sowie  $1300$  fs aus Abb. 6.6 (oben).

zurück in den Brückenzustand statt. Es ist wichtig zu erwähnen, dass ein Vergleich der Dissipationsgeschwindigkeiten der drei Systeme im diabatischen Bild nicht intuitiv möglich ist. Dies liegt in der unterschiedlichen Rolle des Brückenzustands begründet, da dieser im System  $3^+$  den energetisch niedrigsten Zustand darstellt und daher mit voranschreitender Relaxation immer weiter populiert wird. In den anderen beiden Systemen entspricht der absolute Grundzustand einer Gleichverteilung der Population auf beide Redoxzentren. Daher ist zu diesem Zweck die adiabatische Darstellung besser geeignet.

Die Dynamik der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_n^k(x, y, t) = \sum_{l=1}^{N_r} \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha, l}^*(t) c_{\beta, l}(t) \psi_{n, \alpha}^k(x, y) \psi_{n, \beta}^k(x, y) \quad (6.29)$$

macht einige der bisher diskutierten Prozesse noch einmal deutlicher und gibt weiteren Aufschluss darüber, wie sich der Ladungstransfer im Ortsraum verhält. Aus Abb. 6.9 geht hervor, dass im System  $1^+$  ein Transfer nach Anregung durch den Pump-Puls fast ausschließlich entlang der  $x$ -Koordinate unter vernachlässigbarer Beteiligung der Brücke ( $V_3^d$ ) erfolgt. Das wird besonders in der diabatischen Darstellung deutlich, wo alle Anteile des Wellenpakets bei  $y = 0$  um die Potentialminima

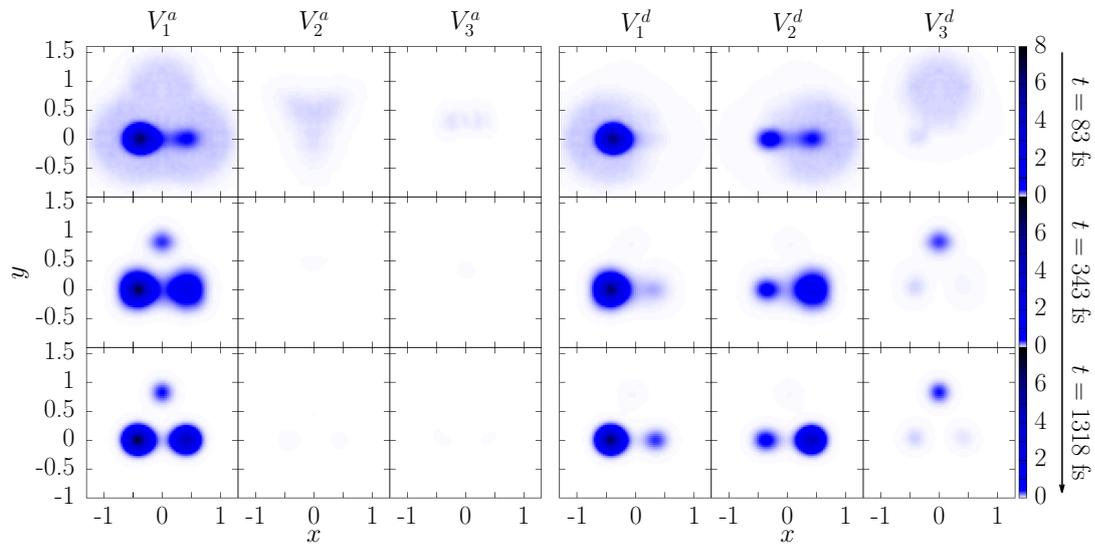


Abbildung 6.10: Adiabatische (links) und diabatische (rechts) Wellenpaketdynamik für das System  $2^+$ . Die gewählten Zeiten entsprechen dabei jeweils den Pulsmitten des Probe-Pulses in den TA-Spektren zu  $\tau = 65$ ,  $325$  sowie  $1300$  fs aus Abb. 6.6 (mittig).

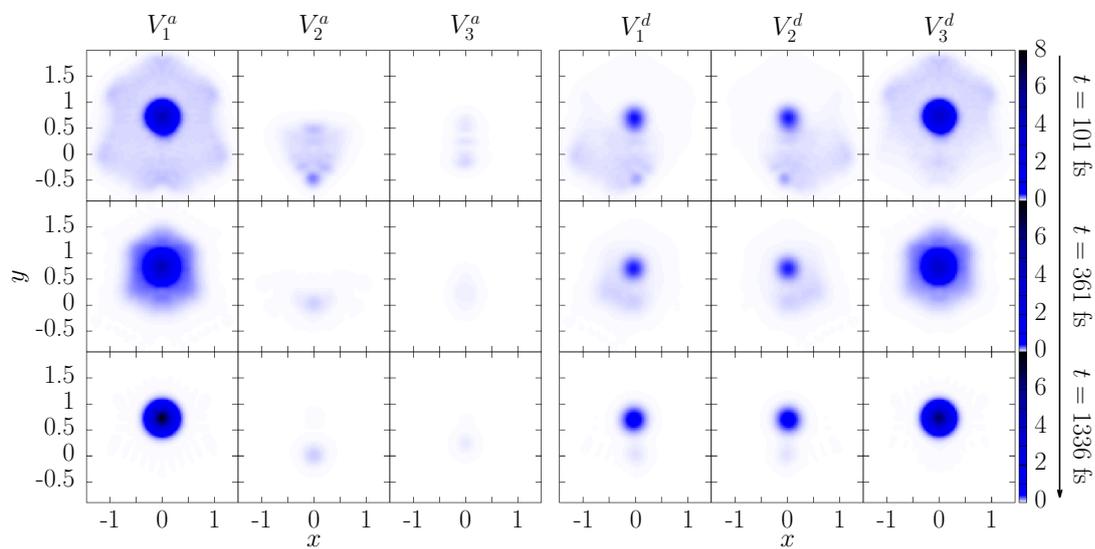


Abbildung 6.11: Adiabatische (links) und diabatische (rechts) Wellenpaketdynamik für das System  $3^+$ . Die gewählten Zeiten entsprechen dabei jeweils den Pulsmitten des Probe-Pulses in den TA-Spektren zu  $\tau = 65$ ,  $325$  sowie  $1300$  fs aus Abb. 6.6 (unten).

des Donor- ( $V_1^d$ ) und Akzeptorzustands ( $V_2^d$ ) zentriert sind. Jedoch ist zusätzlich zur Dichte im jeweiligen Potentialminimum ein kleinerer Teil in den Zuständen darüber zu finden. Das bedeutet, dass das diabatische Bild die Zerfalldynamik nicht zufriedenstellend wiedergibt. Außerdem wird hier in beiden Darstellungen noch einmal deutlich, dass der Austausch zwischen beiden Redoxzentren nur sehr langsam stattfindet, da zwischen  $t = 343$  fs und 1318 fs keine merkbare Änderung zu sehen ist. Der Blick ins adiabatische Bild zeigt, dass sich ab  $t = 343$  fs das gesamte Wellenpaket wieder im Grundzustand befindet und dort der Form der Grundzustandseigenfunktion ähnelt. Die Wellenpaketdynamik des Systems  $2^+$  (Abb. 6.10) zeigt im diabatischen Bild, dass durch die Interaktion mit dem Laser sowohl im Akzeptor- als auch im Brückenzustand Dichte erzeugt wird, die sich mit voranschreitender Dissipation immer weiter in den Minima der Donor- und Akzeptorpotentialflächen lokalisiert. Der Ladungstransfer findet also sowohl in  $x$ -Richtung als auch in  $y$ -Richtung statt. Zusätzlich befindet sich auch zu späten Zeiten ein kleiner Teil der Population in der Brücke bei  $x = 0$ . Durch den Vergleich mit der adiabatischen Darstellung wird klar, dass es sich hierbei um das lokale Minimum im Grundzustand handelt. Die generelle Zerfalldynamik kann hier ebenfalls besser im adiabatischen Bild beschrieben werden. Nach anfänglicher Besetzung beider angeregten Zustände bei  $t = 83$  fs zerfallen diese wieder schnell in den Grundzustand. Dort nähert sich die Form der Wahrscheinlichkeitsdichte zu späteren Zeiten immer weiter der Grundzustandseigenfunktion an. In Abb. 6.11 ist die Wellenpaketdynamik des Systems  $3^+$  abgebildet. Hier bietet die diabatische Darstellung weder einen intuitiven Einblick in den Ladungstransfer noch in Dissipationsprozesse, weshalb sich auf das adiabatische Bild konzentriert wird. Nach der Wechselwirkung mit dem Pump-Puls ergibt sich zunächst durch Relaxations- und Emissionsprozesse eine breite Verteilung um das Minimum im Grundzustand, die in  $y$ -Richtung leicht in den negativen Bereich verschoben ist. Die angeregten Zustände zeigen ebenfalls eine in  $y$ -Richtung verschobene Besetzung. Zu späteren Zeiten entspricht die Dichte wieder nahezu der Grundzustandseigenfunktion, es verbleibt jedoch noch ein geringer Anteil in beiden angeregten Zuständen.

Zuletzt wird die Dissipation anhand der Besetzung  $\mathcal{C}_\alpha(E_\alpha, t)$  der Eigenzustände ausgewertet (siehe Gleichung (5.39)). Letztere ist für alle drei Systeme in Abb. 6.12 dargestellt. Die Auftragung wird jeweils bei  $\mathcal{C}_\alpha(E_\alpha, t) = 0.04$  abgeschnitten, um eine bessere Sichtbarkeit geringer besetzter Zustände zu ermöglichen. Für das System  $1^+$  zeigt sich eine breite, recht gleichmäßige Anregung der Zustände zwischen 0.4 und 1.2 eV,

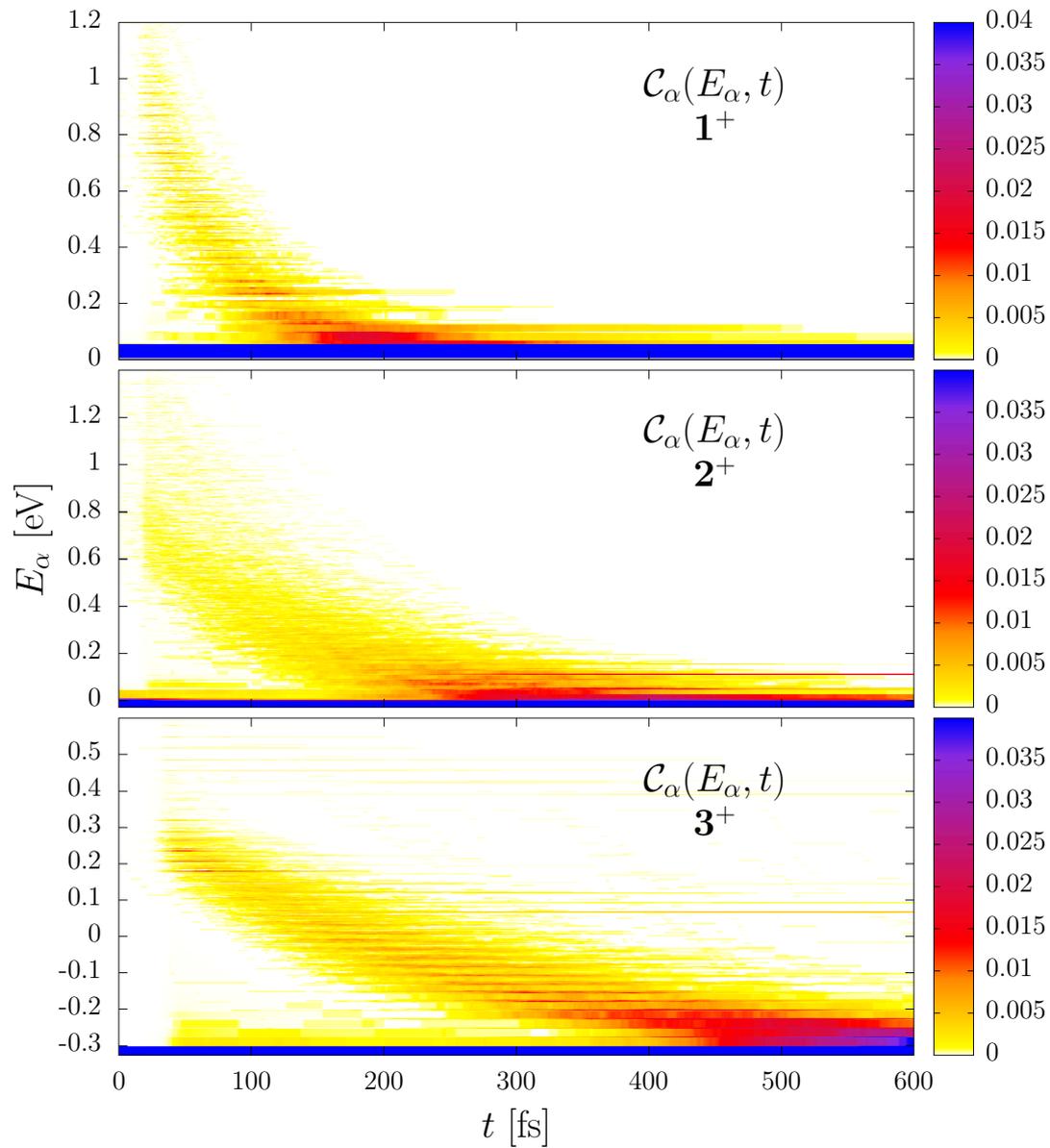


Abbildung 6.12: Zeitlicher Verlauf der Besetzung der Eigenzustände der untersuchten Systeme. Zur besseren Übersichtlichkeit wird die Farbskala jeweils bei 0.04 abgeschnitten, da höhere Werte nur im Grundzustand auftreten und somit für die Zerfalldynamik uninteressant sind.

aber auch bei niedrigeren Energien ist eine signifikante Besetzung der entsprechenden Zustände zu erkennen, was vermutlich sowohl auf die starke Dissipation als auch auf Emissionsprozesse während der Pulsinteraktion zurückzuführen ist. Nach 600 fs ist der Zerfall der angeregten Zustände nahezu vollständig und es sind keine langlebigen Fallenzustände erkennbar. Eine ähnlich breite Population ist zwischen 0.4 und 1.3 eV nach Anregung im System  $2^+$  vorzufinden. Zusätzlich werden Zustände zwischen 0.0 und 0.1 eV besetzt. Wie in System  $1^+$  ist nach 600 fs ein Großteil wieder zurück in den Grundzustand relaxiert, ein Zustand bei 0.11 eV weist jedoch eine hohe Langlebigkeit auf. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Population, die auch zu späten Zeiten im Brückenzustand bzw. im lokalen Minimum des adiabatischen Grundzustands verbleibt, da der Vergleich mit Abb. 6.7 zeigt, dass die energetische Lage übereinstimmt. In System  $3^+$  wird eine eher konzentrierte Population zwischen 0.15 und 0.35 eV erzeugt, aber es werden auch vereinzelt Zustände bis 0.6 eV sowie zwischen  $-0.3$  und  $-0.2$  eV besetzt. Nach 600 fs befindet sich noch ein signifikanter Anteil bei Energien zwischen  $-0.3$  und  $-0.1$  eV. Zusätzlich verbleibt noch eine geringe Besetzung in Zuständen um 0.45 eV und es ist ein deutlicher Fallenzustand bei 0.07 eV zu erkennen. Vergleicht man Letzteren mit den Querschnitten in  $y$ -Richtung aus Abb. 6.4, kann dieser dem vibronischen Grundzustand des ersten angeregten adiabatischen Zustands zugeordnet werden.

