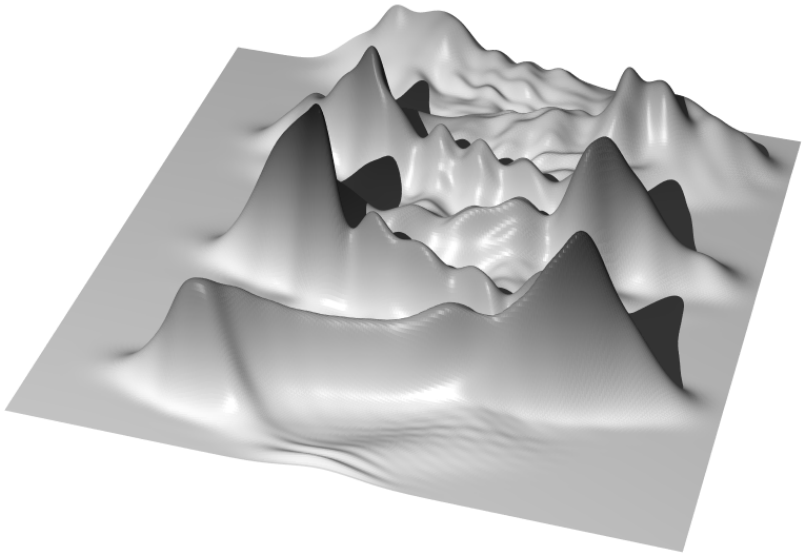


**Simulation ultraschneller
dissipativer Dynamik
an konischen Durchschneidungen**



Axel Kühl

Simulation ultraschneller
dissipativer Dynamik
an konischen Durchschneidungen

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Technischen Universität München

Simulation ultraschneller dissipativer Dynamik an konischen Durchschneidungen

Axel Siegfried Kühl

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. W. Domcke

2. J. Univ.-Prof. Dr. H. J. Neusser

Die Dissertation wurde am 17.01.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 21.02.2001 angenommen.

Diese Arbeit wurde mit $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ unter Verwendung der jkthesis Dokument-
klasse gesetzt.

Für meine Eltern und meinen Bruder.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Domcke danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, die hervorragende Betreuung und seine stete Gesprächsbereitschaft. Mein Dank gilt auch Herrn Ralph Gillen für die Entwicklung und gemeinsame Weiterentwicklung einer mathematischen C++-Klassenbibliothek, die das „Programmierenleben“ um einiges leichter macht. Den Mitarbeitern des Instituts für Theoretische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf und den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Theoretische Chemie der Technischen Universität München möchte ich herzlich für ein sehr angenehmes Arbeitsklima danken.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	XI
Abbildungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Modell-Hamilton-Operator für konische Durchschneidungen	5
2.1 Hamilton-Operator für vibronisch gekoppelte Systeme	5
2.2 Symmetrieüberlegungen	10
2.3 Matrixrepräsentation	11
2.4 Modell-Hamilton-Operator für Pyrazin	11
2.5 Modell-Hamilton-Operator für das Ethen-Kation	15
3 Modell zur Beschreibung dissipativer Dynamik	21
3.1 Zeitliche Entwicklung quantenmechanischer Systeme	21
3.2 Dichteoperator ρ	23
3.3 Liouville-Gleichung	25
3.4 Wechselwirkungsbild	26
3.5 Offene Systeme, Markoff-Näherung	29
3.6 Redfield-Gleichungen	36
3.7 Säkulare Näherung	37
3.8 Kopplung ans Bad	40
3.9 Eigenzustandsdarstellung	43
3.10 Propagation der reduzierten Dichtematrix	46
4 Die Observablen des Systems	49
4.1 Population von Eigenzuständen	49
4.2 Diabatische und adiabatische Populationen	50
4.3 Orts- und Impulserwartungswert	53
4.4 Eindimensionale Dichteverteilung im Ortsraum	54
4.5 Absorptionsspektrum	54

5	Zwei-Moden-Modell: Pyrazin	57
5.1	Diskussion der Tuningmoden ν_1 und ν_{6a}	57
5.2	Absorptionsspektrum	76
5.3	Einfluß der Badparameter auf die Dynamik	76
5.4	Untersuchung der säkularen Näherung	80
6	Zwei-Moden-Modell: Ethen-Kation	89
6.1	Tuningmode ν_2	89
6.2	Tuningmode ν_1	95
6.3	Absorptionsspektrum	96
7	Drei-Moden-Modell: Pyrazin	101
7.1	Diskussion der Dynamik	101
7.2	Absorptionsspektrum	104
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
A	Mathematischer Anhang	113
A.1	Die Redfield-Gleichungen	113
A.2	Berechnung der Redfield-Tensor-Elemente	117
A.3	Numerische Implementierung	120
	Literaturverzeichnis	123

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter für das Pyrazin-Modell	14
2.2	Parameter für das Ethen-Kation-Modell	16

Abbildungsverzeichnis

2.1	Potentialkurven für das Pyrazin-Modell	18
2.2	Potentialkurven für das Ethen-Kation-Modell	19
5.1	Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	58
5.2	Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_t = 0$).	61
5.3	Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = 0$).	62
5.4	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	63
5.5	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_t = 0$).	64
5.6	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = 0$).	65
5.7	Dichteverteilung der Kopplungsmode ν_{10a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	66
5.8	Dichteverteilung der Tuningmode ν_{6a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	67
5.9	Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	70
5.10	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_1 (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	71
5.11	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_1 (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_t = 0$).	72
5.12	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_1 (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_k = 0$).	73
5.13	Dichteverteilung der Kopplungsmode ν_{10a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	74

5.14	Dichteverteilung der Tuningmode ν_1 mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	75
5.15	S_2 -Absorptionsspektrum (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.05$).	76
5.16	Temperatureinfluß des Bades bei schwacher Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.003$).	77
5.17	Populationswahrscheinlichkeit des adiabatischen S_2 -Zustandes bei starker Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	79
5.18	Einfluß der verschiedenen System-Bad-Kopplungen (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.015$).	80
5.19	Aufhebung der Symmetrierauswahlregel in der Kopplungsmode ν_{10a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.03$).	81
5.20	Diabatische Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	82
5.21	Adiabatische Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	84
5.22	Dichteverteilung der Tuningmode ν_{6a} ohne Dämpfung. (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0$).	85
5.23	Dichteverteilung der Tuningmode ν_{6a} mit Dämpfung und säkularer Näherung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.015$).	86
5.24	Dichteverteilung der Tuningmode ν_{6a} mit Dämpfung und ohne säkularer Näherung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.015$).	87
6.1	Populationswahrscheinlichkeit des \tilde{A} -Zustandes (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	90
6.2	Populationswahrscheinlichkeit des \tilde{A} -Zustandes (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_t = 0$).	92
6.3	Populationswahrscheinlichkeit des \tilde{A} -Zustandes (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = 0$).	93
6.4	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_2 (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	94
6.5	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_2 (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_t = 0$).	95
6.6	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_2 (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = 0$).	96
6.7	Dichteverteilung der Kopplungsmode ν_4 mit und ohne Dämpfung (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	97
6.8	Dichteverteilung der Tuningmode ν_2 mit und ohne Dämpfung (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = \eta_t = \eta$).	98

6.9	Populationswahrscheinlichkeit des \tilde{A} -Zustandes (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_1, \eta_k = \eta_t = \eta$).	99
6.10	\tilde{A} -Absorptionsspektrum (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2, \eta_k = \eta_t = 0.05$).	99
7.1	Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}, \eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$).	102
7.2	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}, \eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$).	103
7.3	Ortserwartungswert der Tuningmode ν_1 (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}, \eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$).	104
7.4	Dichteverteilung der Kopplungsmode ν_{10a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}, \eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$).	105
7.5	Dichteverteilung der Tuningmode ν_{6a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}, \eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$).	106
7.6	Dichteverteilung der Tuningmode ν_1 mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}, \eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$).	107
7.7	S_2 -Absorptionsspektrum (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}, \eta_k = \eta_1 = \eta_2 = 0.05$).	108

Einleitung

Ultraschnelle Zerfallsprozesse optisch angeregter Moleküle spielen eine zentrale Rolle in photobiologischen und photochemischen Systemen. Mit der modernen Laserspektroskopie ist es möglich geworden, Lebenszeiten elektronischer Zustände direkt zu messen, sowie Reaktions-, Dissoziations- und Isomerisierungsprozesse auf einer Femtosekundenzeitskala zu verfolgen.