## 6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dissipationsdynamik dreier MV-Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung des Ladungstrfers untersucht. Dies geschah, nachdem die Stärke der System-Bad-Kopplung anhand des Vergleichs von berechneten mit gemessenen linearen Absorptionsspektren bestimmt und anschließend Voraussagen über TA-Spektren getroffen wurden. Diese gaben erste Einblicke in die Verteilung des Wellenpakets im adiabatischen Grund- und ersten angeregten Zustand. Außerdem ließ sich der Verlauf der Relaxation hier gut nachvollziehen. Da es sich jedoch um symmetrische Systeme handelte, gaben die Spektren aber keinen Aufschluss über den Transfer der Ladung in  $x$ -Richtung und man war auf eine theoretische Betrachtung der zeitabhängigen Prozesse angewiesen, was wiederum die Interpretation der Spektren vereinfachte. Insgesamt zeigte sich, dass die Brücke in allen drei Systemen unterschiedlich stark am Ladungstransfer beteiligt war und dabei auch die Vibrati-

onsmoden jeweils unterschiedliche Bedeutungen hatten. So nahm die Brücke im System  $1^+$  eine vernachlässigbare Rolle ein und der Transfer fand fast ausschließlich in  $x$ -Richtung statt. Im System  $2^+$  verlief dieser entlang beider Vibrationsmoden und auch die Brücke zeigte eine geringe, aber signifikante Beteiligung. Für beide Modelle war sowohl die Betrachtung im diabatischen als auch im adiabatischen Bild von Bedeutung, da Ersteres den Ladungstransfer, Letzteres jedoch die Zerfallsdynamik am besten repräsentierte. Im Gegensatz dazu gab im System  $3^+$  die adiabatische Darstellung die beste Auskunft über beide Prozesse und das diabatische Bild lieferte keine weiteren Erkenntnisse. Hier war die Brücke als energetisch niedrigster Zustand sehr stark an der gesamten Dynamik beteiligt und der Transfer der Ladung fand hauptsächlich entlang der  $y$ -Richtung statt.



# 7 Untersuchung von Exziton-Exziton-Annihilierung

Ziel dieses Kapitels ist, den Annihilierungsprozess von Exzitionen mithilfe von TA-Spektroskopie zu untersuchen. Als Grundlage dafür dient ein bereits von Süß *et al.* verwendetes elektronisches Modellsystem, dessen Modellparameter hier vollständig übernommen werden [79, 80]. Erneut kommt der QJ-Algorithmus zur Simulation der System-Bad-Interaktion zum Einsatz und es wird ein besonderer Fokus auf den Polarisationsbeitrag dritter Ordnung in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung gelegt, der bisher lediglich zur Extraktion der Polarisation in  $\vec{k}_2$ -Richtung diente und anschließend verworfen wurde.

## 7.1 Modellsystem und Theorie

Ansatzpunkt des Modellsystems sind zwei identische Monomereinheiten  $M_m$  ( $m = 1, 2$ ), die aus den elektronischen Eigenzuständen  $|g, m\rangle$ ,  $|e, m\rangle$  und  $|f, m\rangle$  mit den Eigenenergien  $E_{g,m}$ ,  $E_{e,m}$  sowie  $E_{f,m}$  bestehen. Aus diesen Einheiten lassen sich dann die entsprechenden Produktzustände und Eigenenergien des ungekoppelten Homodimers bilden:

$$|gg\rangle = |g, 1\rangle|g, 2\rangle, \quad E_{gg} = E_{g,1} + E_{g,2} \quad (7.1)$$

$$|ge\rangle = |g, 1\rangle|e, 2\rangle, \quad E_{ge} = E_{g,1} + E_{e,2} \quad (7.2)$$

$$|eg\rangle = |e, 1\rangle|g, 2\rangle, \quad E_{eg} = E_{e,1} + E_{g,2} \quad (7.3)$$

$$|gf\rangle = |g, 1\rangle|f, 2\rangle, \quad E_{gf} = E_{g,1} + E_{f,2} \quad (7.4)$$

$$|ee\rangle = |e, 1\rangle|e, 2\rangle, \quad E_{ee} = E_{e,1} + E_{e,2} \quad (7.5)$$

$$|fg\rangle = |f, 1\rangle|g, 2\rangle, \quad E_{fg} = E_{f,1} + E_{g,2}. \quad (7.6)$$

Darüber hinaus wären auch die Dimer-Zustände  $|ef\rangle$ ,  $|fe\rangle$  und  $|ff\rangle$  möglich, sind aber nicht im Modell enthalten, da sie aufgrund der Beschaffenheit des Systems erst ab der fünften Ordnung Störungstheorie zur Polarisation beitragen und hier nur Si-

Tabelle 7.1: Verwendete Parameter des elektronischen Dimermodells [80].

$E_{g,m}$ [eV]	$E_{e,m}$ [eV]	$E_{f,m}$ [eV]	$J_1$ [eV]	$J_2$ [eV]	$\mu$ [D]
0.0	1.0	2.0	0.2	0.1	1.0

gnale bis zur dritten Ordnung untersucht werden. Da die Zustände dieser Basis jeweils an den Monomereinheiten lokalisiert sind, wird sie fortan als lokale Basis bezeichnet. Alle verwendeten Modellparameter sind Referenz [80] entnommen und in Tabelle 7.1 gezeigt. Durch die Wahl der Eigenenergien sind die Zustände  $|ge\rangle$  und  $|eg\rangle$ , bzw.  $|gf\rangle$ ,  $|ee\rangle$  und  $|fg\rangle$  jeweils entartet. Das Dimermodell ist inklusive aller möglichen Wechselwirkungen zwischen den Zuständen, die im Folgenden erläutert werden, in Abb. 7.1 schematisch dargestellt. Entartete Zustände sind durch die elektronische Kopplung  $J_1$  bzw.  $J_2$  miteinander verbunden und der Operator des Übergangsdipolmoments  $\hat{\mu}$  wird so aufgebaut, dass nur Übergänge innerhalb eines Monomers zu benachbarten Energieniveaus möglich sind. Es wird sich dabei auf eine Konfiguration beschränkt, in der alle Übergangsdipolmomente der Monomere parallel zueinander und senkrecht zu demjenigen Vektor stehen, der die Schwerpunkte beider Monomereinheiten verbindet. Dies entspricht im Kontext der positiven Kopplung  $J_1$  einem H-Aggregat [79]. Weiterhin wird näherungsweise angenommen, dass innerhalb eines Monomers alle Übergänge die gleiche Stärke besitzen. Der Hamiltonoperator des Dimers in lokaler Basis nimmt dann die Form

$$\underline{\underline{\hat{H}}} = \underbrace{\begin{pmatrix} E_{gg} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{ge} & J_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_1 & E_{eg} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{gf} & J_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_2 & E_{ee} & J_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & J_2 & E_{fg} \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{\hat{H}}}_0} - \mathcal{E}(t) \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \mu & \mu & 0 & 0 & 0 \\ \mu & 0 & 0 & \mu & \mu & 0 \\ \mu & 0 & 0 & 0 & \mu & \mu \\ 0 & \mu & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{\hat{\mu}}}} \quad (7.7)$$

an. Hierbei bezeichnet  $\mathcal{E}(t)$  das elektrische Feld. Wie in Abb. 7.1 ersichtlich, sollen Dissipationsprozesse mit der Rate  $k_M$  nur zwischen den angeregten Zuständen  $|f, m\rangle$  und  $|e, m\rangle$  möglich sein, da der Zerfall in den Grundzustand nach der Kasha-Regel auf einer wesentlich längeren Zeitskala als alle hier untersuchten Prozesse stattfindet und daher vernachlässigt wird [81].

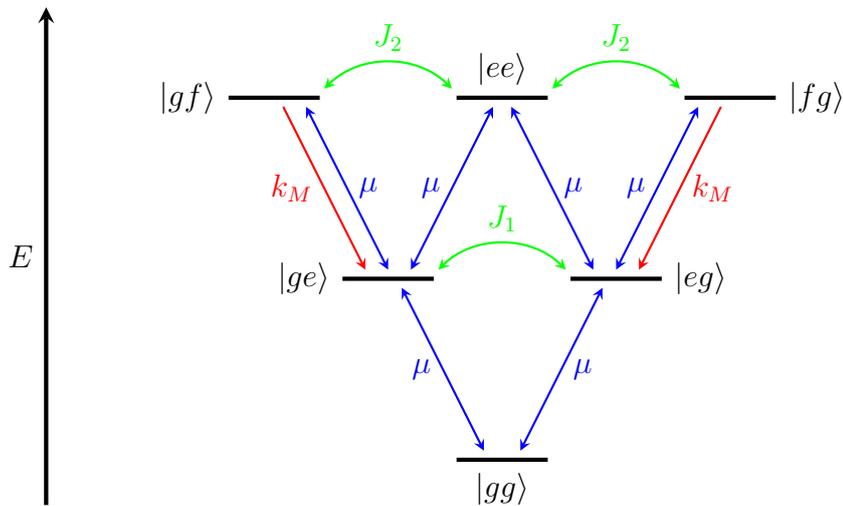


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Dimerzustände in lokaler Basis. Zusätzlich sind die Kopplungen (grün), mögliche Feldwechselwirkungen (blau) und Zerfallsprozesse (rot) angegeben.

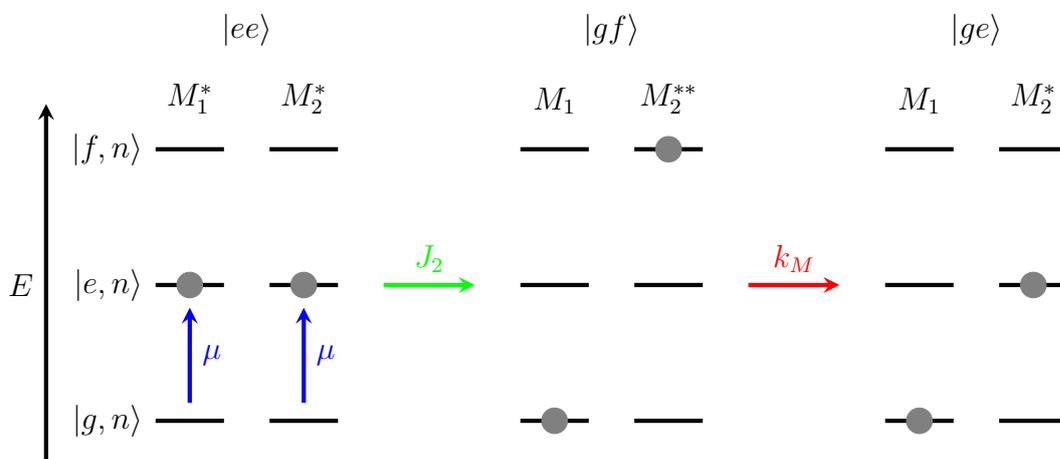


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der EEA. Im ersten Schritt wird ein Exziton pro Monomereinheit erzeugt. Anschließend kehrt ein Exziton in den Grundzustand zurück, indem es seine Anregungsenergie an das andere abgibt. Letzteres relaxiert im letzten Schritt wieder zurück in den ersten angeregten Zustand.

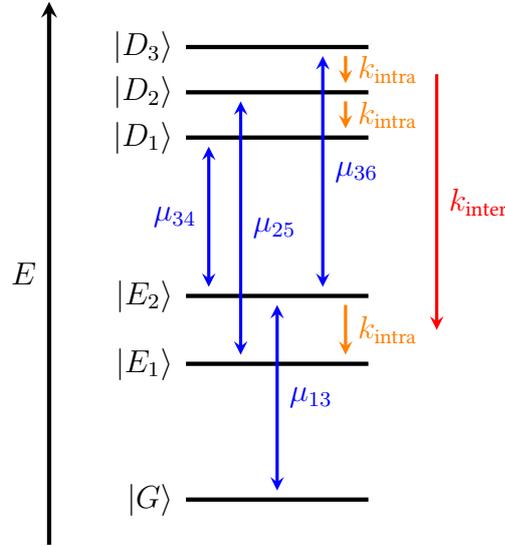


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Dimerzustände in der Eigenfunktionsbasis. Mögliche Feldwechselwirkungen innerhalb des H-Aggregates sind in blau, Zerfallsprozesse in orange bzw. rot angegeben.

Tabelle 7.2: Eigenenergien der Systemeigenzustände

$E_G$ [eV]	$E_{E_1}$ [eV]	$E_{E_2}$ [eV]	$E_{D_1}$ [eV]	$E_{D_2}$ [eV]	$E_{D_3}$ [eV]
0.00	0.80	1.20	1.86	2.00	2.14

Der schematische Ablauf einer Exziton-Exziton-Annihilierung (EEA) ist in Abb. 7.2 dargestellt. Im ersten Schritt erzeugt ein elektrisches Feld Exzitonen in beiden Monomereinheiten, was dem Zustand  $|ee\rangle$  entspricht. Durch die Kopplung  $J_2$  kann nun ein Übergang zum Zustand  $|gf\rangle$  stattfinden. Ein Exziton überträgt also seine Anregungsenergie vollständig an das andere und zerfällt dabei wieder in den Grundzustand. Das zweite Exziton befindet sich danach im zweiten angeregten Zustand, worauf es wieder in den ersten angeregten Zustand relaxieren kann. Vergleicht man den Anfangs- mit dem Endzustand, wurde effektiv ein Exziton annihiliert.

Der Wechsel von der lokalen in die Eigenfunktionsbasis gelingt durch die Diagonalisierung

$$\hat{\underline{H}}_0^{\text{EF}} = \underline{V}^T \hat{\underline{H}}_0 \underline{V}. \quad (7.8)$$

Der Operator  $\hat{\underline{H}}_0^{\text{EF}}$  enthält die Eigenenergien der Systemeigenzustände, die in Tabelle 7.2 gegeben sind. Die Systemeigenzustände lassen sich in die Bänder  $|G\rangle$ ,  $|E_b\rangle$  und

$|D_b\rangle$  einteilen und ergeben sich durch Linearkombinationen der Eigenzustände in lokaler Basis, deren Koeffizienten der diagonalisierenden Matrix

$$\underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e_{11} & e_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e_{21} & e_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ 0 & 0 & 0 & d_{21} & 0 & d_{23} \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

zu entnehmen sind:

$$|G\rangle = |gg\rangle \quad (7.10)$$

$$|E_1\rangle = e_{11}|ge\rangle + e_{12}|eg\rangle \quad (7.11)$$

$$|E_2\rangle = e_{21}|ge\rangle + e_{22}|eg\rangle \quad (7.12)$$

$$|D_1\rangle = d_{11}|gf\rangle + d_{12}|ee\rangle + d_{13}|fg\rangle \quad (7.13)$$

$$|D_2\rangle = d_{21}|gf\rangle + d_{23}|fg\rangle \quad (7.14)$$

$$|D_3\rangle = d_{31}|gf\rangle + d_{32}|ee\rangle + d_{33}|fg\rangle. \quad (7.15)$$

Anwendung der diagonalisierenden Matrizen auf  $\underline{\underline{\hat{\mu}}}$  gemäß

$$\underline{\underline{V}}^T \underline{\underline{\hat{\mu}}} \underline{\underline{V}} = \underline{\underline{\hat{\mu}}}^{\text{EF}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mu_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_{25} & 0 \\ \mu_{31} & 0 & 0 & \mu_{34} & 0 & \mu_{36} \\ 0 & 0 & \mu_{43} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{52} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{63} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.16)$$

liefert den Dipoloperator  $\underline{\underline{\hat{\mu}}}^{\text{EF}}$  in der Eigenzustandsbasis. Er beinhaltet Matrixeinträge, die nur zwischen  $|G\rangle \leftrightarrow |E_2\rangle$ ,  $|E_2\rangle \leftrightarrow |D_1\rangle$ ,  $|E_2\rangle \leftrightarrow |D_3\rangle$  sowie  $|E_1\rangle \leftrightarrow |D_2\rangle$  einen Populationstransfer durch ein elektrisches Feld erlauben. Die Zerfallsraten in der Eigenfunktionsbasis

$$k_{nm} = k_{nm}^{\text{inter}} + k_{nm}^{\text{intra}} \quad (7.17)$$

setzen sich aus den Zerfallsraten zwischen den Bändern  $k_{nm}^{\text{inter}}$  und innerhalb eines

Bandes  $k_{nm}^{\text{intra}}$  zusammen. Erstere werden nach

$$k_{nm}^{\text{inter}} = \left( |\langle n | fg \rangle|^2 |\langle eg | m \rangle|^2 + |\langle n | gf \rangle|^2 |\langle ge | m \rangle|^2 \right) k_M \quad (7.18)$$

durch die Anteile des Anfangszustands  $|n\rangle$  an  $|gf\rangle$  und  $|fg\rangle$  bzw. des Endzustands  $|m\rangle$  an  $|ge\rangle$  sowie  $|eg\rangle$ , bestimmt. Durch  $k_{nm}^{\text{intra}}$  werden zusätzlich die Übergänge  $|D_3\rangle \rightarrow |D_2\rangle$ ,  $|D_2\rangle \rightarrow |D_1\rangle$  und  $|E_2\rangle \rightarrow |E_1\rangle$  möglich, deren Zerfallsraten jeweils auf den selben Wert mit dem Parameter  $k_{\text{intra}}$  festgelegt werden. Das Dimermodell in der Eigenfunktionsbasis ist in Abb. 7.3 mitsamt aller möglichen Wechselwirkungen schematisch dargestellt. Die Propagation des Wellenpakets

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (7.19)$$

findet wie in den vorherigen Kapiteln über den QJ-Algorithmus mithilfe des bekannten statistischen Propagators  $\hat{U}_l(t, dt)$  statt (siehe Gleichung (3.80)). Erneut wird zur Erstellung des Wechselwirkungspropagators  $\hat{\underline{U}}_W(t, dt)$  der Dipoloperator diagonalisiert (siehe Gleichungen (5.25) und (5.26)):

$$\hat{\underline{\mu}}_W = \underline{W}^T \hat{\underline{\mu}}^{\text{EF}} \underline{W}. \quad (7.20)$$

Der modifizierte kohärente Propagator (siehe Gleichungen (5.27) bis (5.29)) hat in diesem System die Form

$$\tilde{\underline{U}}_C(t, dt) = \mathcal{N}(t) \underline{\hat{U}}'_C(t, dt) \underline{W} \hat{\underline{U}}_W(t, dt) \underline{W}^T \underline{\hat{U}}'_C(t, dt). \quad (7.21)$$

## 7.2 Spektren und Populationsdynamik

Die Berechnung der Spektren erfolgt mit der in Abschnitt 5.2 vorgestellten Methode. Da hier ein weitaus weniger komplexes Modellsystem als im vorangegangenen Kapitel verwendet wird, erweist sich die Aufteilung in die vier Richtungen  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$ ,  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$  und  $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$  als ausreichend. Eine mögliche Phasenkombination hierfür ist schon in Tabelle 5.2 gezeigt. Für die Berechnung der phasenabhängigen Polarisation

$\mathcal{P}(t, \tau, \Phi_p)$  aus Gleichung (5.32) wird die obere Dreiecksmatrix des Dipoloperators

$$\hat{\mu}_{\text{trig}}^{\text{EF}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mu_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_{34} & 0 & \mu_{36} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.22)$$

verwendet. Es gilt erneut  $T_2 > T_1$  und die Pulse überlappen sich zu keiner hier verwendeten Delayzeit. In Anhang B sind alle möglichen Polarisationsbeiträge bis zur dritten Ordnung unter den genannten Bedingungen gezeigt. Besonders interessant für die Untersuchung der EEA ist die Richtung  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ , da sie nur Beiträge enthält, die durch den Anihilierungsprozess zerfallen:

$$P_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}^{(3)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_1, -\vec{k}_2}^{(3)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_2}^{(1)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_1}^{(2)} \rangle \quad (7.23)$$

Im Ket des ersten Terms erzeugt der Pump-Puls durch Zweiphotonenanregung Populationen in den Zuständen  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$ . Diese können über EEA zerfallen, bis eine stimulierte Emission nach  $|E_2\rangle$  durch den Probe-Puls erfolgt. Dieser Prozess wird im Bra mit dem Grundzustand  $|G\rangle$  korreliert, der entsprechende Peak im Spektrum sollte also bei 1.20 eV zu sehen sein. Im zweiten Term populierte der Pump-Puls ebenfalls die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  im Ket, deren Zerfallsprozess mit dem Anteil im Zustand  $|E_2\rangle$  korreliert wird, der im Bra durch den Probe-Puls erzeugt wird. Da Letzterer ohne aktive Intradbandrelaxation nicht an der Dissipation beteiligt ist und so ausschließlich der Zustand im Ket zerfällt, lässt sich anhand dieses Beitrags ebenfalls der Prozess der EEA beobachten. Hierfür sind im Spektrum Peaks bei 0.66 und 0.94 eV zu erwarten. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Einschränkung einer nicht vorhandenen Relaxation innerhalb eines Bandes keine große Rolle spielt, da laut Referenz [80] diese den Effekt der EEA ohnehin überlagern würde. Die Prozesse beider Terme sind in Abb. 7.4 im Bezug auf EEA noch einmal schematisch dargestellt.

Die spektralen Signale dieser Emissionsrichtung berechnen sich gemäß

$$\sigma_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} w(t, \tau) P_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}^{(3)}(t, \tau) dt. \quad (7.24)$$

TA-Spektren werden auf die bekannte Weise (siehe Gleichungen (5.33) bis (5.36)) bestimmt. Die Fensterfunktion  $w(t, \tau)$  wird für beide Spektren so festgelegt, dass eine

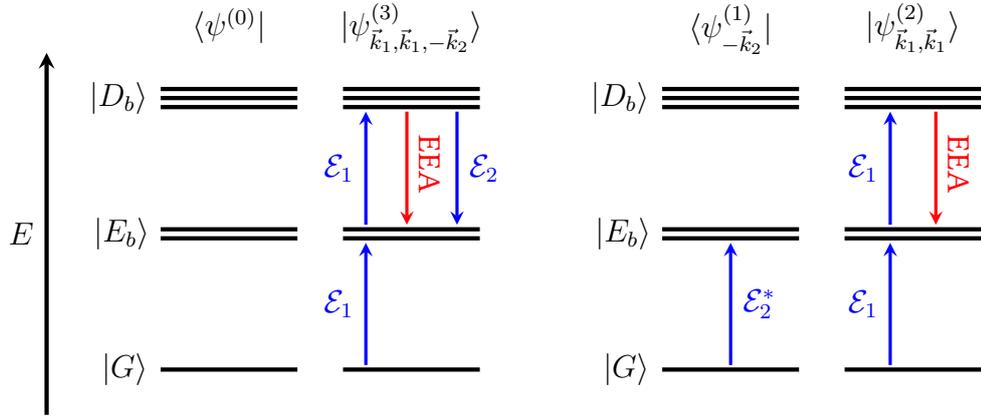


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Terme aus  $P_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}^{(3)}$ . Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld sind in blau, EEA-Prozesse in rot angegeben.

Tabelle 7.3: Verwendete Pulsparameter. Falls vorhanden, bezieht sich jeweils der erste Wert auf den Pump- und der zweite auf den Probe-Puls. Angegeben sind die Amplitude  $A_i$ , Zentralfrequenz  $\omega_i$ , spektrale Halbwertsbreite  $\omega_{1/2,i}$  und zeitliche Mitte des Pump-Pulses  $T_1$ .

$A_i$ [eV/D]	$\omega_i$ [eV]	$\omega_{1/2,i}$ [eV]	$T_1$ [fs]
0.100, 0.025	1.0, 1.0	0.6, 1.0	12

spektrale Linienbreite von 0.03 eV erreicht wird. Jede Propagation wird mit einem Zeitschritt von 0.08 fs und einer Zerfallsrate von  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  15000 mal wiederholt und die Parameter der verwendeten Pulse sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Um den Effekt der EEA zu untersuchen, werden im Folgenden verschiedene Konfigurationen mit und ohne Kopplung  $J_2$  bzw. mit und ohne Intrabandrelaxation  $k_{\text{intra}}$  verglichen, da Erstere die EEA erst ermöglicht und Letztere die Auswirkung der EEA überlagern kann. Für  $J_2 = 0$  werden alle anderen Parameter beibehalten und es gilt  $|fg\rangle = |D_1\rangle$ ,  $|ee\rangle = |D_2\rangle$  sowie  $|fg\rangle = |D_3\rangle$ . Das hat zur Folge, dass zusätzlich die Anregung  $|E_2\rangle \leftrightarrow |D_2\rangle$  stattfinden kann. Da jedoch keine Zerfälle aus  $|ee\rangle$  möglich sind, ist dieser Zustand nicht an der Dissipation beteiligt.

In Abb. 7.5 sind die Spektren in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung (fortan als Richtungsspektren bezeichnet) und TA-Spektren für ausgewählte Delayzeiten gezeigt. Unterstützend zur

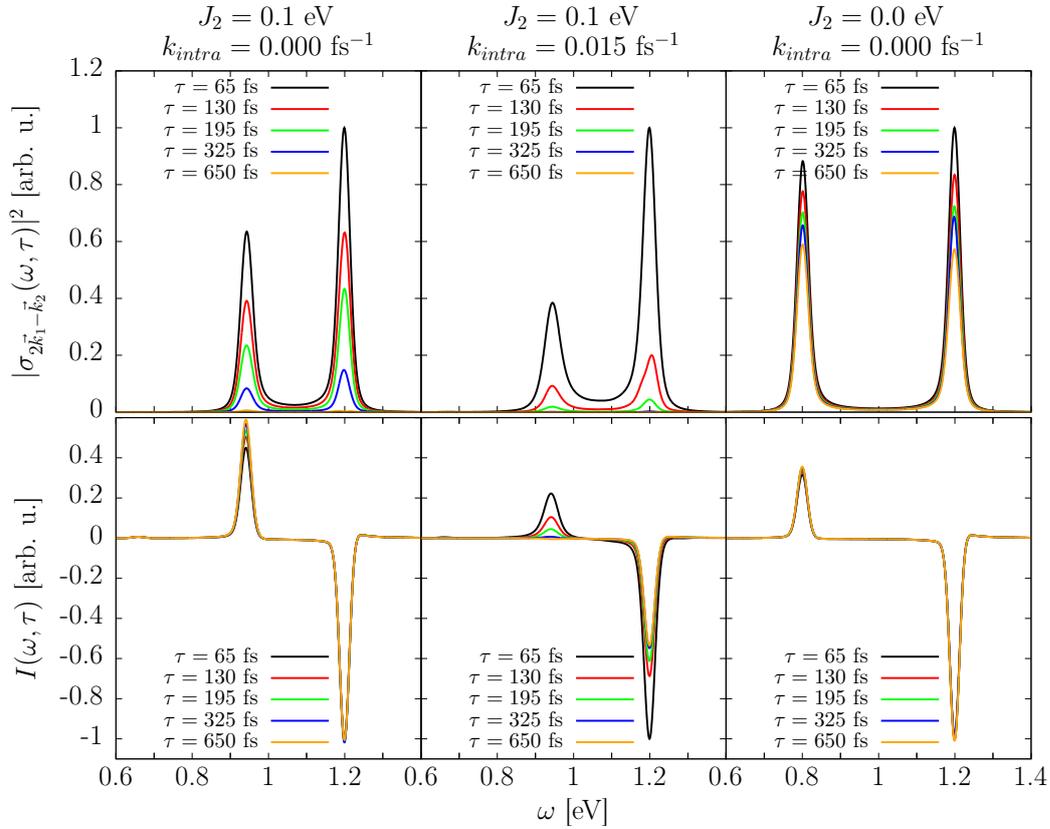


Abbildung 7.5: Vergleich der Spektren in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung (oben) mit TA-Spektren für verschiedene Delayzeiten und Werte von  $J_2$  und  $k_{\text{intra}}$ . Das globale Minimum bzw. Maximum der frühesten Delayzeiten ist jeweils auf  $\pm 1$ , die folgenden Zeiten im Verhältnis dazu, normiert.