Als einige wenige Beispiele für die Bandbreite der spektroskopisch zugänglichen Systeme und für die Bedeutung ultraschneller Prozesse seien genannt: die Lebenszeiten angeregter elektronischer Zustände in einfachen Polyenen [132] oder Stickstoff-Heterozyklen wie Pyrazin [117], die cis-trans Photoisomerisierung von Rhodopsin [65, 138], die Dissoziationsdynamik zwei- und dreiatomiger Moleküle [20, 103], die Entdeckung von „quantum-beats“ in „pump-probe“-Spektren als wichtiger Kohärenzeffekt in der Schwingungsdynamik von Farbstoffen in Lösung [104] und von Reaktionszentren der Photosynthese [137], sowie in diesen Reaktionszentren ablaufende ultraschnelle intramolekulare Elektronentransferprozesse [29, 90]. Für eine umfassendere Übersicht sei auf [5, 83] verwiesen.

Theoretische Analysen zeigten, daß diese experimentellen Ergebnisse nicht im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung* [9, 10] beschreibbar sind. Vielmehr dominieren starke *nicht-adiabatische* Kopplungen die Dynamik. Mit Hilfe des Konzepts der *konischen Durchschneidung* [48, 94] war es dann möglich, diese ultraschnellen nicht-Born-Oppenheimer-Prozesse zu simulieren und zu verstehen. Die konische Durchschneidung stellt dabei einen ausgesprochen effizienten Trichter dar, der vom elektronisch angeregten zum elektronischen Grundzustand führt und für die beobachteten ultraschnellen Prozesse verantwortlich ist [6, 64].

Konische Durchschneidungen sind bereits seit den 30er Jahren bekannt, erlebten aber erst in den 60er Jahren und schließlich in Anfang der 90er Jahre eine Renaissance, als die notwendige Rechenleistung zur Verfügung stand, um die Dynamik an konischen Durchschneidungen numerisch behandeln zu können [40]. Zur Zeit stellt die experimentelle und theoretische Unter-

suchung der Dynamik an konischen Durchschneidungen ein aktuelles und weitverzweigtes Forschungsgebiet dar. Aktuelle Arbeiten aus diesem Bereich, z. B. über die Dynamik photochemischer Ringöffnungsreaktionen, die Photodynamik von Ethen oder die quantenmechanische Charakterisierung der konischen Durchschneidungen von Malonaldehyd, Pyrrol und Chlorbenzen finden sich in [40].

Durch die Weiterentwicklung der *ab-initio* Elektronenstrukturmethoden gelang es, in einer Vielzahl von kleineren und mittleren Molekülen konische Durchschneidungen zu identifizieren und quantitativ zu erfassen [6, 148]. Auf der Basis dieser Rechnung wurde es möglich, mit Quanten-Wellenpaket-Methoden die Dynamik dieser Systeme und den Einfluß der konischen Durchschneidung zu untersuchen [26, 68, 69].

Dabei zeigte sich, daß in vielatomigen Molekülen konische Durchschneidungen eher die Regel sind, als eine Ausnahme darstellen. Neben einer Vielzahl kleinerer bereits gut untersuchter Systeme, wie z. B. Ozon [123], Benzen-Kation [24] oder Pyrazin [120, 121] können auch große Biosysteme mit dem Modell der konischen Durchschneidung behandelt werden. So ist es gelungen, die Photoisomerisierung in Rhodopsin mit Hilfe eines Mehrmoden-Ansatzes zu beschreiben [41]. Auch dynamische Aspekte der Photodissoziation des Myoglobin-Stickoxid-Komplexes sind theoretisch zugänglich geworden [56].

Das Grundmodell der konischen Durchschneidung [94, 128] umfaßt mindestens zwei Schwingungsfreiheitsgrade. Die Modelle wurden aber bald anhand diverser chemischer Systeme bis auf sieben Freiheitsgrade, z. B. im Fall des Pyrazins [122], erweitert. Da der numerische Aufwand exponentiell mit der Zahl der Moden steigt, zeigt sich hier eine prinzipielle Schwierigkeit. Durch die Einschränkung auf eine begrenzte Zahl von Moden, können unter Umständen wesentliche Aspekte der Dynamik nicht erfaßt werden. So konnte z. B. die Strukturlosigkeit der S_1 - oder S_2 -Bande im Absorptionsspektrum, die für viele Aromaten oder Heteroaromaten typisch ist [54], nicht hinreichend simuliert werden. Die Suche nach neuen Methoden, mit einem anderen Skalierungsverhalten des numerischen Aufwandes, ist damit ein wichtiges Ziel.

Methoden dieser Art lassen sich prinzipiell in folgende Kategorien unterteilen: zeitabhängige SCF-Näherung, Pfadintegral-Methoden, semiklassische Näherungen und Beschreibungen mit Hilfe der *reduzierten Dichtematrix*. Bei der zeitabhängigen SCF-Näherung wird die verwendete Basis zur Be-

schreibung der Dynamik nach jedem Zeitschritt angepaßt und somit auf ein Minimum optimiert. Mit einem solchen Ansatz ist es möglich, eine volle 24-Moden-Rechnung am Pyrazin [100] durchzuführen. Pfadintegral-Methoden wurden erstmals von Feynman [31, 33] eingeführt, um die zeitabhängigen Korrelationsfunktionen und damit die Dynamik eines Quantensystems mit vielen Freiheitsgraden zu beschreiben. Die Pfadintegral-Methode fand z. B. am Beispiel des Pyrazins [71] eine erfolgreiche Anwendung. Schließlich können mit klassischen [118] oder semiklassischen [119] Methoden Probleme mit einer großen Zahl von Freiheitsgraden behandelt werden.

Die vorliegende Arbeit basiert auf dem Ansatz der reduzierten Dichtematrix. Grundlegender Gedanke ist die Trennung des Systems, dessen Dynamik studiert werden soll, von allen restlichen Freiheitsgraden, die im folgenden als Umgebung oder Bad bezeichnet werden. Reduzierte Dichtematrix-Theorie ist ein weitverbreitetes Instrument in der Physik und Chemie, z. B. in der magnetischen Kernresonanz und der optischen Spektroskopie. Dabei handelt es sich in der Kernresonanz-Spektroskopie in der Regel um Systeme mit wenigen Niveaus, welche an ein thermisches Bad (Kristallgitter oder Lösungsmittel) gekoppelt sind [101, 115, 139]. In der optischen Spektroskopie beschreiben die *optischen Bloch-Gleichungen* die zeitliche Entwicklung eines Mehr-Niveau-Systems bei Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld sowie mit einer dissipativen Umgebung [1, 113]. Die Bewegungsgleichungen der reduzierten Dichtematrix für den gedämpften harmonischen Oszillator wurden bereits vielfach zur Beschreibung dissipativer Effekte in der Quantenoptik [17, 37] und der Moleküldynamik [38, 126, 127, 147] herangezogen.

In dieser Arbeit soll die Dynamik von konischen Durchschneidungen in großen Molekülen bzw. Chromophoren in Lösung mit den Methoden der reduzierten Dichtematrix-Theorie behandelt werden. Ausgehend vom zweidimensionalen Grundmodell der konischen Durchschneidung, sollen ultraschnelle Relaxationsprozesse zwischen elektronischen Zuständen in Kombination mit der dissipativen Wechselwirkung eines umgebenen Bades quantenmechanisch beschrieben werden. Man beschränkt sich dazu absichtlich auf ein kleines Teilsystem von zwei oder drei Moden in einem größeren Molekül und geht von der Näherung aus, daß auf einer kurzen Zeitskala von wenigen Femtosekunden die Dynamik dieses Teilsystems von diesen wenigen Moden dominiert wird. In bisherigen Modellierungen der Dynamik von

konischen Durchschneidungen wurde die durch den Zerfall des angeregten elektronischen Zustandes resultierende hohe Überschußenergie auf die wenigen aktiven Schwingungsfreiheitsgraden der konischen Durchschneidung verteilt. Die intramolekularen Wechselwirkungen, in Form von zusätzlichen Schwingungsfreiheitsgrade, sowie die *inter*-molekularen Wechselwirkungen, z. B. durch Stöße des betrachteten Systems mit der Umgebung, sollen in diesem neuen Ansatz durch ein, das System umgebende, thermisches Bad simuliert werden.

Dieser Ansatz führt auf die sogenannten *Redfield-Gleichungen* [8, 101] zur Beschreibung der dissipativen Dynamik an konischen Durchschneidungen. Mit den Redfield-Gleichungen eröffnete sich eine etablierte Methode zur Beschreibung dissipativer Phänomene [95, 101]. Dabei dienten sie hauptsächlich zur Simulation von Kernresonanz-Experimenten und Systemen mit nur einem Schwingungsfreiheitsgrad. Nicht zuletzt wegen des numerischen Aufwandes, haben die Redfield-Gleichungen nur wenig Anwendung zur Berechnung der Dynamik dissipativer Multimoden-Systeme gefunden [56, 95, 98].

Ziel dieser Arbeit ist es, das Modell der Dynamik an konischen Durchschneidungen mit Kopplung an eine dissipative Umgebung zu einem möglichst universell einsetzbaren Werkzeug zu entwickeln. Am Beispiel von Pyrazin mit zwei und drei Schwingungsfreiheitsgraden und am Beispiel des Ethen-Kations mit zwei Schwingungsfreiheitsgraden wird die Anwendbarkeit demonstriert. Die dazu benötigten Programme wurden im Rahmen dieser Arbeit in C++ auf Linux/Unix-Systemen entwickelt.

Im folgenden wird zunächst allgemein auf den Modell-Hamilton-Operator für die konische Durchschneidung eingegangen. Am Beispiel von Pyrazin und Ethen-Kation werden die Modelle konkretisiert. Danach werden die Redfield-Gleichungen hergeleitet und die vielfach verwendete säkulare Näherung diskutiert. Nach dem Kapitel über die relevanten Observablen des Systems folgt die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse für Pyrazin und Ethen-Kation. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse kurz zusammengefaßt und ein Ausblick auf mögliche weitere Entwicklungen gegeben.

Modell-Hamilton-Operator für konische Durchschneidungen

Für die Beschreibung ultraschneller Prozesse an quantenmechanischen Systemen muß zuerst ein geeigneter Hamilton-Operator gefunden werden, der sowohl eine Betrachtung der ultraschnellen Prozesse zuläßt, als auch einer numerischen Berechnung zugänglich ist.

Die speziell zur Beschreibung von Molekülschwingungen häufig verwendete Born-Oppenheimer-Näherung [9, 10] ist für die ultraschnelle Prozesse an konischen Durchschneidungen nicht gültig. Die dieser Näherung zu Grunde liegende Separation der Kernbewegung von der Elektronenbewegung ist nur bei energetisch wohlseparierten elektronischen Zuständen gültig, nicht jedoch bei konischen Durchschneidungen. Es soll nun im folgenden ein allgemeiner Ansatz für Hamilton-Operatoren vorgestellt werden, der schon häufig Anwendung zur Beschreibung von nicht-adiabatischen Effekten wie *Jahn-Teller-* oder *Renner-Teller-Effekten* fand [26, 69]. Weiterhin werden kurz die verwendeten Näherungen dargestellt, sowie das Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung diskutiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Modell-Hamilton-Operatoren werden zum Schluß des Kapitels explizit aufgestellt und diskutiert.

2.1 Hamilton-Operator für vibronisch gekoppelte Systeme

Zur Beschreibung eines molekularen Systems gehen wir von folgendem Hamilton-Operator aus:

$$H = T_e + T_N + U(r, Q) . \quad (2-1)$$

Dabei sind T_e und T_N die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen und der Kerne. $U(r, Q)$ ist der Operator für die gesamte potentielle Energie, die von den Elektronenkoordinaten r und von den Kernkoordinaten Q abhängig ist. Möchte man die elektronische Wellenfunktion im Feld fixer Kerne betrachten, setzt man $T_N = 0$. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für

die Elektronen liefert einen orthonormalen Satz von elektronischen Wellenfunktionen $\Phi_n(r, Q)$ und zugehörigen Eigenwerten $V_n(Q)$, welche von der Kerngeometrie abhängen:

$$\{T_e + U(r, Q) - V_n(Q)\} \Phi_n(r, Q) = 0 . \quad (2-2)$$

Die exakten Wellenfunktionen können dann durch die Entwicklung

$$\Psi(r, Q) = \sum_n \chi_n(Q) \Phi_n(r, Q) \quad (2-3)$$

dargestellt werden [69]. Durch Einsetzen dieses Ansatzes in die Schrödinger-Gleichung:

$$\{H - E\} \Psi(r, Q) = 0 , \quad (2-4)$$

erhält man folgenden Satz von gekoppelten Differentialgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten $\chi_n(Q)$ aus Gleichung (2-3) [9, 10]:

$$\{T_N + V_n(Q) - E\} \chi_n(Q) = \sum_m \Lambda_{nm} \chi_m(Q) \quad (2-5)$$

$$\Lambda_{nm} = - \int dr \Phi_n^* [T_N, \Phi_m] . \quad (2-6)$$

Geht man davon aus, daß der kinetische Energie-Operator der Kerne T_N nur eine kleine Störung für die Elektronenbewegung darstellt, so kann der nicht-adiabatische Operator Λ in Gleichung (2-5) vernachlässigt werden. Dies wird dann als *adiabatische* Born-Oppenheimer-Näherung [4] bezeichnet. Sie bedeutet letztlich, daß die Kernbewegung keinerlei Einfluß auf die Elektronenbewegung ausübt. Für eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen adiabatischen Näherungen und Bezeichnungen sei auf [4] oder [34] verwiesen. Für die Beschreibung Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte mit einem harmonischen Multimoden-Ansatz gibt [69] eine gute Übersicht.

Die Born-Oppenheimer-Näherung funktioniert nur dann, wenn energetisch hinreichend separierte elektronische Zustände betrachtet werden. Sobald sich jedoch die Zustände zu sehr nähern, wird ihre vibronische Kopplung zu stark und die Matrixelemente des Operators Λ können nicht mehr vernachlässigt werden. In der Praxis untersucht man üblicherweise nicht alle elektronischen Niveaus samt ihrer vibronischen Kopplungen mit einem Ansatz, sondern wählt ein Zwei- bis Drei-Zustandssystem aus. Diese Zustände beinhalten dann zum einen die wichtigen spektralen Übergänge und sind zum anderen von weiteren Zuständen des Systems wohlsepariert. Man

setzt voraus, daß sich alle wesentlichen dynamischen Prozesse in diesem herausgegriffenen System abspielen und alle anderen vibronischen Kopplungen im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt werden können [69].

Betrachten wir also im folgenden nur zwei vibronisch gekoppelte elektronische Zustände, so kann Gleichung (2-5) wie folgt formal geschrieben werden:

$$\{H - E\}\chi = 0 \quad (2-7)$$

$$H = \begin{pmatrix} T_N & 0 \\ 0 & T_N \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1(Q) - \Lambda_{11} & -\Lambda_{12} \\ -\Lambda_{21} & V_2(Q) - \Lambda_{22} \end{pmatrix}. \quad (2-8)$$

Die Schwierigkeit bei der Lösung der Gleichung (2-7) liegt in der Komplexität des nicht-adiabatischen Operators Λ begründet. Diese resultiert aus einer starken Abhängigkeit der adiabatischen elektronischen Zustände von den Kernkoordinaten in der Umgebung einer vermiedenen Kreuzung oder *konischen Durchschneidung* [128]. Das Problem kann numerisch gelöst werden, indem die Basis, in der der Hamilton-Operator dargestellt wird, entsprechend groß gewählt wird. Dies kann jedoch im Fall von konischen Durchschneidungen ausgesprochen ineffizient sein.

Ein möglicher Ausweg ist die Suche nach Basisfunktion, deren Abhängigkeit von den Kernkoordinaten deutlich geringer ist und womit die Singularität der nicht-adiabatischen Kopplung an der konischen Durchschneidung vermieden wird. Es ist möglich (*quasi-diabatische* Zustände zu definieren, die nur schwach von der Kerngeometrie abhängen. Während in der adiabatischen Darstellung die Potentialmatrix V eine Diagonalform und die kinetische Energiematrix der Kerne T_N eine Nicht-Diagonalform besitzt, liegt im (quasi-)diabatischen Bild V nichtdiagonal vor und T_N wird weitestgehend diagonal. Für eine weitergehende Diskussion wird auf die Übersichtsartikel [96] und [114] verwiesen. Verfahren zur Konstruktion der (quasi-)diabatischen Zustände werden unter anderem in [144] diskutiert. Die Verwendung der diabatischen Basis zur Beschreibung der Dynamik an konischen Durchschneidungen ist bereits lange etabliert [26, 69]. Dennoch ist die Entwicklung dieser Methoden noch lange nicht abgeschlossen [105].

Die diabatischen elektronischen Zustände für ein Zwei-Zustandssystem erhält man mit folgender orthogonalen Transformation [69]:

$$\begin{pmatrix} \Phi_1^d(r, Q) \\ \Phi_2^d(r, Q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\{\alpha(Q)\} & -\sin\{\alpha(Q)\} \\ \sin\{\alpha(Q)\} & \cos\{\alpha(Q)\} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1(r, Q) \\ \Phi_2(r, Q) \end{pmatrix}. \quad (2-9)$$

Dabei ist $\alpha(Q)$ der sogenannte *Mischungswinkel*, der die diabatischen Zustände eindeutig definiert. In der diabatischen Darstellung nimmt der Hamilton-Operator (2-8) folgende Gestalt an [69]:

$$H = T_N \mathbf{1} + W(Q) \quad ; \quad \mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2-10)$$

$W(Q)$ ist die nichtdiagonale Potential-Matrix in der diabatischen Darstellung. Im Gegensatz zu den adiabatischen Potentialenergien $V_1(Q), V_2(Q)$ können sich die Diagonalelemente $W_{11}(Q), W_{22}(Q)$ von $W(Q)$ als Funktion der Kerngeometrie kreuzen. Die Elemente von $W(Q)$ sind daher glattere Funktionen der Kernkoordinaten als die adiabatischen Potentiale.