Diskussion der Spektren werden auch die Verläufe der Zustandspopulationen

$$p_n(t) = \frac{1}{N_r} |c_{n,l}(t)|^2 \quad (7.25)$$

berechnet, die in Abb. 7.6 aufgezeichnet sind. Für  $J_2 = 0.1$  eV und  $k_{\text{intra}} = 0$  ist im Richtungsspektrum ein rascher Zerfall beider Peaks bei 0.94 und 1.20 eV zu beobachten. Es ist auch ein Beitrag bei 0.66 eV vorhanden, dieser besitzt jedoch eine vernachlässigbar geringe Intensität. Im entsprechenden TA-Spektrum ist ein GSB bei 1.20 eV zu erkennen, welcher der Anregung  $|G\rangle \rightarrow |E_2\rangle$  zuzuordnen ist und daher auch nicht an Intensität verliert. Die ESA bei 0.94 eV stimmt mit dem Übergang  $|E_2\rangle \rightarrow |D_3\rangle$  überein und gewinnt sogar an Intensität, da der Zustand  $|E_2\rangle$  im Verlauf der Dissipation an Population dazugewinnt. Das geht aus dem Vergleich mit der Po-

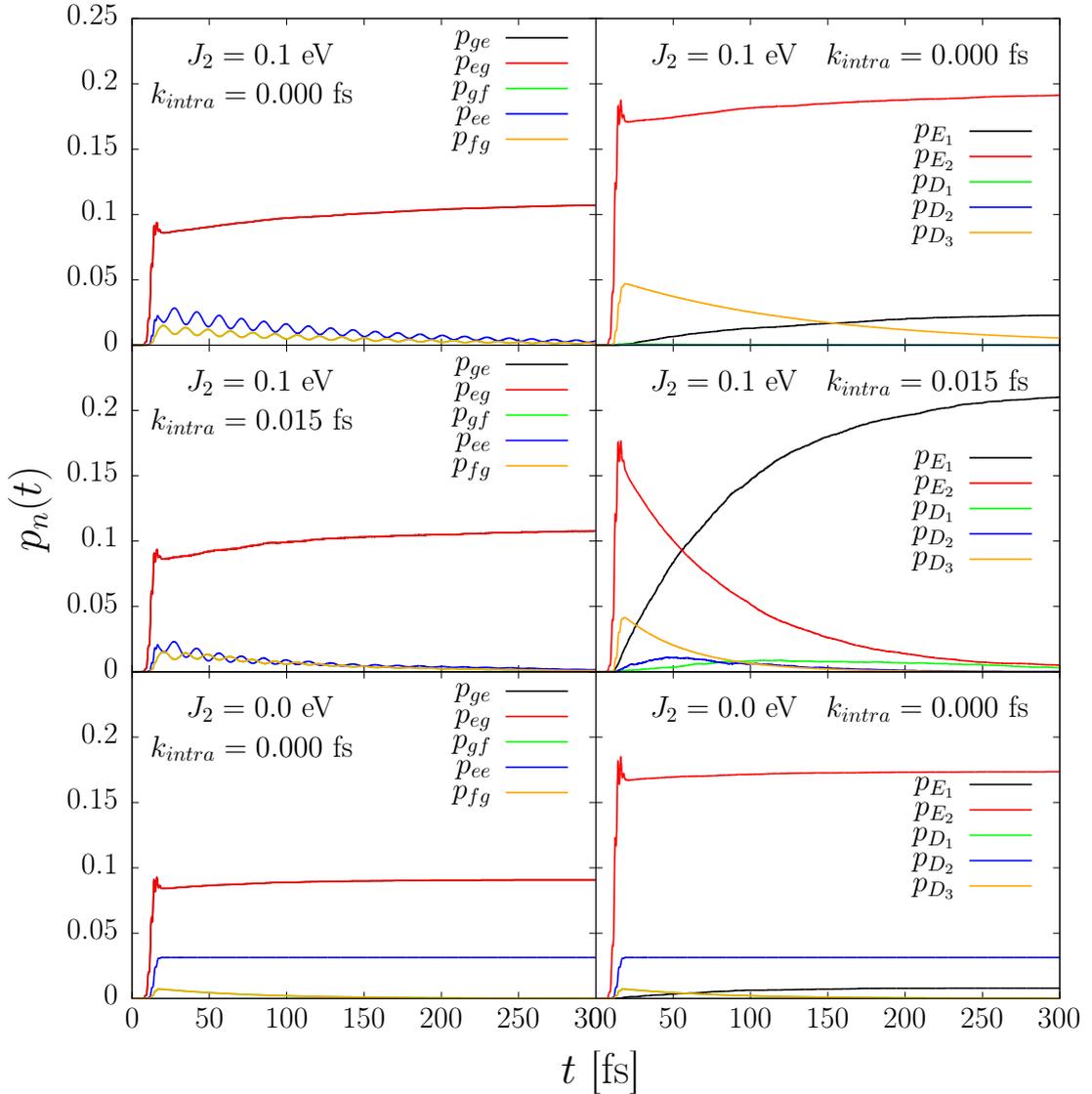


Abbildung 7.6: Vergleich der Populationsdynamik nach Anregung durch den Pump-Puls in lokaler (links) und Eigenfunktionsbasis (rechts) für verschiedene Werte von  $J_2$  und  $k_{\text{intra}}$ . Der Verlauf von  $p_{gg}(t)$  bzw.  $p_G(t)$  wird hier nicht gezeigt, da der Grundzustand nicht an der Relaxation beteiligt ist.

pulationsdynamik hervor. Durch den Pump-Puls werden die Zustände  $|E_2\rangle$  und  $|D_3\rangle$  zu beinahe 20 % bzw. 5 % populiert, wonach Letzterer gleichmäßig in  $|E_1\rangle$  und  $|E_2\rangle$  zerfällt, während die Besetzung von  $|D_1\rangle$  und  $|D_2\rangle$  vernachlässigbar bleibt. Im lokalen Bild werden die Zustände  $|ge\rangle$  und  $|eg\rangle$  zu gleichen Teilen besetzt und gewinnen mit voranschreitender Dissipation an Population. Sie liefern im Vergleich zur Eigenfunktionsbasis keine neuen Informationen und werden daher in der Diskussion nicht weiter erwähnt. In den doppelt angeregten Zuständen wird die Wirkung der Kopplung  $J_2$  durch Oszillationen im Dissipationsverlauf deutlich. Diese entsprechen mit einer Oszillationsperiode von 14.6 fs der Aufspaltung der zweifach angeregten Zustände von 0.28 eV. Für  $p_{ee}(t)$  zeigt sich dabei eine zu den anderen beiden Zuständen gegenphasige Schwingung, wobei  $p_{gf}(t) = p_{fg}(t)$  gilt.

Die Konfiguration  $J_2 = 0.1$  eV und  $k_{\text{intra}} = 0.015$  fs<sup>-1</sup> liefert Spektren, deren energetische Lage im Vergleich zum vorherigen Parametersatz unverändert bleibt, die sich im zeitlichen Verlauf jedoch teilweise stark davon unterscheiden. Der Zerfall beider Peaks im Richtungsspektrum ist bereits bei  $\tau = 325$  fs abgeschlossen und auch die Beiträge der TA-Spektren verlieren an Intensität. Die ESA bei 0.94 eV ist für  $\tau = 650$  fs vollständig verschwunden, da hier eine Relaxation von  $|E_2\rangle$  nach  $|E_1\rangle$  stattfinden kann. Der Zerfall der GSB bei 1.20 eV verlangsamt sich jedoch und ist ab  $\tau = 325$  fs kaum noch vorhanden. Eine Erklärung hierfür liefert erneut die Populationsdynamik. Durch die Anregung mit dem Pump-Puls wird eine zu  $k_{\text{intra}} = 0$  beinahe identische Besetzung erzeugt. Anschließend verliert  $|E_2\rangle$  jedoch schnell an Population und die Dissipation von  $|D_3\rangle$  ist vergleichsweise stark. Letzterer zerfällt zunächst teilweise in  $|D_2\rangle$  und dieser wiederum in  $|D_1\rangle$ . Nach etwa 300 fs befindet sich beinahe die gesamte Population angeregter Zustände in  $|E_1\rangle$ . Von dort aus ist eine ESA nach  $|D_2\rangle$  durch den Probe-Puls möglich, die bei 1.20 eV zu erwarten ist. Diese überlagert sich mit dem GSB im TA-Spektrum und führt so zu dessen scheinbaren Zerfall. In lokaler Basis zeigt sich erneut ein oszillierender Verlauf der zweifach angeregten Zustände, jedoch nimmt  $p_{ee}(t)$  im Vergleich zu  $k_{\text{intra}} = 0$  deutlich schneller ab und die Oszillationsamplituden sind verringert. Das bedeutet, der Kopplungsaustausch zwischen den Zuständen, und damit die EEA, wird von der Intra-bandrelaxation dominiert und spielt für den Dissipationsprozess eine geringere Rolle [80].

Zuletzt wird der Fall  $J_2 = 0$  und  $k_{\text{intra}} = 0$  diskutiert. In den Spektren verschiebt sich der energetisch niedrigere Beitrag bzw. die ESA auf 0.80 eV, da die drei Zustände  $|D_b\rangle$  entartet bei 2.0 eV vorliegen. Beide Peaks im Richtungsspektrum verlieren

mit der Zeit an Intensität. Dies geschieht jedoch verglichen mit den Spektren für  $J_2 = 0.1$  eV und  $k_{\text{intra}} = 0$  auf einer längeren Zeitskala. Außerdem verlangsamt sich die Zerfallsgeschwindigkeit und kommt zum Erliegen, wenn die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  vollständig depopuliert sind. Im TA-Spektrum ergibt sich keine signifikante Änderung der Intensität des GSB-Beitrags über die Zeit und auch in der ESA ist nur ein sehr schwacher Anstieg zu erkennen. Der Verlauf der Zustandspopulationen zeigt erneut eine Besetzung von annähernd  $p_{E_2}(t) = 0.2$ , die jedoch zu späteren Zeiten nur wenig zunimmt. Die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  werden nur schwach und zu gleichen Teilen populiert. Anschließend zeigen sie eine rasche Dissipation in die Zustände  $|E_1\rangle$  und  $|E_2\rangle$ . Die Besetzung von  $|D_2\rangle$  bleibt hingegen nach der Anregung durch den Pump-Puls konstant bei ca. 3 %, da hieraus keine Relaxation möglich ist. Durch die fehlende Kopplung  $J_2$  liefert die lokale Basis ein identisches Bild für die doppelt angeregten Zustände. Aus dem Vergleich mit der Konfiguration  $J_2 = 0.1$  eV und  $k_{\text{intra}} = 0$  geht der Effekt der EEA deutlich hervor, da ohne Intrabandrelaxation das Signal in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung nur durch Annihilierungsprozesse schneller als die Relaxation in den Grundzustand zerfallen kann. Darüber hinaus lässt sich der Effekt der Intrabandrelaxation gut an den TA-Spektren, insbesondere der ESA, erkennen, da diese sonst ebenfalls auf einer längeren Zeitskala zerfallen würden.

Um die Dissipationsverläufe der verschiedenen Parametersätze im Bezug auf die EEA noch einmal zu verdeutlichen, werden außerdem die Signale

$$\mathcal{S}_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |w(t, \tau) P_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}^{(3)}(t, \tau)|^2 dt \quad (7.26)$$

und

$$\mathcal{S}_{\text{ESA}}(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{für } I(\omega, \tau) < 0 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega, \tau) d\omega & \text{für } I(\omega, \tau) > 0 \end{cases} \quad (7.27)$$

berechnet. Der Ausdruck aus Gleichung (7.26) beschreibt das von den Delayzeiten abhängige Integral über die Richtungspolarisation  $P_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}^{(3)}(t, \tau)$ . Die Fensterfunktion  $w(t, \tau)$  ist identisch mit derjenigen, die auch in Gleichung (7.24) verwendet wird und dient dazu, das Signal zur Zeit des Probe-Pulses zu isolieren, indem das Signal des Dissipationsverlaufes davor jeweils gedämpft wird. Außerdem wird so eine bessere Vergleichbarkeit mit den Spektren aus Abb. 7.5 gewährleistet. In Gleichung (7.27) wird das Integral über die TA-Spektren für ausschließlich positive Intensitäten gebildet. Somit fließt nur die zeitliche Entwicklung der ESA in das Signal ein, da diese

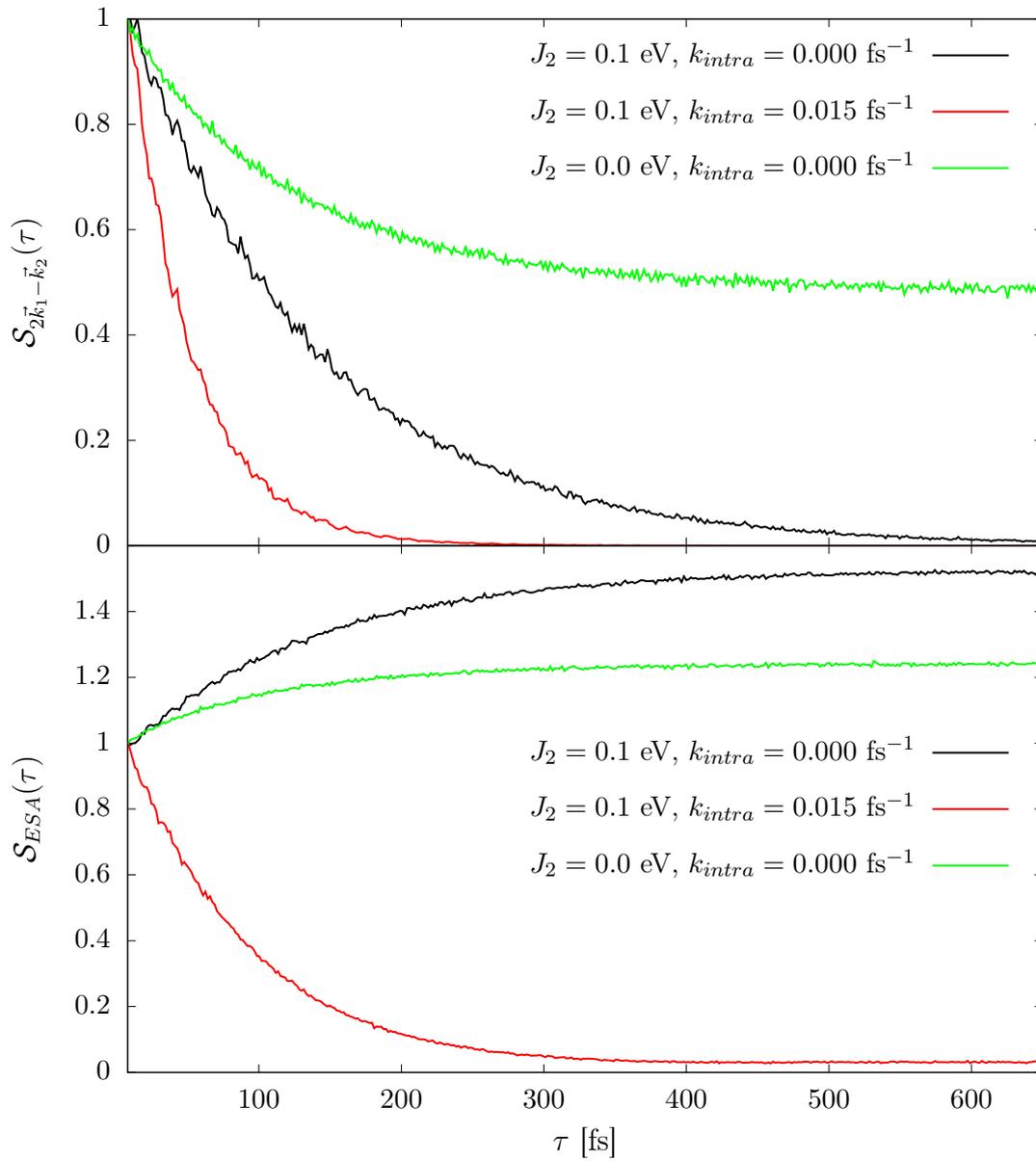


Abbildung 7.7: Vergleich der Verläufe der integrierten Signale  $S_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}(\tau)$  und  $S_{ESA}(\tau)$  für verschiedene Werte von  $J_2$  und  $k_{intra}$  in Abhängigkeit von der Delayzeit. Alle Verlaufskurven sind zur besseren Vergleichbarkeit zur selben Delayzeit auf 1 normiert.

die Zerfallsdynamik des Systems am besten beschreibt. Eine zusätzliche Berücksichtigung des GSB würde die Aussagekraft des integrierten Signals nur verringern, da sich beide Beiträge im Integral aufgrund unterschiedlicher Vorzeichen teilweise gegenseitig aufheben würden. Die Verläufe beider Signale sind in Abb. 7.7 mit einer Schrittweite von  $d\tau = 1.63$  fs dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung nur die Signale mit aktiver Intradbandrelaxation, bzw. aktiver Kopplung zu späteren Delayzeiten gegen null gehen. Vergleicht man diese miteinander, zeigt sich, dass die Intradbandrelaxation den Effekt der EEA überlagert, da hier die Dissipation deutlich schneller verläuft. Das Signal für  $J_2 = 0$  (und damit ohne die Möglichkeit einer EEA) erreicht ab etwa 500 fs ein Plateau und verliert nicht weiter an Intensität. Eine weitere Abnahme würde also nur auf derjenigen Zeitskala stattfinden, in der ein Monomer in den Grundzustand zurückkehrt. Wie bereits erwähnt, ist dieser Vorgang nicht im Modell enthalten, da er deutlich langsamer als alle hier untersuchten Prozesse abläuft. Anhand von  $\mathcal{S}_{\text{ESA}}(\tau)$  lässt sich die Auswirkung einer Intradbandrelaxation qualitativ und damit wesentlich deutlicher von der reinen EEA abgrenzen. Ist Erstere nicht aktiv, steigt das Signal an, da die Population im  $|E_2\rangle$ -Zustand durch den Zerfall höher angeregter Zustände nur weiter zunehmen kann. Nimmt das Signal hingegen ab, lässt dies auf eine Intradbandrelaxation schließen, da ein Zerfall von  $|E_2\rangle$  nach  $|E_1\rangle$  möglich ist und die ESA folglich schwächer wird. Insgesamt wird hier noch einmal deutlich, dass sich für die drei Parametersätze die Dissipationsgeschwindigkeiten stark unterscheiden und dass durch den Vergleich der ESA-Signale eine Abgrenzung zwischen den Effekten der Intradbandrelaxation und der EEA möglich ist. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Spektren aus Abb. 7.5.