Wir entwickeln $W(Q)$ um eine Referenzgeometrie Q_0 der Kerne, wobei es zweckmäßig ist, die Potentiale als Grundzustandspotential $V_0(Q)$ plus Anregungsenergie darzustellen. Die Taylor-Entwicklung der Anregungsenergie wird in der einfachsten Näherung nach dem linearen Term abgebrochen:

$$H = \{T_N + V_0(Q)\} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_1 + \sum_j \kappa_j^{(1)} Q_j & W_0^{(12)} + \sum_j \lambda_j^{(12)} Q_j \\ W_0^{(21)} + \sum_j \lambda_j^{(21)} Q_j & E_2 + \sum_j \kappa_j^{(2)} Q_j \end{pmatrix}. \quad (2-11)$$

Die Konstanten E_1 und E_2 entstammen dem Term nullter Ordnung aus der Potentialentwicklung auf der Diagonalen von $W(Q)$ und bezeichnen die vertikale Energiedifferenz an der Stelle Q_0 zwischen dem Grundzustandspotential und dem jeweiligen angeregten elektronischen Zustand. Die Konstanten $W_0^{(12)}$ und $W_0^{(21)}$ aus der Potentialentwicklung nullter Ordnung der Außerdiagonalen von $W(Q)$ ergeben sich zu null, wenn die beteiligten Zustände eine verschiedene Symmetrie haben (siehe Abschnitt 2.2). Die Koeffizienten κ in der Diagonalen des Hamilton-Operators werden nach [69] vibronische „*intrastate*“-Kopplungselemente genannt. Sie sind ein Maß für die Kopplung einzelner Schwingungsmoden innerhalb eines elektronischen Zustandes. Dagegen bezeichnet man die Koeffizienten λ in der Außerdiagonalen des Hamilton-Operators als „*interstate*“-Kopplungselemente, da die entsprechenden Schwingungsmoden die beiden betrachteten elektronischen Zustände miteinander koppeln.

$V_0(Q)$, E_1 , E_2 und die Koeffizienten κ und λ können mit quantenchemischen Rechenmethoden [70, 141] erhalten werden. Sie sind in dieser Arbeit als gegeben vorausgesetzt.

Für die oben eingeführte Referenzgeometrie Q_0 wird in der Regel die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls im Grundzustand gewählt. Man entwickelt also den Potentialanteil des Hamilton-Operators im Bereich der sogenannten *Franck-Condon-Zone*. Damit wird der Bereich der Kernkoordinaten bezeichnet, der von den Nullpunktsschwingungen überstrichen wird [3].

Es hat sich gezeigt [12, 23], daß insbesondere die Grobstruktur des Absorptionsspektrums durch die Eigenschaften der Potentialflächen der Endzustände innerhalb des Franck-Condon-Bereichs bestimmt ist. Liegen die für die Dynamik wesentlichen Punkte der Potentialfläche, wie z. B. die konische Durchschneidung, nicht zu weit von der Franck-Condon-Zone entfernt, wird das System durch den Hamilton-Operator in Gleichung (2-11) ausreichend beschrieben. $V_0(Q)$ kann innerhalb der Franck-Condon-Zone als harmonisch angesehen werden, und es ist effizient für die Kernkoordinaten des Systems Normalkoordinaten nach [58] einzuführen.

Man erhält damit für den Hamilton-Operator folgende allgemeine Form (mit $\lambda_j^{(12)} = \lambda_j^{(21)} = \lambda_j$):

$$H = \left(-\frac{1}{2} \sum_j \omega_j \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j Q_j^2 \right) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_1 + \sum_j \kappa_j^{(1)} Q_j & W_0^{(12)} + \sum_j \lambda_j Q_j \\ W_0^{(21)} + \sum_j \lambda_j Q_j & E_2 + \sum_j \kappa_j^{(2)} Q_j \end{pmatrix}. \quad (2-12)$$

Der Summationsindex j läuft hierbei über die Anzahl der betrachteten Normalkoordinaten.

Die geeignete Auswahl der Schwingungskordinaten ist eines der zentralen Probleme in der Simulation dynamischer Prozesse.

Im Rahmen der hier diskutierten Näherungen wird die Relevanz von Schwingungsmoden für das dynamische Problem durch die Kopplungsparameter $\kappa_j^{1,2}$ und λ_j bestimmt. Diese können entweder mit quantenchemischen ab-initio-Rechenmethoden bestimmt werden, oder auf empirische Weise durch die Analyse experimenteller Spektren, z. B. Absorptions- oder Resonanz-Raman-Spektren gewonnen werden [122].

Im folgenden soll mittels Symmetrieüberlegungen der Hamilton-Operator in Gleichung (2-12) genauer spezifiziert und verschiedene Typen von Schwingungsmoden vorgestellt werden.

2.2 Symmetrieüberlegungen

Mit Hilfe der Gruppentheorie ist es möglich, anhand der Symmetrie zu entscheiden, ob eine Wechselwirkung zwischen zwei Zuständen prinzipiell erlaubt ist. Man bildet dazu das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen aller involvierten Komponenten. Ist die totalsymmetrische Darstellung in dem direkten Produkt enthalten, so ist der Übergang symmetrieerlaubt [19, 42]. Dieses Verfahren liefert allerdings keine Aussage über die Stärke der Wechselwirkung.

Betrachten wir nun als einfachen Fall ein nichtentartetes elektronisches Zwei-Zustands-System. Weiterhin sei angenommen, daß die beiden elektronischen Zustände Φ_g^d und Φ_u^d verschiedene Symmetrien besitzen, die mit den Indizes g und u gekennzeichnet sind. Der konstante Anteil des Außerdiagonalelements lautet demnach:

$$W_0^{(gu)} = \langle \Phi_g^d(0) | H(0) | \Phi_u^d(0) \rangle = 0, \quad (2-13)$$

da der Hamilton-Operator sich immer totalsymmetrisch transformiert. Für den linearen Anteil des Außerdiagonalelements ergibt sich nach der Taylor-Entwicklung die bereits eingeführte „interstate“-Kopplung λ_j ,

$$\lambda_j = \langle \Phi_g^d | \frac{\partial H}{\partial Q_j} | \Phi_u^d \rangle. \quad (2-14)$$

Der Quotient $\partial H / \partial Q_j$ transformiert sich wie die Normalkoordinate Q_j . Aufgrund der Symmetrie-Auswahlregel ist λ_j nur dann ungleich null, wenn es sich bei Q_j um eine nicht-totalsymmetrische Normalkoordinate handelt.

Dagegen ergibt sich für die „intrastate“-Kopplung κ_j wegen

$$\kappa_j^{(g)} = \langle \Phi_g^d | \frac{\partial H}{\partial Q_j} | \Phi_g^d \rangle, \quad \kappa_j^{(u)} = \langle \Phi_u^d | \frac{\partial H}{\partial Q_j} | \Phi_u^d \rangle \quad (2-15)$$

nur dann ein von null verschiedener Wert, wenn sich die Normalkoordinate Q_j totalsymmetrisch transformiert.

Mit Hilfe dieser Symmetriebetrachtung kann also einfach gezeigt werden, daß im Hamilton-Operator in Gleichung (2-12) auf der Außerdiagonalen nur Moden mit nicht-totalsymmetrischer Symmetrie stehen können. Aufgrund ihrer Eigenschaft, zwei Zustände miteinander zu koppeln, werden diese Schwingungsmoden auch *Kopplungsmoden* genannt. Auf der Diagonalen können im Hamilton-Operator dagegen nur totalsymmetrische Moden stehen. Sie modulieren abhängig von der Schwingungsauslenkung den

Energieabstand zwischen den beiden elektronischen Zuständen. Man nennt sie daher auch *Tuningmoden* [69].