### 7.3 Zusammenfassung

Anhand des Vergleichs der verschiedenen Parametersätze bezüglich elektronischer Kopplung und Intradbandrelaxation innerhalb des verwendeten Modellsystems eines Homodimers wurde deutlich, dass sich der Effekt der EEA gut mit Hilfe der Spektren in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung beobachten ließ. Darüber hinaus erleichterte der zusätzliche Abgleich mit den TA-Spektren die Interpretation der Berechnungen. Es zeigte sich, dass ohne Kopplung der zweifach angeregten Zustände die Relaxation des Richtungsspektrums deutlich langsamer verlief, da so keine EEA möglich war. Einer schnelleren

Abnahme der Signalintensität lag entweder die EEA oder eine effektive Intra-bandrelaxation zugrunde. Diese Effekte ließen sich am besten unter Zuhilfenahme der TA-Spektren, insbesondere anhand der ESA, unterscheiden. Zerfiel diese mit der Zeit, konnte auf eine Intra-bandrelaxation geschlossen werden. War Letztere jedoch nicht aktiv, nahm die Intensität der ESA hingegen zu.



## 8 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich mit der spektroskopischen Untersuchung des Ladungstransfers in gemischtvalenten Verbindungen und der Exziton-Exziton-Annihilierung in Homodimeren anhand transienter Absorptionsspektroskopie innerhalb eines nichtstörungstheoretischen Berechnungsansatzes. Es wurden verschiedene vibronische Modellsysteme unterschiedlicher Dimensionalität und ein elektronisches Modell verwendet. Außerdem lag der Fokus auf der Simulation einer System-Bad-Wechselwirkung mithilfe des Quantum-Jump-Algorithmus und der Extraktion verschiedener Emissionsrichtungen bis zur dritten Ordnung Störungstheorie aus der Gesamtpolarisation.

Zunächst wurde sich im ersten Teil dieser Arbeit auf den Ladungstransfer innerhalb einer MV-Verbindung in den Lösungsmitteln Acetonitril und Dichlormethan entlang einer einzelnen symmetriebrechenden Mode konzentriert, während der Einfluss der Brückeneinheit vernachlässigt wurde. In den verwendeten Modellsystemen wurden elektronische Zustände durch eindimensionale harmonische Oszillatoren dargestellt. Die Parametrisierung wurde aus vorangegangenen Untersuchungen übernommen, welche einen vereinfachten Ansatz zur Beschreibung dissipativer Prozesse benutzten, der die System-Bad-Wechselwirkung nicht explizit behandelte.

Als Motivation der Berechnungen dienten experimentell bestimmte TA-Spektren, die nach empirischer Anpassung der System-Bad-Kopplungsstärke im Rahmen des einfachen Modells gut reproduziert werden konnten. Aus der darauf folgenden Diskussion der Populations- und Wellenpaketdynamik ging hervor, dass in beiden Systemen die Prozesse der Vibrationskühlung innerhalb des elektronischen Grundzustands und der Relaxation aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand auf einer ähnlichen Zeitskala verliefen. Weiterhin wurde klar, dass die adiabatische Darstellung vorteilhaft für die Betrachtung der Dissipation angeregter Zustände war, sich der Ladungstransfer jedoch besser anhand des diabatischen Bildes nachvollziehen ließ. Abschließend konnte mithilfe der zeitabhängigen Besetzung der Eigenzustände die generelle Dissipationsgeschwindigkeit und das Auftreten etwaiger langlebiger Fallenzustände charakterisiert werden.

Im zweiten Teil wurde der Ladungstransfer mehrerer MV-Verbindungen unter Beteiligung der Brücke untersucht. Dazu war zusätzlich zur symmetriebrechenden Mode eine zweite, symmetrische Mode notwendig, entlang derer der Transfer verlaufen konnte. Daher wurden zweidimensionale harmonische Potentiale zur Beschreibung der elektronischen Zustände verwendet. Experimentelle Daten beschränkten sich diesmal auf lineare Absorptionsspektren, die schon zuvor mit Hilfe der verwendeten Modellsysteme berechnet worden waren. Im Unterschied dazu wurde hier die spektrale Linienbreite der Messungen nicht durch künstliche Fensterfunktionen, sondern durch die Kopplung des Systems an das Bad reproduziert, um auf diese Weise sinnvolle Werte für die Stärke der System-Bad-Kopplung zu erhalten. Darauf aufbauend wurden Voraussagen für TA-Spektren getroffen, die allerdings aufgrund der Entartung der Redoxzustände keinen guten Einblick in den Verlauf des Ladungstransfers boten. Dieser wurde anschließend anhand der Wellenpaketdynamik erörtert. Dabei stellte sich heraus, dass je stärker der Beitrag des Brückenzustands zur Dynamik war, desto wichtiger wurde auch die Beteiligung der symmetrischen Mode. So zeigte sich in den Systemen mit der Brücke als elektronisch angeregtem Zustand ein Transfer, der hauptsächlich entlang der symmetriebrechenden, aber auch anteilig entlang der symmetrischen Mode verlief. Außerdem bestätigten sich für diese Fälle die Aussagen bezüglich der Vor- und Nachteile der diabatischen und adiabatischen Darstellung aus dem ersten Teil. Anders verhielt es sich für die Verbindung, in der die Brücke den Grundzustand darstellte und damit starken Einfluss auf die Dynamik hatte. Hier verlief der Ladungstransfer fast ausschließlich entlang der symmetrischen Mode und dieser konnte zusätzlich zum Dissipationsverlauf am besten durch das adiabatische Bild dargestellt werden.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit Annihilierungsprozessen zweier Exzitonen in Homodimeraggregaten. Als theoretischer Rahmen diente ein elektronisches Modellsystem, welches bereits erfolgreich zur Untersuchung solcher Effekte mit 2D-Spektroskopie zum Einsatz kam. Hier wurden zusätzlich zu gewöhnlichen TA-Spektren in  $\vec{k}_2$ -Richtung die Spektren in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung verwendet, deren zeitliche Verläufe für verschiedene Parametersätze mit der Populationsdynamik verglichen wurden. Es konnte gezeigt werden, dass sich durch den Vergleich der Spektren mit den Populationen die Effekte der EEA und einer aktiven Intradbandrelaxation voneinander unterscheiden ließen, wobei der Einfluss der EEA, sofern vorhanden, gut an den Spektren in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung nachvollziehbar war.

## 9 Summary

This thesis focused on the spectroscopic investigation of charge transfer in bridged MV-compounds and the exciton-exciton annihilation in homodimers by means of transient absorption spectroscopy within a non-perturbative approach. Different vibronic model systems of varying dimensionality and an electronic model were used. Furthermore, the simulation of system-bath interactions with the quantum-jump algorithm as well as the extraction of different directions of emission up to third order perturbation theory from the total polarisation were studied in great detail.

First, this thesis concentrated on the charge transfer within a MV-compound dissolved in acetonitrile or dichloromethane along a single symmetry-breaking mode, while the involvement of the bridge was neglected. Within the applied model systems, electronic states were represented as one-dimensional harmonic oscillators. The parameterization was taken from former investigations that used a simplified approach for the description of dissipative processes, where the system-bath interaction was not dealt with explicitly.

The experimentally determined TA-spectra, which motivated the calculations, could be well reproduced considering the simplicity of the model, after fitting the strength of the system-bath coupling empirically. The following discussion of the population and wave packet dynamics suggested that vibrational cooling within the electronic ground state and relaxation from the first electronically excited state took place on a similar time scale for both systems. Furthermore, it became clear that the adiabatic representation was advantageous for discussing the dissipation of excited states while the diabatic picture was better suited for understanding the charge transfer. Finally, the time-dependent occupation of eigenstates provided information on the overall rate of dissipation and the emergence of long-lived trap states.

In the second part, the charge transfer in several MV-compounds, including bridge states, was investigated. In addition to the symmetry-breaking mode it was therefore necessary to include a second symmetric mode along which the transfer could take place. The electronic states were represented by two-dimensional harmonic potentials. Here, data was limited to linear absorption spectra, which had been calculated be-

fore using the same model systems. In the present calculations, the spectral linewidth of the measured spectra was not reproduced by artificial broadening but rather by the coupling of the system to the environment, yielding useful values for the system-bath coupling constant. Based on this, predictions for TA-spectra were made but, due to the degeneracy of the redox states, provided no further insight into the charge-transfer process which had to be discussed by means of the wave packet dynamics. From this, it could be shown that the stronger the contribution of the bridge state to the overall dynamics, the larger the importance of the symmetric mode. It also emerged that in systems where the bridge acted as an electronically excited state, the transfer proceeded primarily along the symmetry-breaking mode and, to a smaller extent, along the symmetric mode. Additionally, the statements regarding the advantages and disadvantages of the diabatic and adiabatic picture from the first part were confirmed here. The situation for the compound where the bridge represented the ground state, therefore having a big impact on the overall dynamics, was quite different. Here, the charge transfer proceeded almost exclusively along the symmetric mode and could be discussed most accurately in the adiabatic picture.

The last part of this thesis focused on the annihilation process of two excitons in homodimer aggregates using an electronic model system that had successfully been employed to investigate such effects via 2D-spectroscopy. Here, both the TA-spectra in  $\vec{k}_2$ -direction as well as spectra detected in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -direction were utilized and their temporal evolution related to the population dynamics for different sets of parameters. By comparing the spectra with the populations, it was possible to distinguish the effects of EEA from those of an active intraband relaxation, while the former were, if present, well traceable in the spectra in  $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -direction.

# Anhang A

## A.1 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Der Hamiltonoperator eines harmonischen Oszillators hat in der Ortsbasis die Form

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_{\text{eff}}} + \frac{1}{2}m_{\text{eff}}\omega^2(q - q_{\text{eq}})^2 = \hbar\omega \left( \frac{\hat{p}^2}{2m_{\text{eff}}\hbar\omega} + \frac{m_{\text{eff}}\omega}{2\hbar}(q - q_{\text{eq}})^2 \right). \quad (\text{A.1})$$

Hier gehen die Ortskoordinate  $q$ , der Gleichgewichtsabstand  $q_{\text{eq}}$ , die Frequenz  $\omega$  die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  sowie der Impulsoperator  $\hat{p}$  ein. Nimmt man die Substitutionen

$$\tilde{p} = \frac{\hat{p}}{\sqrt{2m_{\text{eff}}\hbar\omega}} \quad \text{und} \quad \tilde{q} = \sqrt{\frac{m_{\text{eff}}\omega}{2\hbar}}(q - q_{\text{eq}}) \quad (\text{A.2})$$

vor, gelangt man zu folgendem Ausdruck für den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \hbar\omega (\tilde{q}^2 + \tilde{p}^2). \quad (\text{A.3})$$

Der Kommutator der beiden Operatoren  $\tilde{q}$  und  $\tilde{p}$  lässt sich über

$$[\tilde{q}, \tilde{p}] = \frac{1}{2\hbar}[\hat{q}, \hat{p}] = \frac{i}{2} \quad (\text{A.4})$$

berechnen. Damit kann Gleichung (A.3) zu

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hbar\omega \left( \underbrace{(\tilde{q} - i\tilde{p})}_{\hat{a}^\dagger} \underbrace{(\tilde{q} + i\tilde{p})}_{\hat{a}} - i[\tilde{q}, \tilde{p}] \right) \\ &= \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

umgeschrieben werden. Durch die Anwendung des Hamiltonoperators auf einen Eigenzustand  $|n\rangle$

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (\text{A.6})$$

erhält man dessen Eigenenergie  $E_n$ . Für ein harmonisches System gilt außerdem

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{A.7})$$

Unter Einbezug von Gleichung (A.5) folgt, dass der Operator  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  die Quantenzahl des Zustands wiedergibt und wird deshalb auch als Besetzungszahloperator bezeichnet. Weiterhin ist zu beachten, dass  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  nicht vertauschen, da

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= (\tilde{q} + i\tilde{p})(\tilde{q} - i\tilde{p}) - (\tilde{q} - i\tilde{p})(\tilde{q} + i\tilde{p}) = -2i\tilde{q}\tilde{p} + 2i\tilde{p}\tilde{q} \\ &= -2i[\tilde{q}, \tilde{p}] = 1 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

gilt. Betrachtet man den Kommutator beider Operatoren mit dem Hamiltonoperator, ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$[\hat{H}, \hat{a}] = \hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger) = \hbar\omega\hat{a}[\hat{a}^\dagger, \hat{a}] = -\hbar\omega\hat{a}, \quad (\text{A.9})$$

$$[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger) = \hbar\omega[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]\hat{a}^\dagger = \hbar\omega\hat{a}^\dagger. \quad (\text{A.10})$$

Daraus folgt wiederum

$$\hat{H}\hat{a}|n\rangle = (E_n - \hbar\omega)\hat{a}|n\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}\hat{a}^\dagger|n\rangle = (E_n + \hbar\omega)\hat{a}^\dagger|n\rangle. \quad (\text{A.11})$$

Das bedeutet, dass nach Anwendung von  $\hat{a}$  bzw.  $\hat{a}^\dagger$  der Zustand  $|n\rangle$  um eine Quantenzahl verringert bzw. erhöht ist, da die darauf folgende Anwendung des Hamiltonoperators die Energie des Zustands  $|n\rangle$  um ein Quant  $\hbar\omega$  verändert wiedergibt. Der Operator  $\hat{a}$  trägt daher den Namen Absteige- oder Vernichtungsoperator und  $\hat{a}^\dagger$  wird Aufsteige- oder Erzeugungsoperator genannt. Damit die Anwendung von  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  die Quantenzahl eines Zustands als Eigenwert hat, muss

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad \text{und} \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (\text{A.12})$$

gelten, um somit

$$\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}\hat{a}^\dagger|n-1\rangle = \sqrt{n}\sqrt{n-1+1}|n\rangle = n|n\rangle \quad (\text{A.13})$$

zu erfüllen.

## A.2 Spezifizierung der System-Bad-Kopplung

In der Ortsbasis ist die Wechselwirkung

$$\hat{I}(r, R) = \hat{Q}(r) \hat{F}(R) \quad (\text{A.14})$$

des Systems mit dem Bad abhängig von den System- und Badkoordinaten  $r$  bzw.  $R$ . In erster Näherung wird sie als linear von den Badkoordinaten abhängig angenommen, und  $\hat{F}(R)$  nimmt folgende Form an [49]:

$$\hat{F}(R) = \hbar \sum_v k_v^{SB} (R - R_v). \quad (\text{A.15})$$

Hier gibt  $k_v^{SB}$  die Stärke der System-Bad-Kopplung wieder und  $R_v$  ist der Gleichgewichtsabstand des jeweiligen Badoszillators. Dieser Zusammenhang lässt sich auch durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken. Dazu bildet man zunächst die Summe

$$\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger = 2\tilde{q} = \sqrt{2 m_{\text{eff},v} \omega_v / \hbar} (R - R_v) \quad (\text{A.16})$$

und stellt sie nach  $(R - R_v)$  um:

$$(R - R_v) = \sqrt{\hbar / 2 m_{\text{eff},v} \omega_v} (\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger). \quad (\text{A.17})$$

Einsetzen in Gleichung (A.15) liefert dann folgenden Ausdruck:

$$\hat{F}(R) = \hbar \sum_v g_v (\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger) \quad \text{mit} \quad g_v = k_v^{SB} \sqrt{\hbar / 2 m_{\text{eff},v} \omega_v}. \quad (\text{A.18})$$

### A.3 Ausspuren von $\langle \hat{F}_I \rangle$

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass der Erwartungswert

$$\langle \underline{\hat{F}}_I(t) \rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_V} \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B | \hat{F}_I(t) \hat{\rho}^B | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B \rangle \quad (\text{A.19})$$

null ergibt, wenn das Bad als eine Summe ungekoppelter harmonischer Oszillatoren angesetzt ist. Zunächst werden die Definitionen für die Operatoren  $\hat{F}_I(t)$  und  $\hat{\rho}^B$  eingesetzt:

$$\begin{aligned} \langle \underline{\hat{F}}_I(t) \rangle &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_V} \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^B t} \hbar \sum_v^V g_v (\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^B t} \\ &\quad \cdot e^{-\hat{H}^B / k_b T} \frac{1}{Z} | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B \rangle \\ &= \frac{\hbar}{Z} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_V} \sum_v^V g_v \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B | e^{\frac{i}{\hbar} E_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V} t} \\ &\quad \cdot (\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V} t} e^{-E_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V} / k_b T} \\ &\quad \cdot | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B \rangle \\ &= \frac{\hbar}{Z} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_V} \sum_v^V g_v e^{-E_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V} / k_b T} \\ &\quad \cdot \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B | (\hat{a}_v + \hat{a}_v^\dagger) | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Als nächstes werden die Terme

$$\begin{aligned} \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B | \hat{a}_v | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B \rangle &= \\ &= \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B | \sqrt{m_v} | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v-1, \dots, m_V}^B \rangle \\ &= \sqrt{m_v} \underbrace{\langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v-1, \dots, m_V}^B \rangle}_0 \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

sowie

$$\begin{aligned} \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B | \hat{a}_v^\dagger | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B \rangle &= \\ &= \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B | \sqrt{m_v + 1} | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v+1, \dots, m_V}^B \rangle \\ &= \sqrt{m_v + 1} \underbrace{\langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v, \dots, m_V}^B | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_v+1, \dots, m_V}^B \rangle}_0 \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

ausgewertet, die aufgrund der Orthogonalität der Badeigenfunktionen verschwinden. Damit gilt auch für den gesamten Ausdruck

$$\langle \hat{\underline{F}}_I(t) \rangle = 0 \quad (\text{A.23})$$

## A.4 Umformen der Badkorrelationsfunktionen

Mit Hilfe von Gleichung (3.46) kann die Badkorrelationsfunktion  $\langle \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{F}} \rangle$  weiter umgeformt werden. Dazu wird die Spur zunächst in der Basis der Badeigenzustände dargestellt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{F}} \rangle &= \frac{\hbar^2}{Z} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_V} \langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B | \sum_{v, v'} g_v g_{v'} (\hat{a}_v e^{-i\omega_v t} + \hat{a}_v^\dagger e^{i\omega_v t}) (\hat{a}_{v'} + \hat{a}_{v'}^\dagger) \\ &\quad \cdot e^{-E_{m_1, m_2, \dots, m_V} / k_b T} | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{Z} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_V} e^{-E_{m_1, m_2, \dots, m_V} / k_b T} \sum_{v, v'} g_v g_{v'} \\ &\quad \cdot \left\{ \underbrace{\langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B | e^{-i\omega_v t} \hat{a}_v \hat{a}_{v'} | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B \rangle}_0 \right. \\ &\quad + \underbrace{\langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B | e^{-i\omega_v t} \hat{a}_v \hat{a}_{v'}^\dagger | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B \rangle}_{\delta_{vv'}(m_v+1)} \\ &\quad + \underbrace{\langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B | e^{i\omega_v t} \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_{v'} | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B \rangle}_{\delta_{vv'} m_v} \\ &\quad \left. + \underbrace{\langle \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B | e^{i\omega_v t} \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_{v'}^\dagger | \phi_{m_1, m_2, \dots, m_V}^B \rangle}_0 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Die einzelnen Terme werden nach der gleichen Vorgehensweise, wie sie auch in den Gleichungen (A.21) und (A.22) zu finden ist, ausgewertet und man erhält

$$\begin{aligned} \langle \hat{\underline{F}}_I(t) \hat{\underline{F}} \rangle &= \hbar^2 \sum_v g_v^2 \frac{1}{Z} \sum_{m_v} \left( (m_v + 1) e^{-i\omega_v t} + m_v e^{i\omega_v t} \right) \\ &\quad \underbrace{\sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_V} e^{-(E_{1, m_1}^B + E_{2, m_2}^B + \dots + E_{V, m_V}^B) / k_b T}}_{\prod_{v'} \sum_{m_{v'}} e^{-E_{v', m_{v'}}^B / k_b T}}. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Da in der gewählten Basis die Badeigenfunktionen als Produkt der Eigenfunktionen

einzelner Badoszillatoren angesetzt werden (Gleichung (3.31)), ergibt sich

$$Z = \prod_v Z_v = \prod_v \sum_{m_v} e^{-E_{v,m_v}^B/k_b T} \quad (\text{A.26})$$

für die Zustandssumme des Bades. Einsetzen in Gleichung (A.25) liefert

$$\begin{aligned} \langle \hat{F}_I(t) \hat{F} \rangle &= \hbar^2 \sum_v g_v^2 \frac{1}{Z_v} \sum_{m_v} \left( (m_v + 1) e^{-i\omega_v t} + m_v e^{i\omega_v t} \right) \\ &\quad \cdot \frac{1}{\left( \prod_{v' \neq v} Z_{v'} \right)} \prod_{v'} \sum_{m_{v'}} e^{-E_{v',m_{v'}}^B/k_b T} \\ &= \hbar^2 \sum_v g_v^2 \frac{1}{Z_v} \sum_{m_v} \left( (m_v + 1) e^{-i\omega_v t} + m_v e^{i\omega_v t} \right) e^{-E_{v,m_v}^B/k_b T} \\ &= \hbar^2 \sum_v g_v^2 \left\{ e^{-i\omega_v t} \underbrace{\left( \sum_{m_v} e^{-\hbar\omega_v m_v/k_b T} \right)^{-1} \sum_{m_v} (m_v + 1) e^{-\hbar\omega_v m_v/k_b T}}_{\mathcal{A}} \right. \\ &\quad \left. + e^{i\omega_v t} \underbrace{\left( \sum_{m_v} e^{-\hbar\omega_v m_v/k_b T} \right)^{-1} \sum_{m_v} m_v e^{-\hbar\omega_v m_v/k_b T}}_{\mathcal{B}} \right\}. \quad (\text{A.27}) \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde der Zusammenhang  $E_{v,m_v}^B = (m_v + \frac{1}{2})\hbar\omega_v$  genutzt. Anschließend werden die Terme  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  getrennt betrachtet. Term  $\mathcal{A}$  wird zuerst in zwei Terme aufgeteilt und die Exponentialfunktionen umgeschrieben:

$$\mathcal{A} = \left( \sum_{m_v} (e^{-\hbar\omega_v/k_b T})^{m_v} \right)^{-1} \sum_{m_v} m_v (e^{-\hbar\omega_v/k_b T})^{m_v} + 1. \quad (\text{A.28})$$

Da beide Exponentialfunktionen im Bereich von gewöhnlichen Energie- und Temperaturbereichen einen Wert kleiner eins haben, können die Summen als konvergente geometrische Reihen der Form

$$\sum_{x=0}^{\infty} y^x = \frac{1}{1-y} \quad \text{bzw.} \quad \sum_{x=0}^{\infty} x y^x = \frac{y}{(1-y)^2} \quad (\text{A.29})$$

entwickelt werden und man erhält

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= (1 - e^{-\hbar\omega_v/k_b T}) \frac{e^{-\hbar\omega_v/k_b T}}{(1 - e^{-\hbar\omega_v/k_b T})^2} + 1 = \frac{e^{-\hbar\omega_v/k_b T}}{1 - e^{-\hbar\omega_v/k_b T}} + 1 \\ &= \frac{1}{e^{\hbar\omega_v/k_b T} - 1} + 1 = n(\omega_v) + 1. \quad (\text{A.30}) \end{aligned}$$

Durch analoge Rechnung ergibt sich

$$\mathcal{B} = \frac{1}{e^{h\omega_v/k_bT} - 1} = n(\omega_v). \quad (\text{A.31})$$

Setzt man diese Terme wieder in Gleichung (A.27) ein, gelangt man schließlich zur Form aus Gleichung (3.48):

$$\begin{aligned} \langle \underline{\hat{F}}_I(t) \underline{\hat{F}}_I \rangle &= \hbar^2 \sum_v g_v^2 \{ (n(\omega_v) + 1) e^{-i\omega_v t} + n(\omega_v) e^{i\omega_v t} \} \\ &= \hbar^2 \sum_v g_v^2 \{ (2n(\omega_v) + 1) \cos(\omega_v t) - i \sin(\omega_v t) \}. \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

## A.5 Die Matrixelemente $\dot{\rho}_I(t)_{nn'}$

Ausgehend von Gleichung (3.44) werden die Matrixelemente

$$\dot{\rho}_I(t)_{nn'} = \langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \quad (\text{A.33})$$

berechnet. Dazu wird zunächst eine Einteilung in einzelne Terme vorgenommen:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I(t)_{nn'} &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt'' \left\{ \underbrace{\langle \varphi_n^S | \hat{Q}_I(t) \hat{Q}_{I,k}(t-t'') \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle}_{\mathcal{A}} \mathbf{F}(t'') \right. \\ &\quad - \underbrace{\langle \varphi_n^S | \hat{Q}_I(t-t'') \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) \hat{Q}_I(t) | \varphi_{n'}^S \rangle}_{\mathcal{B}} \mathbf{F}(t'') \\ &\quad - \underbrace{\langle \varphi_n^S | \hat{Q}_I(t) \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) \hat{Q}_I(t-t'') | \varphi_{n'}^S \rangle}_{\mathcal{C}} \mathbf{F}^*(t'') \\ &\quad \left. + \underbrace{\langle \varphi_n^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) \hat{Q}_I(t-t'') \hat{Q}_I(t) | \varphi_{n'}^S \rangle}_{\mathcal{D}} \mathbf{F}^*(t'') \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Für die Folgenden Umformungen sind besonders der Zusammenhang

$$\hat{Q}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \hat{Q} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \quad (\text{A.35})$$

und der Umstand, dass  $|\varphi_n^S\rangle$  Eigenzustände von  $\hat{H}^S$  sind, zu beachten, woraus

$$\langle \varphi_n^S | \hat{Q}_I(t) | \varphi_{n'}^S \rangle = \langle \varphi_n^S | \hat{Q} | \varphi_{n'}^S \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \quad (\text{A.36})$$

folgt. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned}
\mathcal{A} &= \langle \varphi_n^S | \hat{Q}_I(t) \hat{Q}_I(t - t'') \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \\
&= \sum_{m, m', l} \langle \varphi_n^S | \hat{Q}_I(t) | \varphi_l^S \rangle \langle \varphi_l^S | \hat{Q}_I(t - t'') | \varphi_m^S \rangle \langle \varphi_m^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{m'}^S \rangle \langle \varphi_{m'}^S | \varphi_{n'}^S \rangle \\
&= \sum_{m, m', l} \langle \varphi_n^S | \hat{Q} | \varphi_l^S \rangle \langle \varphi_l^S | \hat{Q} | \varphi_m^S \rangle \langle \varphi_m^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{m'}^S \rangle \delta_{m'n'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n t - E_l t'' - E_m t + E_m t'')} \\
&= \sum_{mm'} \langle \varphi_m^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{m'}^S \rangle \delta_{m'n'} \sum_l \langle \varphi_n^S | \hat{Q} | \varphi_l^S \rangle \langle \varphi_l^S | \hat{Q} | \varphi_m^S \rangle \\
&\quad \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_l - E_m)t''} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}
\end{aligned} \tag{A.37}$$

und

$$\begin{aligned}
\mathcal{B} &= \langle \varphi_n^S | \hat{Q}_I(t - t'') \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) \hat{Q}_I(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \\
&= \sum_{mm'} \langle \varphi_n^S | \hat{Q}_I(t - t'') | \varphi_m^S \rangle \langle \varphi_m^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{m'}^S \rangle \langle \varphi_{m'}^S | \hat{Q}_I(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \\
&= \sum_{mm'} \langle \varphi_m^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{m'}^S \rangle \langle \varphi_{m'}^S | \hat{Q} | \varphi_{n'}^S \rangle \langle \varphi_n^S | \hat{Q} | \varphi_m^S \rangle \\
&\quad \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t''} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m + E_{m'} - E_{n'})t} .
\end{aligned} \tag{A.38}$$

Durch analoge Rechnungen erhält man für  $\mathcal{C}$  und  $\mathcal{D}$

$$\begin{aligned}
\mathcal{C} &= \sum_{mm'} \langle \varphi_m^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{m'}^S \rangle \langle \varphi_{m'}^S | \hat{Q} | \varphi_{n'}^S \rangle \langle \varphi_n^S | \hat{Q} | \varphi_m^S \rangle \\
&\quad \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_{n'})t''} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m + E_{m'} - E_{n'})t}
\end{aligned} \tag{A.39}$$

sowie

$$\begin{aligned}
\mathcal{D} &= \sum_{mm'} \langle \varphi_m^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{m'}^S \rangle \delta_{nm} \sum_l \langle \varphi_{m'}^S | \hat{Q} | \varphi_l^S \rangle \langle \varphi_l^S | \hat{Q} | \varphi_{n'}^S \rangle \\
&\quad \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_l)t''} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_{n'})t} .
\end{aligned} \tag{A.40}$$

Setzt man diese Ausdrücke wieder in Gleichung (A.34) ein, kann zu Gleichung (3.54) zusammengefasst werden.