2.3 Matrixrepräsentation

Zur Bestimmung der Matrixelemente des Hamiltonoperators (2-12) schreiben wir diesen in der zweiten Quantisierung mit Aufsteige-Operatoren a^\dagger und Absteige-Operatoren a für den harmonischen Oszillator [18]. Diese Operatoren haben die Eigenschaft

$$a^\dagger |\phi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\phi_{n+1}\rangle \quad (2-16)$$

$$a |\phi_n\rangle = \sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle, \quad (2-17)$$

wobei $|\phi_n\rangle$ eine harmonische Oszillatorfunktion bezeichnet. Für die Matrixrepräsentation wird sinnvollerweise die Basis des harmonischen Oszillators gewählt. Da bis zu drei Moden betrachtet werden, müssen Matrixelemente der Operatoren in der direkten Produktbasis bestimmt werden. So ergibt sich aus Gleichung (2-16) für z. B. die Kopplungsmode wie sie im folgenden Abschnitt benötigt wird:

$$\langle \phi_{v_k} | \langle \phi_{v_1} | \langle \phi_{v_2} | a_k^\dagger | \phi_{v_2'} \rangle | \phi_{v_1'} \rangle | \phi_{v_k'} \rangle = \sqrt{n+1} \delta_{v_k, v_k'+1} \delta_{v_1, v_1'} \delta_{v_2, v_2'} \quad (2-18)$$

und aus Gleichung (2-17):

$$\langle \phi_{v_k} | \langle \phi_{v_1} | \langle \phi_{v_2} | a_k | \phi_{v_2'} \rangle | \phi_{v_1'} \rangle | \phi_{v_k'} \rangle = \sqrt{n} \delta_{v_k+1, v_k'} \delta_{v_1, v_1'} \delta_{v_2, v_2'}. \quad (2-19)$$

Dabei sind die harmonischen Oszillatorfunktionen ϕ mit den Indizes v_k die Basis der Kopplungsmode. Funktionen mit den Indizes v_1 und v_2 stellen entsprechend die Basis der jeweiligen Tuningmode dar. Es ergibt sich somit eine relativ dünn besetzte Matrixdarstellung für den Gesamthamilton-Operator, die bei zwei elektronischen Zuständen die Dimension $2 \cdot n_{v_k} \cdot n_{v_1} \cdot n_{v_2}$ besitzt, wobei n_x die Anzahl der harmonischen Oszillatorfunktionen für die entsprechende Schwingungsmode bezeichnet.

2.4 Modell-Hamilton-Operator für Pyrazin

Die vibronische Kopplung der angeregten Zustände $S_1(n\pi^*)$ mit ${}^1B_{3u}$ -Symmetrie und $S_2(\pi\pi^*)$ mit ${}^1B_{2u}$ -Symmetrie von Pyrazin über die nicht

totalsymmetrische Mode ν_{10a} mit B_{1g} -Symmetrie ist ein etabliertes und intensiv untersuchtes Modell für vibronische Kopplung in aromatischen Molekülen. Pyrazin gehört zu der Klasse der biologisch relevanten Diazine [15] und stellt mit seinem photophysikalisch und photochemisch interessantem Verhalten einen Prototyp für größere Moleküle dar. Es zeigt sowohl in der Gasphase als auch in kondensierter Materie Fluoreszenz und Phosphoreszenz und ermöglicht dadurch eine Untersuchung mit einer Vielzahl spektroskopischer Methoden.

Pyrazin gehört zu der Punktgruppe D_{2h} und aus in Abschnitt 2.2 auf Seite 10 beschriebenen Gründen ist die nichtplanare Deformationsmode ν_{10a} als einzige Normalmode in der Lage ist die elektronischen Zustände S_1 und S_2 linear zu koppeln. Neben dieser Kopplungsmode besitzt Pyrazin fünf weitere Normalmoden ($\nu_1, \nu_2, \nu_{6a}, \nu_{8a}, \nu_{9a}$) die sich totalsymmetrisch transformieren und somit als Tuningmoden auftreten können.

Bereits früh zeigte sich die vibronische Aktivität der ν_{10a} -Mode in Absorptions-, Fluoreszenz- und Resonanz-Raman-Spektren [52, 59, 85, 92, 134, 149]. Die starke Anregung dieser Mode im Absorptionsspektrum und die starke Verringerung ihrer Frequenz im elektronischen S_1 -Zustand verglichen mit dem S_0 -Zustand konnten mit dem Standardmodell der vibronischen Kopplung, welches beide angeregten Zustände $S_1(n\pi^*)$ und $S_2(\pi\pi^*)$ sowie die Kopplungsmode ν_{10a} beinhaltet, quantitativ erklärt werden [11, 14, 46, 61, 62, 135].

Heider und Fischer [43] waren dann die ersten, die in ihren theoretischen Betrachtungen die totalsymmetrische Mode ν_{6a} miteinbezogen. Sie konnten damit die in den Spektren [85, 92, 134, 149] beobachtete anharmonische Kopplung zwischen ν_{10a} und ν_{6a} , sowie die starke Anregung von ν_{10a} durch einen sogenannten *intensity borrowing*-Mechanismus [47, 49] deuten. Im Resonanz-Raman-Spektrum des S_2 -Zustandes von Pyrazin [125] fand man nur die Fundamentalen, die Obertöne und Kombinationen der beiden totalsymmetrischen Moden ν_1 und ν_{6a} . Auf der Basis dieser spektroskopischen Daten wurde semi-empirisch eine tiefliegende konische Durchschneidung der S_1 und S_2 -Potentialenergieflächen identifiziert [107].

Mit einem Modell aus zwei Zuständen (S_1, S_2) und drei Moden (Kopplungsmode ν_{10a} und die Tuningmoden ν_1, ν_{6a}) konnte die Dynamik dieses Systems und das Absorptionsspektrum berechnet werden. Es lies sich teilweise die nahezu vollständige Strukturlosigkeit der S_2 -Absorptionsbande erklären, sowie der ultraschnelle elektronische Zerfall des S_2 -Zustandes in den S_1 -Zustand. Letzterer liefert ein anschauliches Beispiel für die Kasha-

Regel [63], die für isolierte größere Moleküle das Nichtvorhandensein einer Fluoreszenz aus den elektronischen Zuständen S_n, T_n für $n \geq 2$ postuliert. Damit wird impliziert, daß der elektronische Zerfall schneller vonstatten gehen muß als typische Fluoreszenz-Lebenszeiten. Die nur teilweise Erklärung des Absorptionsspektrums lag an der Notwendigkeit, das berechnete Spektrum mit einer zusätzlichen phänomenologischen Zerfallszeit von 88 fs zu falten, um die experimentellen Daten [125] reproduzieren zu können.

Weitere theoretische Betrachtungen an diesem Modell lieferten Einblicke in die „pump-probe“-Spektroskopie [121] und in zeitaufgelöste Ionisationsspektroskopie [110] von ultraschnellen Prozessen. In [108] wurde erstmals zur Interpretation der Phänomene neben der numerisch einfacheren Wellenfunktionspropagation [26] ein *Dichtematrix-Formalismus* (siehe Abschnitt 3.2 auf Seite 23) diskutiert. Für ein besseres Verständnis der Dynamik wurde in [81] die Kopplungsstärke der Kopplungsmode ν_{10a} variiert. Man erkannte, daß nach dem schnellen elektronischen Zerfall aus dem S_2 -Zustand die Schwingungsdynamik näherungsweise durch die Dynamik im adiabatischen Grundzustand bestimmt ist. Mit quantenchemischen ab-initio Rechnungen [112, 145] wurde die Genauigkeit des Modells verbessert. Weiterhin wurde die Mode ν_{9a} als dritte Tuningmode hinzu genommen. Die beiden weiteren totalsymmetrischen Tuningmoden ν_2 und ν_{8a} erwiesen sich als spektroskopisch inaktiv. Trotz des erweiterten Modells blieb das Problem der notwendigen phänomenologischen Zerfallszeit T_2 in den Absorptionsspektren [112, 120] von etwa 30 bis 35 fs bestehen. Auch die Betrachtung aller sechs totalsymmetrischen Tuningmoden sowie die Anwendung der Pfad-Integral-Methode auf ein 24-Moden-Modell des Pyrazins [71] konnte dieses Problem nicht lösen.

Genauere ab-initio Untersuchungen [116] ergaben, daß bei entsprechender Auslenkung der beteiligten Schwingungsmoden eine Wechselwirkung des S_2 -Zustandes mit dem elektronischen Grundzustand S_0 nicht vernachlässigt werden darf. Eine konische Durchschneidung von S_2 mit S_0 könnte ein wesentlicher Grund für die starke Verbreiterung des Absorptionsspektrums sein.

Die Verwendung der MCTDH-Methode zur Propagation eines Wellenpaketes, bei der die verwendete Basis nach jedem Propagationsschritt angepaßt wird [100], erlaubte es alle 24 Schwingungsfreiheitsgrade des Pyrazins zu behandeln. Mit den Ergebnissen dieser Methode ist zur Berechnung der Absorptionsspektren nur noch eine zusätzliche phänomenologische Zerfallszeit von 150 fs nötig [100].

Neben den vorgestellten quantenmechanischen Methoden zur Berechnung der Dynamik von Pyrazin-Modellen, gibt es auch einige semi-klassische Ansätze [91, 99, 130] mit vergleichbaren Ergebnissen, deren numerischer Aufwand deutlich geringer ist.

In Abbildung 2.1 sind die Schnitte durch die Potentialenergieflächen für die totalsymmetrischen Tuningmoden Q_1 und Q_{6a} sowie für die Kopplungsmoden Q_{10a} dargestellt. Zusätzlich wurden die Schwingungsauslenkungen der Normalmoden skizziert. In Tabelle 2.1 sind alle für das Pyrazin-Modell relevanten Parameter zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Vertikale elektronische Anregungsenergie, intrastate (κ), interstate (λ) Kopplungskonstanten und Schwingungsfrequenzen (ω) für das Pyrazin-Modell. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben [108].

	$S_1[{}^1B_{3u}(n\pi^*)]$	λ	$S_2[{}^1B_{2u}(\pi\pi^*)]$	ω
	$\kappa_j^{(1)}$		$\kappa_j^{(2)}$	
E	3.94		4.84	
$\nu_1(A_g)$	0.037		-0.254	0.126
$\nu_{6a}(A_g)$	-0.105		0.149	0.074
$\nu_{10a}(B_{1g})$		0.262		0.118

Für die hier untersuchten dissipativen Effekte an konischen Durchschneidungen werden wir uns auf ein Zwei-Moden-Modell bzw. auf das Drei-Moden-Modell nach [107, 108] beschränken. Damit leitet sich aus Gleichung (2-12) auf Seite 9 der System-Hamilton-Operator für Pyrazin mit einer Kopplungs- und maximal zwei Tuningmoden wie folgt ab:

$$\begin{aligned}
 H = & \left\{ -\frac{1}{2}\omega_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2}\omega_k Q_k^2 + \sum_{j=1,2} \left(-\frac{1}{2}\omega_j \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \frac{1}{2}\omega_j Q_j^2 \right) \right\} \mathbf{1} \\
 & + \sum_{j=1,2} \begin{pmatrix} E_1 + \kappa_j^{(1)} Q_j & \lambda Q_k \\ \lambda Q_k & E_2 + \kappa_j^{(2)} Q_j \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{2-20}$$

In der zweiten Quantisierung ergibt sich daraus (siehe Abschnitt 2.3):

$$H = \left\{ \omega_k (a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2}) + \sum_{j=1,2} \omega_j (a_j^\dagger a_j + \frac{1}{2}) \right\} \mathbf{1} + \sum_{j=1,2} \begin{pmatrix} E_1 + \frac{\kappa_j^{(1)}}{\sqrt{2}} (a_j^\dagger + a_j) & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (a_k^\dagger + a_k) \\ \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (a_k^\dagger + a_k) & E_2 + \frac{\kappa_j^{(2)}}{\sqrt{2}} (a_j^\dagger + a_j) \end{pmatrix}. \quad (2-21)$$

Der Index k kennzeichnet die Kopplungsmode und der Index j die Tuningmoden.

2.5 Modell-Hamilton-Operator für das Ethen-Kation

Neben Pyrazin wird in dieser Arbeit die Dynamik des Ethen-Kations untersucht. Größter Unterschied zum Pyrazin ist die mit 1.9 eV mehr als doppelt so große Energielücke der beiden betrachteten elektronischen Zustände. Lange Zeit nahm man an [35, 36, 75, 124], daß nicht-adiabatische Effekte nur dann einen ausgeprägten Charakter haben, wenn die Energielücke der wechselwirkenden Zustände nicht größer, als etwa die doppelte Schwingungsfrequenz ist. Dies trifft für das Ethen-Kation definitiv nicht zu. Dennoch wies die zweite Bande des Photoelektronenspektrums von Ethen [88, 133], ähnlich dem Absorptionsspektrum des S_2 -Zustandes von Pyrazin eine starke Verbreiterung auf. Gibt man jedoch das Ein-Moden-Modell zur Simulation der Dynamik auf, so erkennt man wie beim Pyrazin eine dramatische Verstärkung nicht-adiabatischer Effekte, die auch bei größeren Energielücken eine bestimmende Rolle spielen [13, 25].

Ethen gehört zu der Punktgruppe D_{2h} . Ähnlich wie beim Pyrazin kann der Grundzustand \tilde{X} des Ethen-Kations mit ${}^2B_{2u}$ -Symmetrie¹ mit dem ersten angeregten Zustand \tilde{A} von ${}^2B_{2g}$ -Symmetrie nur über genau eine Normalmode linear koppeln. Hierbei handelt es sich um die Torsionsmode ν_4 mit A_u -Symmetrie. Weiterhin besitzt Ethen drei Normalmoden ν_1, ν_2, ν_3 , die sich totalsymmetrisch transformieren und somit Tuningmoden darstellen können.

In Abbildung 2.2 sind die Schnitte durch die Potentialenergieflächen für die totalsymmetrischen Tuningmoden Q_1 und Q_2 sowie für die Kopp-

¹Das Ethen-Kation besitzt ein ungepaartes Elektron. Dies führt zu einer Spinmultiplizität von zwei und wird durch den hochgestellten Index 2 des Symmetrierassensymbols angezeigt.

lungsmode Q_4 . Zusätzlich wurden die Schwingungsauslenkungen der Normalmoden skizziert. Die für das Ethen-Kation-Modell verwendeten Parameter sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Tabelle 2.2: Vertikale elektronische Anregungsenergie, intrastate (κ) und inter-state (λ) Kopplungskonstanten und die Schwingungsfrequenzen (ω) für das Ethen-Kation-Modell. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben [108].

	$\tilde{X}(^2B_{2u})$	λ	$\tilde{A}(^2B_{2g})$	ω
	$\kappa_j^{(1)}$		$\kappa_j^{(2)}$	
E	10.75		12.65	
$\nu_1(A_g)$	0.024		-0.362	0.360
$\nu_2(A_g)$	-0.236		0.330	0.205
$\nu_4(A_u)$		0.402		0.110

Da für die Tuningmode ν_3 keine Anzeichen ihrer Beteiligung an der Spektroskopie vorlagen, wurde in [67] ein Modell bestehend aus drei Moden (ν_1, ν_2 und ν_4) und zwei Zuständen zur Berechnung des Photoelektronenspektrums mit Erfolg vorgeschlagen. Die beim Pyrazin so kritische zusätzliche Zerfallszeit zur Simulation der Absorptionsspektren liegt beim Ethen-Kation für das Photoelektronenspektrum mit etwa 100 fs deutlich höher und spielt daher nur eine untergeordnete Rolle.

Untermuert wurde dieses Modell durch vollständige ab-initio Rechnungen sowohl für die benötigten Kopplungsparameter als auch für die Dynamik des Systems [66]. Es wurde deutlich, daß die am Ethen-Kation untersuchte konische Durchschneidung einen Prototypen für Systeme mit offenen Valenzschalen darstellt und damit für Dissoziationsreaktion eine große Relevanz besitzt. Als weiteres Beispiel sei hier auf die starken nicht-adiabatischen Effekten des NO_2 verwiesen [53], welches ebenfalls eine offene Valenzschale besitzt.

Eine weitergehende Untersuchung der Dynamik durch die Einbeziehung der Schwingungskohärenzen [108] und die Transformation in die adiabatische Basis [82], ergaben tiefere Einblicke in den Einfluß der konischen Durchschneidung auf dieses System.

Das Ethen-Kation dient in dieser Arbeit als zweites Modell, um die am Pyrazin diskutierten Effekte zu verifizieren. Wir beschränken uns daher

lediglich auf ein Modell mit zwei involvierten Moden, der Kopplungsmode ν_4 und der Tuningmode ν_2 . Bei der Mode ν_1 (siehe Abbildung 2.2) liegt die konische Durchschneidung energetisch so weit oben, daß sie für die Dynamik nur eine untergeordnete Rolle spielt, auch wenn ihr in [67] ein großer aber indirekter Einfluß zugesprochen wird. Der Hamilton-Operator für das Ethen-Kation ergibt sich also wie folgt:

$$H = \left\{ -\frac{1}{2}\omega_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2}\omega_k Q_k^2 + -\frac{1}{2}\omega_1 \frac{\partial^2}{\partial Q_1^2} + \frac{1}{2}\omega_1 Q_1^2 \right\} \mathbf{1} \quad (2-22)$$

$$+ \begin{pmatrix} E_1 + \kappa_1^{(1)} Q_1 & \lambda Q_k \\ \lambda Q_k & E_2 + \kappa_1^{(2)} Q_1 \end{pmatrix}.$$

Der Ansatz der Produktbasis und die Matrixrepräsentation ergibt sich analog zum vorangegangenen Abschnitt.