## A.6 Rücktransformationen ins Schrödingerbild

Hier wird kurz die Rücktransformation der Diagonal- und Außerdiagonalelemente aus Gleichung (3.58) ins Schrödingerbild erläutert. Zunächst ist ersichtlich, dass die Elemente

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_n^S \rangle &= \langle \varphi_n^S | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} | \varphi_n^S \rangle \\ &= \langle \varphi_n^S | e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} | \varphi_n^S \rangle = \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_n^S \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

in beiden Bildern identisch sind. Für die Diagonalelemente aus Gleichung (3.58) gilt dann

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_n^S \rangle &= \langle \varphi_n^S | \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H}^S e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} + e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) \hat{H}^S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} \right) | \varphi_n^S \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} E_n \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_n^S \rangle + \langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_n^S \rangle \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} E_n \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_n^S \rangle \\ &= \langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_n^S \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

Für die Außerdiagonalelemente (Gleichung (3.62)) ergibt sich für die linke Seite

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle &= \frac{i}{\hbar} E_n e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} E_{n'} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \\ &\quad + e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

und für die rechte Seite

$$- \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \gamma'_{nn'} = - e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}_I^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \gamma'_{nn'}. \quad (\text{A.44})$$

Fügt man dann beide Seiten wieder zusammen und teilt durch  $e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t}$  erhält man

$$\langle \varphi_n^S | \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle = - \frac{i}{\hbar} \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle (E_n - E_{n'}) - \langle \varphi_n^S | \hat{\rho}^{\text{red}}(t) | \varphi_{n'}^S \rangle \gamma'_{nn'}. \quad (\text{A.45})$$

## A.7 Analytische Lösung von $\mathcal{R}(\mathcal{F})$

Um das Integral  $\mathcal{R}(\mathcal{F})$  analytisch zu lösen, wird zuerst der Realteil von  $\mathcal{F}$  berechnet:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}(\mathcal{F}) &= \mathcal{R} \left( \int_0^\infty dt e^{-i\omega_{mn}t} \frac{\hbar^2}{\pi} \int_0^\infty d\omega J(\omega) [(2n(\omega) + 1) \cos(\omega t) - i \sin(\omega t)] \right) \\
 &= \hbar^2 \int_0^\infty d\omega J(\omega) \underbrace{\left( \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dt 2n(\omega) \cos(\omega_{mn}t) \cos(\omega t) \right)}_A \\
 &\quad + \underbrace{\frac{1}{\pi} \int_0^\infty dt \cos(\omega_{mn}t) \cos(\omega t)}_B - \underbrace{\frac{1}{\pi} \int_0^\infty dt \sin(\omega_{mn}t) \sin(\omega t)}_C.
 \end{aligned} \tag{A.46}$$

In der weiteren Umformung werden die Zusammenhänge

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \quad \text{bzw.} \quad \sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} \tag{A.47}$$

sowie

$$\int_0^\infty dx e^{ix} = \int_{-\infty}^0 dx e^{-ix} \tag{A.48}$$

ausgenutzt. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A} &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dt n(\omega) \left( e^{i\omega_{mn}t} + e^{-i\omega_{mn}t} \right) \left( e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dt n(\omega) \left( e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} + e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} + e^{i(\omega-\omega_{mn})t} + e^{-i(\omega_{mn}+\omega)t} \right) \\
 &= \frac{1}{2\pi} n(\omega) \left( \int_0^\infty e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} dt + \int_0^\infty e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} dt \right. \\
 &\quad \left. + \int_{-\infty}^0 e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} dt + \int_{-\infty}^0 e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} dt \right) \\
 &= n(\omega) \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} dt + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} dt \right) \\
 &= n(\omega) \left( \delta(\omega_{mn} + \omega) + \delta(\omega_{mn} - \omega) \right).
 \end{aligned} \tag{A.49}$$

Auf die gleiche Weise erhält man

$$\mathcal{B} = \frac{1}{2} \left( \delta(\omega_{mn} + \omega) + \delta(\omega_{mn} - \omega) \right) \tag{A.50}$$

sowie

$$\mathcal{C} = -\frac{1}{2}(\delta(\omega_{mn} + \omega) - \delta(\omega_{mn} - \omega)). \quad (\text{A.51})$$

Einsetzen in Gleichung (A.46) liefert dann die in Gleichung (3.69) gezeigten Ergebnisse:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\mathcal{F}) &= \hbar^2 \int_0^\infty d\omega J(\omega) (n(\omega)\delta(\omega_{mn} + \omega) + n(\omega)\delta(\omega_{mn} - \omega) + \delta(\omega_{mn} + \omega)) \\ &= \hbar^2 \left( \underbrace{\int_0^\infty J(\omega)n(\omega)\delta(\omega - \omega_{nm})d\omega}_{J(\omega_{nm})n(\omega_{nm}) \text{ für } \omega_{nm}>0} + \underbrace{\int_0^\infty J(\omega)n(\omega)\delta(\omega_{mn} - \omega)d\omega}_{J(\omega_{mn})n(\omega_{mn}) \text{ für } \omega_{nm}<0} \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\int_0^\infty J(\omega)\delta(\omega - \omega_{nm})d\omega}_{J(\omega_{nm}) \text{ für } \omega_{nm}>0} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$



## Anhang B

Es folgt eine Auflistung aller Polarisationsbeiträge, die im Modellsystem aus Kapitel 7 durch eine Interaktion mit dem Pump- ( $\vec{k}_1$ ), bzw. Probe-Puls ( $\vec{k}_2$ ) bis zur dritten Ordnung Störungstheorie auftreten können, wenn sich das System zu Beginn im Grundzustand befindet:

$$P_{\vec{k}_1}^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1}^{(1)} \rangle \quad (\text{B.1})$$

$$P_{\vec{k}_2}^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_2}^{(1)} \rangle \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} P_{\vec{k}_1}^{(3)} = & \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_1, -\vec{k}_1}^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, -\vec{k}_1, \vec{k}_1}^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, -\vec{k}_2}^{(3)} \rangle \\ & + \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, -\vec{k}_2, \vec{k}_2}^{(3)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_1}^{(1)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_1}^{(2)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_1, \vec{k}_1}^{(2)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1}^{(1)} \rangle \\ & + \langle \psi_{-\vec{k}_2, \vec{k}_2}^{(2)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_2}^{(1)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} P_{\vec{k}_2}^{(3)} = & \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_2, \vec{k}_2, -\vec{k}_2}^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_2, -\vec{k}_2, \vec{k}_2}^{(3)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_1}^{(1)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^{(2)} \rangle \\ & + \langle \psi_{-\vec{k}_1, \vec{k}_2}^{(2)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_1, \vec{k}_1}^{(2)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_2}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_2}^{(1)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_2, \vec{k}_2}^{(2)} \rangle \\ & + \langle \psi_{-\vec{k}_2, \vec{k}_2}^{(2)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_2}^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

$$P_{2\vec{k}_1 - \vec{k}_2}^{(3)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_1, -\vec{k}_2}^{(3)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_2}^{(1)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_1}^{(2)} \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$P_{2\vec{k}_2 - \vec{k}_1}^{(3)} = \langle \psi_{-\vec{k}_1}^{(1)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_2, \vec{k}_2}^{(2)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_1, \vec{k}_2}^{(2)} | \hat{\mu}^{\text{EF}} | \psi_{\vec{k}_2}^{(1)} \rangle \quad (\text{B.6})$$

In der verwendeten Notation sind im Index die Pulswechselwirkungen angegeben, die zum jeweiligen Zustand führen. Dabei kennzeichnet im Ket ein positives Vorzeichen eine Absorption, ein negatives Vorzeichen eine stimulierte Emission. Im Bra ist das Gegenteil der Fall. Die Richtung des Polarisationsbeitrags erhält man durch Aufsummieren aller wechselwirkenden  $\vec{k}_n$ .



# Abkürzungsverzeichnis

DCM Dichlormethan

EEA Exciton-Exciton-Annihilierung

ESA *excited-state absorption*

GMH Generalisierte Mulliken-Hush

GSB *ground-state bleach*

MeCN Acetonitril

MV Gemischtvalente (engl. *mixed valence*)

QJ Quantum-Jump

SGL Schrödingergleichung

TA Transiente Absorption

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung von eindimensionalen diabatischen (gestrichelte Linien) und adiabatischen (durchgezogene Linien) Potentialflächen eines symmetrischen (links) und eines asymmetrischen (rechts) Ladungstransfersystems. . . . .	12
2.2	Schematische Darstellung der drei Robin-Day-Klassen. . . . .	13
3.1	Schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsbereiche. Die Sprungwahrscheinlichkeit $p_J(t)$ setzt sich aus den Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Sprünge $p_{\alpha\beta}(t)$ zusammen. . . . .	46
5.1	Strukturformel der untersuchten MV-Verbindung. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	55
5.2	Modellsysteme in Dichlormethan (links) und Acetonitril (rechts). Die diabatischen Potentiale werden durch die gestrichelten, die adiabatischen Potentiale durch die durchgezogenen Linien gekennzeichnet. Da der zweite angeregte Zustand (grün) keine elektronische Kopplung besitzt, ergeben sich in den verschiedenen Darstellungen keine Unterschiede. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	57
5.3	Beispielhafte Darstellung von Spektren mit und ohne vorherige Wechselwirkung mit dem Pump-Puls (links) sowie das zugehörige TA-Spektrum (rechts). Zur Orientierung ist der Wert $I(\omega, \tau) = 0$ durch graue gestrichelte Linien markiert. . . . .	65
5.4	Schematische Darstellung der Prozesse <i>ground-state bleach</i> (GSB, links) und <i>excited-state absorption</i> (ESA, rechts). . . . .	66

5.5	Vergleich der gemessenen und berechneten TA-Spektren in DCM (links) und MeCN (rechts) für verschiedene Delayzeiten. Das globale Minimum der Spektren der frühesten Delayzeiten ist jeweils auf $-1$ , alle folgenden Zeiten im Verhältnis dazu, normiert. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	68
5.6	Populationsverläufe nach Anregung durch den Pump-Puls für beide Lösungsmittel im adiabatischen (links) und diabatischen (rechts) Bild. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	70
5.7	Wellenpaketdynamik für Dichlormethan mit Aufteilung in den jeweils ersten (unten) und zweiten (oben) elektronischen Zustand in adiabatischer (links) und diabatischer (rechts) Repräsentation. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	72
5.8	Wellenpaketdynamik für Acetonitril mit Aufteilung in den jeweils ersten (unten) und zweiten (oben) elektronischen Zustand in adiabatischer (links) und diabatischer (rechts) Repräsentation. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	73
5.9	Zeitlicher Verlauf der Besetzung der Eigenzustände in Dichlormethan. Zur besseren Übersichtlichkeit wird die Farbskala bei 0.07 abgeschnitten, da höhere Werte nur im Grundzustand auftreten und somit für die Zerfallsdynamik uninteressant sind. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	74
5.10	Zeitlicher Verlauf der Besetzung der Eigenzustände in Acetonitril. Zur besseren Übersichtlichkeit wird die Farbskala bei 0.07 abgeschnitten, da höhere Werte nur im Grundzustand auftreten und somit für die Zerfallsdynamik uninteressant sind. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	75
6.1	Struktur der untersuchten MV-Verbindungen. Für $1^+$ sowie $2^+$ ist die Ladung an einer Triarylamin-Einheit und für $3^+$ auf der Brücke lokalisiert. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . .	78

- 6.2 Darstellung der Potentialflächen (oberes Bild) des Systems  $1^+$  im diabatischen (obere Panels) und adiabatischen (untere Panels) Bild. Die Konturlinien beginnen bei 0.1 ( $V_1^d, V_2^d$ ), 1.0 ( $V_3^d$ ), 0.0 ( $V_1^a$ ), 0.4 ( $V_2^a$ ) bzw. 1.1 ( $V_3^a$ ) eV und sind im Intervall von 0.3 eV aufgetragen. Durch grau gestrichelte Linien sind Querschnitte (unteres Bild) entlang der  $x$ - (links) und  $y$ -Richtung (rechts) angedeutet. Diabatische Potentiale werden hier als gestrichelte, adiabatische als durchgezogene Linien mit der Farbcodierung der Konturen dargestellt. . . . . 82
- 6.3 Darstellung der Potentialflächen und Querschnitte des Systems  $2^+$  wie in Abb. 6.2. Die Konturlinien beginnen bei 0.1 ( $V_1^d, V_2^d$ ), 0.2 ( $V_3^d$ ), 0.0 ( $V_1^a$ ), 0.4 ( $V_2^a$ ) bzw. 0.8 ( $V_3^a$ ) eV und sind im Intervall von 0.3 eV aufgetragen. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . . 83
- 6.4 Darstellung der Potentialflächen und Querschnitte des Systems  $3^+$  wie in Abb. 6.2. Die Konturlinien beginnen bei 0.1 ( $V_1^d, V_2^d$ ),  $-0.2$  ( $V_3^d$ ),  $-0.3$  ( $V_1^a$ ), 0.1 ( $V_2^a$ ) bzw. 0.4 ( $V_3^a$ ) eV und sind im Intervall von 0.3 eV aufgetragen. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . . 84
- 6.5 Vergleich der berechneten mit den gemessenen linearen Absorptionsspektren. Die Intensität des Übergangs vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand ist jeweils auf 1 normiert. Für die Systeme  $1^+$  und  $2^+$  ist zusätzlich eine Aufteilung in einzelne Beiträge gezeigt. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . . 89
- 6.6 Berechnete TA-Spektren der drei MV-Systeme für verschiedene Delayzeiten. Das globale Minimum der Spektren der frühesten Delayzeiten ist jeweils auf  $-1$ , alle folgenden Zeiten im Verhältnis dazu, normiert. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . . 93
- 6.7 Querschnitte in  $y$ -Richtung bei  $x = 0$  der adiabatischen Potentialflächen des Systems  $2^+$ . . . . . 95