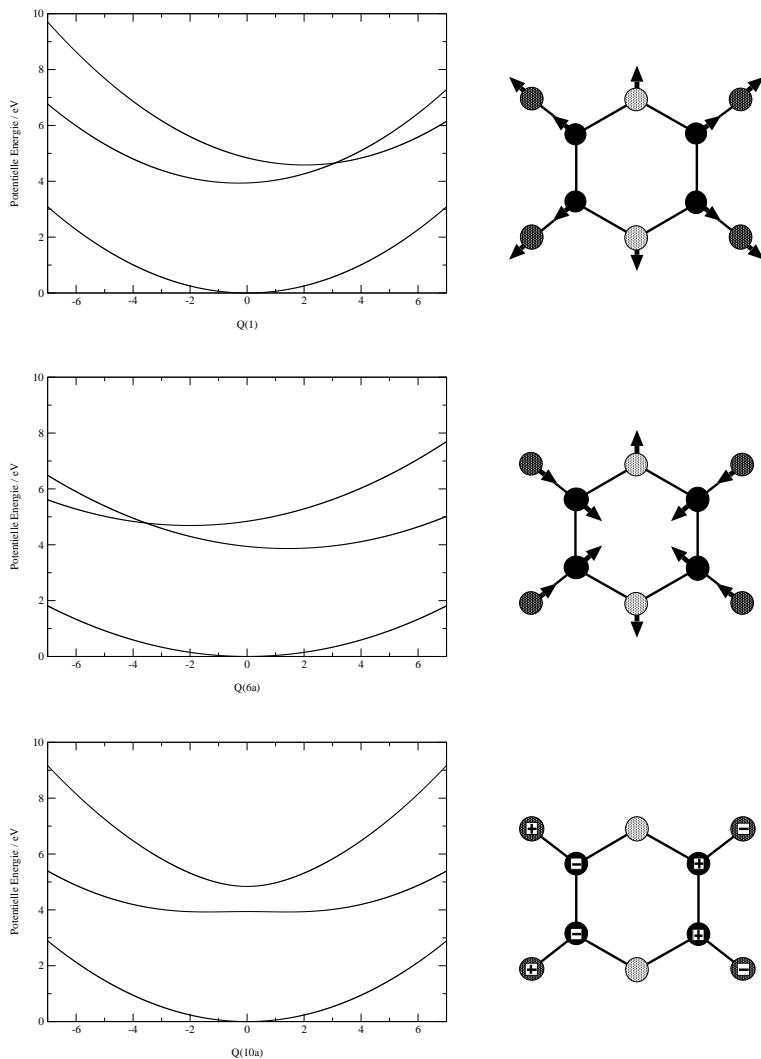


Abbildung 2.1: Schnitte durch die Potentialflächen S_0 , S_1 und S_2 des Pyrazins entlang der Normalkoordinaten Q_1 , Q_{6a} und Q_{10a} (von oben nach unten).

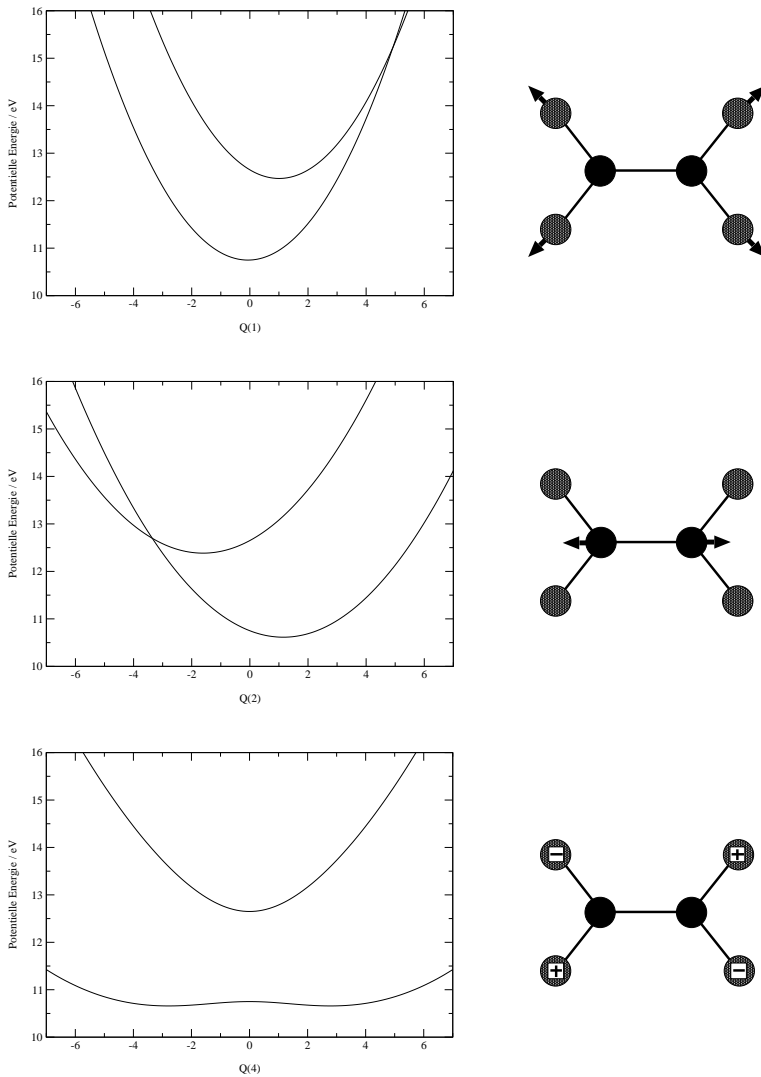


Abbildung 2.2: Schnitte durch die Potentialflächen \tilde{X} und \tilde{A} des Ethenkations entlang der Normalkoordinaten Q_1 , Q_2 und Q_4 (von oben nach unten).

Modell zur Beschreibung dissipativer Dynamik

Nachdem im vorherigen Kapitel der benötigte Hamilton-Operator abgeleitet wurde, soll nun die zeitliche Entwicklung quantenmechanischer Systeme unter Berücksichtigung dissipativer Effekte betrachtet werden.

Hierzu wird als mathematisches Hilfsmittel ein Dichtematrix-Formalismus benutzt, der, unter Verwendung bestimmter Näherungen, zu den sogenannten Redfield-Gleichungen führt [8, 79, 80, 101]. Die Redfield-Gleichungen bilden die Grundlage für die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Berechnungen. Weiterhin wird beschrieben, wie mit Hilfe der *säkularen Näherung* einfachere Ratengleichungen gefunden werden können, die zum einen den numerischen Aufwand der Dynamiksimulation deutlich reduzieren, zum anderen die Parallele zu den bereits gut bekannten *Master-Gleichungen* [51], im speziellen der *Pauli-Master-Gleichung*, herstellen. Schließlich wird auf die spezielle Darstellung des System-Hamilton-Operators und der Kopplung ans umgebene Bad eingegangen, sowie alle nötigen Gleichungen zur numerischen Berechnung der Dynamik aufgestellt.

Die hier vorgestellten theoretischen Ableitungen beruhen zumeist auf den Lehrbüchern von K. Blum [8] und W. H. Louisell [80], sowie den Artikeln von A. G. Redfield [101] und W. H. Louisell [79].

3.1 Zeitliche Entwicklung quantenmechanischer Systeme

Die zeitliche Entwicklung quantenmechanischer Zustände ist durch die *Schrödinger-Gleichung* bestimmt [86]:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi(t)\rangle \quad (3-1)$$

Dabei ist der Hamilton-Operator H in Gleichung (3-1) in der Regel zeitunabhängig. Möchte man jedoch z. B. den Einfluß eines Strahlungsfeldes auf

das zu untersuchende System betrachten, so kann H einen zeitabhängigen Wechselwirkungsterm $V(t)$ beinhalten.

Nehmen wir zunächst an, das zu untersuchende System sei durch den zeitunabhängigen Hamilton-Operator H vollständig beschrieben und $|\mu_n\rangle$ sei eine Eigenfunktion mit dem Energie-Eigenwert E_n :

$$H|\mu_n\rangle = E_n|\mu_n\rangle \quad (3-2)$$

Wenn die Eigenfunktion $|\mu_n\rangle$ das System zu der Zeit $t = 0$ beschreibt, so befindet sich das System zu einer beliebigen Zeit t im Zustand:

$$|\mu_n(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)E_n t}|\mu_n\rangle \quad (3-3)$$

Allgemein kann jede Lösung der Schrödinger-Gleichung (3-1) bzw. jeder Zustand des Systems durch eine Linearkombination von Eigenzuständen $|\mu_n\rangle$ beschrieben werden:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_n C_n |\mu_n(t)\rangle \\ &= \sum_n C_n e^{-(i/\hbar)E_n t} |\mu_n\rangle, \end{aligned} \quad (3-4)$$

wobei die Koeffizienten C_n zeitunabhängig sind.