6.8	Adiabatische (links) und diabatische (rechts) Populationsverläufe der untersuchten Systeme nach Anregung durch den Pump-Puls. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . .	96
6.9	Adiabatische (links) und diabatische (rechts) Wellenpaketdynamik für das System $1^+$ . Die gewählten Zeiten entsprechen dabei jeweils den Pulsmitten des Probe-Pulses in den TA-Spektren zu $\tau = 65, 325$ sowie $1300$ fs aus Abb. 6.6 (oben). In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . .	98
6.10	Adiabatische (links) und diabatische (rechts) Wellenpaketdynamik für das System $2^+$ . Die gewählten Zeiten entsprechen dabei jeweils den Pulsmitten des Probe-Pulses in den TA-Spektren zu $\tau = 65, 325$ sowie $1300$ fs aus Abb. 6.6 (mittig). In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . .	99
6.11	Adiabatische (links) und diabatische (rechts) Wellenpaketdynamik für das System $3^+$ . Die gewählten Zeiten entsprechen dabei jeweils den Pulsmitten des Probe-Pulses in den TA-Spektren zu $\tau = 65, 325$ sowie $1300$ fs aus Abb. 6.6 (unten). In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . .	99
6.12	Zeitlicher Verlauf der Besetzung der Eigenzustände der untersuchten Systeme. Zur besseren Übersichtlichkeit wird die Farbskala jeweils bei $0.04$ abgeschnitten, da höhere Werte nur im Grundzustand auftreten und somit für die Zerfalldynamik uninteressant sind. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . .	101
7.1	Schematische Darstellung der Dimerzustände in lokaler Basis. Zusätzlich sind die Kopplungen (grün), mögliche Feldwechselwirkungen (blau) und Zerfallsprozesse (rot) angegeben. . . . .	107
7.2	Schematische Darstellung der EEA. Im ersten Schritt wird ein Exziton pro Monomereinheit erzeugt. Anschließend kehrt ein Exziton in den Grundzustand zurück, indem es seine Anregungsenergie an das andere abgibt. Letzteres relaxiert im letzten Schritt wieder zurück in den ersten angeregten Zustand. . . . .	107

7.3	Schematische Darstellung der Dimerzustände in der Eigenfunktionsbasis. Mögliche Feldwechselwirkungen innerhalb des H-Aggregates sind in blau, Zerfallsprozesse in orange bzw. rot angegeben. . . . .	108
7.4	Schematische Darstellung der Terme aus $P_{2\vec{k}_1-\vec{k}_2}^{(3)}$ . Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld sind in blau, EEA-Prozesse in rot angegeben. . . . .	112
7.5	Vergleich der Spektren in $2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ -Richtung (oben) mit TA-Spektren für verschiedene Delayzeiten und Werte von $J_2$ und $k_{\text{intra}}$ . Das globale Minimum bzw. Maximum der frühesten Delayzeiten ist jeweils auf $\pm 1$ , die folgenden Zeiten im Verhältnis dazu, normiert. . . . .	113
7.6	Vergleich der Populationsdynamik nach Anregung durch den Pump-Puls in lokaler (links) und Eigenfunktionsbasis (rechts) für verschiedene Werte von $J_2$ und $k_{\text{intra}}$ . Der Verlauf von $p_{gg}(t)$ bzw. $p_G(t)$ wird hier nicht gezeigt, da der Grundzustand nicht an der Relaxation beteiligt ist. . . . .	114
7.7	Vergleich der Verläufe der integrierten Signale $\mathcal{S}_{2\vec{k}_1-\vec{k}_2}(\tau)$ und $\mathcal{S}_{\text{ESA}}(\tau)$ für verschiedene Werte von $J_2$ und $k_{\text{intra}}$ in Abhängigkeit von der Delayzeit. Alle Verlaufskurven sind zur besseren Vergleichbarkeit zur selben Delayzeit auf 1 normiert. . . . .	117

## Tabellenverzeichnis

5.1	Verwendete Parameter für die Modellsysteme. Bei drei angegebenen Werten sind diese den drei elektronischen Zuständen in aufsteigender Reihenfolge zugeordnet. In Anlehnung an [70] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2019 American Chemical Society. . . . .	58
5.2	In diesem Kapitel verwendete Phasenkombinationen $\Phi_p$ . Alle Werte müssen mit $\pi$ multipliziert werden. . . . .	64
5.3	Verwendete Pulsparameter. Falls vorhanden, bezieht sich jeweils der erste Wert auf den Pump- und der zweite auf den Probe-Puls [70]. Angegeben sind die Amplitude $A_i$ , Zentralfrequenz $\omega_i$ , spektrale Halbwertsbreite $\omega_{1/2,i}$ und zeitliche Mitte des Pump-Pulses $T_1$ . . . . .	67

---

6.1	Verwendete Modellparameter für die Darstellung der betrachteten MV-Verbindungen. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . . . .	80
6.2	Verwendete Parameter für die adiabatischen Dipolmomente der untersuchten MV-Verbindungen. Alle Werte sind in Debye angegeben [78]. . .	81
6.3	In diesem Abschnitt verwendeten Phasenkombinationen $\Phi_p$ . Alle Zahlen müssen mit $\pi$ multipliziert werden. In Anlehnung an [78] mit der Erlaubnis von ACS Publications. Copyright 2021 American Chemical Society. . .	91
6.4	Verwendete Pulsparameter. Falls vorhanden, bezieht sich jeweils der erste Wert auf den Pump- und der zweite auf den Probe-Puls [78]. Angegeben sind die Amplitude $A_i$ , Zentralfrequenz $\omega_i$ , spektrale Halbwertsbreite $\omega_{1/2,i}$ und zeitliche Mitte des Pump-Pulses $T_1$ . . . . .	92
7.1	Verwendete Parameter des elektronischen Dimermodells [80]. . . . .	106
7.2	Eigenenergien der Systemeigenzustände . . . . .	108
7.3	Verwendete Pulsparameter. Falls vorhanden, bezieht sich jeweils der erste Wert auf den Pump- und der zweite auf den Probe-Puls. Angegeben sind die Amplitude $A_i$ , Zentralfrequenz $\omega_i$ , spektrale Halbwertsbreite $\omega_{1/2,i}$ und zeitliche Mitte des Pump-Pulses $T_1$ . . . . .	112



# Literatur

- [1] D. E. Spence et al. *Opt. Lett.* **16**, 42 (1991).
- [2] W. Sibbett et al. *Opt. Express* **20**, 6989 (2012).
- [3] A. H. Zewail, *Science* **242**, 1645 (1988).
- [4] A. J. DeMaria et al. *Appl. Phys. Lett.* **8**, 174 (1966).
- [5] C. V. Shank und E. P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 373 (1974).
- [6] A. M. Weiner, *Opt. Commun.* **284**, 3669 (2011).
- [7] P. Milonni, *Lasers* (Wiley, New York, 1988).
- [8] A. Weiner, *Ultrafast optics* (Wiley, Hoboken, N.J, 2009).
- [9] Diels, *Ultrashort laser pulse phenomena : fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale* (Elsevier/Academic Press, Amsterdam London, 2006).
- [10] O. Ehrler, *Ultraschnelle zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie an isolierten und massenselektierten Anionen* (Univ.-Verl. Karlsruhe, Karlsruhe, 2006).
- [11] I. H. van Stokkum et al. *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **1657**, 82 (2004).
- [12] B. Wolfseder et al. *Chem. Phys.* **217**, 275 (1997).
- [13] G. Stock und W. Domcke, *Phys. Rev. A* **45**, 3032 (1992).
- [14] P. F. Barbara et al. *J. Phys. Chem.* **100**, 13148 (1996).
- [15] J.-L. Brédas et al. *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004).
- [16] D. M. Adams et al. *J. Phys. Chem. B* **107**, 6668 (2003).
- [17] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **30**, 386 (2001).
- [18] K. D. Demadis et al. *Chem. Rev.* **101**, 2655 (2001).
- [19] B. S. Brunschwig et al. *Chem. Soc. Rev.* **31**, 168 (2002).
- [20] S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **6**, 581 (2000).

- [21] C. Lambert et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 19405 (2016).
- [22] J. Seibt et al. *J. Phys. Chem. A* **112**, 10178 (2008).
- [23] A. Heckmann et al. *J. Phys. Chem. C* **113**, 20958 (2009).
- [24] S. V. Lindeman et al. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 843 (2002).
- [25] S. F. Nelsen et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2902 (2006).
- [26] Y. Zaushitsyn et al. *Phys. Rev. B* **75**, 195201 (2007).
- [27] D. C. Dai und A. P. Monkman, *Phys. Rev. B* **87**, 045308 (2013).
- [28] M. A. Stevens et al. *Phys. Rev. B* **63**, 165213 (2001).
- [29] S. Cook et al. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10962 (2010).
- [30] A. Lewis et al. *Org. Electron.* **7**, 452 (2006).
- [31] D. Peckus et al. *Chem. Phys.* **404**, 42 (2012).
- [32] S. Gélinas et al. *J. Phys. Chem. B* **117**, 4649 (2012).
- [33] A. S. Davydov, *Theory of molecular excitons* (Plenum Press, New York, 1971).
- [34] V. May, *J. Chem. Phys.* **140**, 054103 (2014).
- [35] D. E. Makarov und H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **111**, 10126 (1999).
- [36] K. Mølmer et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 524 (1993).
- [37] J. Dalibard et al. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 580 (1992).
- [38] R. Dum et al. *Phys. Rev. A* **45**, 4879 (1992).
- [39] C. W. Gardiner et al. *Phys. Rev. A* **46**, 4363 (1992).
- [40] N. Gisin und I. C. Percival, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26**, 2245 (1993).
- [41] D. E. Makarov und H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **111**, 10137 (1999).
- [42] B. Wolfseder und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 370 (1995).
- [43] J. Albert et al. *J. Chem. Phys.* **142**, 212440 (2015).
- [44] L. Seidner et al. *J. Chem. Phys.* **103**, 3998 (1995).
- [45] I. Prigogine und S. A. Rice, *Advances in Chemical Physics* (J. Wiley, New York, 1997).
- [46] S. Meyer und V. Engel, *Appl. Phys. B* **71**, 293 (2000).
- [47] R. Marcus und N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **811**, 265 (1985).

- [48] B. S. Brunschwig und N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **187**, 233 (1999).
- [49] V. May, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [50] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **93**, 3078 (1989).
- [51] M. B. Robin und P. Day, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Elsevier, 1968), S. 247–422.
- [52] M. Parthey und M. Kaupp, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5067 (2014).
- [53] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952).
- [54] N. Hush, *Electrochim. Acta* **13**, 1005 (1968).
- [55] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **91**, 767 (1991).
- [56] C. Creutz et al. *J. Photochem. Photobiol. A* **82**, 47 (1994).
- [57] J. E. Subotnik et al. *J. Chem. Phys.* **129**, 244101 (2008).
- [58] R. J. Cave und M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 15 (1996).
- [59] P. Ehrenfest, *Z. Phys.* **45**, 455 (1927).
- [60] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective* (University Science Books, Sausalito, California, Okt. 2006).
- [61] K. Blum, *Density matrix theory and applications* (Springer, Berlin New York, 2012).
- [62] U. Fano, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 74 (1957).
- [63] H. Carmichael, *Statistical methods in quantum optics : master equations and fokker-planck equations* (Springer, New York, 1999).
- [64] D. Egorova et al. *J. Chem. Phys.* **119**, 2761 (2003).
- [65] K. Mølmer et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 524 (1993).
- [66] M. D. Feit und J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **78**, 301 (1983).
- [67] M. Kess, „Wellenfunktionsbasierte Beschreibung der zweidimensionalen vibronischen Spektroskopie von molekularen Aggregaten und Ladungstransfersystemen“, Diss. (2016).
- [68] K. Wieland und P. Sulzer, (1952) 10.5169/SEALS-112329.
- [69] S. B. Piepho et al. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2996 (1978).

- 
- [70] F. Glaab et al. *J. Phys. Chem. A* **123**, 5463 (2019).
- [71] M. Keß und V. Engel, *Chem. Phys. Lett.* **650**, 41 (2016).
- [72] M. Kess et al. *Chem. Phys.* **442**, 26 (2014).
- [73] C. Lambert et al. *J. Phys. Chem. A* **108**, 6474 (2004).
- [74] S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6319 (1988).
- [75] J. Reimers und N. Hush, *Chem. Phys.* **208**, 177 (1996).
- [76] M. J. Ondrechen et al. *J. Phys. Chem.* **88**, 5919 (1984).
- [77] D. S. Talaga und J. I. Zink, *J. Phys. Chem. A* **105**, 10511 (2001).
- [78] F. Glaab et al. *J. Phys. Chem. A* **125**, 4114 (2021).
- [79] J. Süß et al. *J. Chem. Phys.* **150**, 104304 (2019).
- [80] J. Süß und V. Engel, *J. Chem. Phys.* **152**, 174305 (2020).
- [81] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mehr oder weniger direkt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran gilt mein Dank Prof. Dr. Volker Engel, nicht nur dafür, dass er es mir ermöglichte, auf diesem spannenden Gebiet zu promovieren und mir dabei als Betreuer jederzeit zur Seite stand, sondern auch für seine ruhige und humorvolle Art, die für ein sehr angenehmes und produktives Arbeitsklima sorgte.

Zu Letzterem haben natürlich auch die ehemaligen und aktuellen Mitglieder des AK Engel beigetragen: Dr. Julian Albert, Dr. Kilian Hader, Paul Schmid, Peter Schürger, aber vor allem Jasmin Süß sowie meine (ehemaligen) Bürokollegen Dr. Christoph Brüning, Dr. Johannes Wehner und Dr. Thomas Schaupp. Vielen Dank für die vielen fachlichen und weniger fachlichen Gespräche, und dass ihr mich all die Jahre tapfer ertragen habt.

Mein Dank gilt weiterhin auch den Mitgliedern des AK Engels, die neben konstruktiven Diskussionen auch über die gemeinsamen Pausen und Tagungen stets für ein angenehmes Miteinander sorgten.

Im selben Atemzug möchte ich Ursula Rüppel erwähnen, die darüber hinaus durch ihren unermüdlichen und kompetenten Einsatz immer einen reibungslosen Ablauf aller organisatorischen Angelegenheiten ermöglichte. Danke dafür.

Weiterhin bedanke ich mich bei:

- Prof. Dr. Roland Mitric, dafür dass er sich bereit erklärt hat, diese Arbeit als Zweitgutachter zu bewerten.
- Prof. Dr. Christoph Lambert für die gute Kooperation und für das Bereitstellen der experimentellen Daten
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), deren finanzielle Förderung im Rahmen der Forschergruppe FOR1809 und des Graduiertenkollegs GRK2112 diese Arbeit ermöglichten.

- Meinen Korrekturlesern Sarah Schneider, Jasmin Oeder sowie Amelie und Jasmin Glaab für die mühevollen Kleinstarbeit.

Zu guter Letzt gilt mein ganz persönlicher Dank meinen Eltern und Schwestern sowie meiner Partnerin Sarah Schneider, die mich stets unterstützt und mir zur Seite gestanden haben.