Mit Hilfe der Definition der Exponential-Operator-Funktion

$$e^{-(i/\hbar)Ht} = 1 - \frac{i}{\hbar}Ht - \frac{1}{2\hbar^2}H^2t^2 + \dots \quad (3-5)$$

und ihrer Anwendung auf die Eigenzustände $|\mu_n\rangle$, sowie der Berücksichtigung von Gleichung (3-3) für jeden Term, erhält man:

$$e^{-(i/\hbar)Ht}|\mu_n\rangle = e^{-(i/\hbar)E_n t}|\mu_n\rangle. \quad (3-6)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (3-6) in Gleichung (3-4) und unter Berücksichtigung eines Anfangszustandes (Zeitpunkt $t = 0$)

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n C_n |\mu_n\rangle \quad (3-7)$$

erhält man

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-(i/\hbar)Ht} \sum_n C_n |\mu_n\rangle \\ &= e^{-(i/\hbar)Ht} |\psi(0)\rangle. \end{aligned} \quad (3-8)$$

Gleichung (3-8) macht deutlich, daß der Operator $e^{-(i/\hbar)Ht}$ alle Informationen für die zeitliche Entwicklung jedes Zustandes $|\psi(t)\rangle$ des Systems beinhaltet. Zur expliziten Berechnung von $|\psi(t)\rangle$ nach Gleichung (3-4) sind die Eigenzustände und Eigenwerte des Hamilton-Operators H notwendig.

Ist der Hamilton-Operator explizit zeitabhängig, lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H(t)|\psi(t)\rangle, \quad (3-9)$$

sie besitzt nun keine so einfache Lösung mehr wie Gleichung (3-8).

Durch die Einführung eines sogenannten *Zeitentwicklungsoperators* $U(t)$:

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \quad (3-10)$$

erhält man nach Einsetzen in Gleichung (3-9)

$$i\hbar \frac{\partial U(t)}{\partial t} = H(t)U(t). \quad (3-11)$$

Für den Fall, daß der Hamilton-Operator H zeitunabhängig ist, ergibt sich:

$$U(t) = e^{-(i/\hbar)Ht}. \quad (3-12)$$

Mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators $U(t)$ werden die folgenden Ableitungen kompakter. In einer leicht modifizierten Form findet er auch bei der Einführung des Wechselwirkungsbildes Verwendung.

3.2 Dichteoperator ρ

Ein allgemeiner Zustand eines Systems, bestehend aus einer Mischung mehrerer Zustände $|\psi_n\rangle$ mit unterschiedlichen statistischen Wichtungen W_n , soll beschrieben werden. Dieser kann mit Hilfe eines sogenannten *Dichte-*, oder auch *statistischen Operators* [32], definiert werden:

$$\rho = \sum_n W_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (3-13)$$

Wählt man für die Darstellung der Zustände $|\psi_n\rangle$ eine Basis, sinnvollerweise eine Orthonormalbasis, wie z. B. die des harmonischen Oszillators, so erhält man mit

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= \sum_{m'} a_{m'}^{(n)} |\phi_{m'}\rangle \\ \langle \psi_n| &= \sum_m a_m^{(n)*} \langle \phi_m| \end{aligned} \quad (3-14)$$

die Matrixrepräsentation des Dichteoperators, die in fetter Schrift dargestellte Dichtmatrix

$$\rho = \sum_{nm'm} W_n a_{m'}^{(n)} a_m^{(n)*} |\phi_{m'}\rangle \langle \phi_m|. \quad (3-15)$$

Die Matrixelemente von ρ berechnen sich zu:

$$\rho_{m'm} = \langle \phi_{m'} | \rho | \phi_m \rangle = \sum_n W_n a_{m'}^{(n)} a_m^{(n)*}. \quad (3-16)$$

Die Diagonalelemente der Dichtematrix ρ_{mm} geben die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein System im Zustand $|\phi_m\rangle$ zu finden ist.

$$\rho_{mm} = \sum_n W_n |a_m^{(n)}|^2. \quad (3-17)$$

Aufgrund der vorausgesetzten Orthonormalität der Basisfunktionen muß die Summe aller Diagonalelemente, auch die Spur der Matrix genannt, eins ergeben:

$$\text{Sp}(\rho) = \sum_m \rho_{mm} = 1 \quad (3-18)$$

Die Spurbildung in Gleichung (3-18) entspricht einer Integration über sämtliche Freiheitsgrade des betrachteten Systems. Daraus wird deutlich, daß die Spur einer Dichtematrix eine Konstante ihrer Repräsentation ist. Sie ist also von der zu ihrer Darstellung verwendeten Basis unabhängig.

Außerdem ist es interessant zu wissen, ob sich ein System in einem reinen oder gemischten Zustand befindet. Ein harmonischer Oszillator ohne jegliche Wechselwirkung mit der Umgebung kann bei null Kelvin mit nur einem Zustandsvektor beschrieben werden, nämlich mit dem Vektor für den Schwingungsgrundzustand. Dieses System befindet sich also in einem *reinen* Zustand. In diesem Fall gilt

$$\text{Sp}(\rho^2) = (\text{Sp}(\rho))^2. \quad (3-19)$$

Erhöht man die Temperatur des Oszillators, so ist der Zustand gemäß der Boltzmann-Verteilung durch ein Gemisch von mehreren Eigenzuständen beschrieben. Man spricht dann von einem *gemischten* Zustand und es gilt:

$$\text{Sp}(\rho^2) < (\text{Sp}(\rho))^2. \quad (3-20)$$

Der Erwartungswert eines beliebigen Operators O ist gegeben durch die Spur des Produktes aus ρ und O in einer gegebenen Basis:

$$\langle O \rangle = \text{Sp}(\rho O) \quad (3-21)$$

Jede Information über ein quantenmechanisches System kann mit Hilfe sinnvoll gewählter Operatoren und der Berechnung ihrer Erwartungswerte erhalten werden. Da dies mit Gleichung (3-21) für jeden Operator uneingeschränkt möglich ist, muß umgekehrt die Dichtematrix alle physikalisch relevanten Information über das System in sich vereinen.

Neben den bereits erwähnten Diagonalelementen der Dichtematrix bezeichnet man im allgemeinen die Außerdiagonalelemente als Kohärenzen [1]. In der Spektroskopie bekannte Interferenzphänomene, wie z. B. „*quantum-beats*“ können mit Hilfe des Dichtematrix-Formalismus, im speziellen durch die Außerdiagonalelemente, beschrieben werden. Allgemein läßt sich eine Beziehung aufstellen zwischen Interferenzeffekten dieser Art und den Kohärenzen der entsprechenden Dichtematrix. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer *kohärenten Superposition* von Basiszuständen, wenn die Außerdiagonalelemente der Dichtematrix von null verschieden sind, und von einer *inkohärenten Superposition*, wenn die Dichtematrix Diagonalgestalt annimmt [16].

Mit Hilfe der Dichtematrix ist ein adäquates mathematisches Instrument gefunden, mit dem die statistischen Eigenschaften gedämpfter Systeme beschrieben werden können. Für eine weiterführende Diskussion der Eigenschaften von Dichteoperatoren sei auf das Lehrbuch von Karl Blum [8] verwiesen.

3.3 Liouville-Gleichung

Mit Hilfe der Definitionen in Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.2 ist man in der Lage, sich die zeitliche Entwicklung quantenmechanischer Systeme, welche durch die Dichtematrix repräsentiert werden, näher zu betrachten.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ soll gelten, daß das zu betrachtende System durch den Dichteoperator

$$\rho(0) = \sum_n W_n |\psi_n(0)\rangle \langle \psi_n(0)| \quad (3-22)$$

beschrieben ist. Analog zu Gleichung (3-10) auf Seite 23 variieren die Zustände $|\psi_n\rangle$ mit der Zeit und der Dichteoperator kann wie folgt als Funktion der

Zeit geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 \rho(t) &= \sum_n W_n |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)| \\
 &= \sum_n W_n U(t) |\psi_n(0)\rangle \langle \psi_n(0)| U^\dagger(t) \\
 &= U(t) \hat{\rho}(0) U^\dagger(t).
 \end{aligned} \tag{3-23}$$

Differenziert man Gleichung (3-23), benutzt Gleichung (3-8) und setzt diesen Zwischenschritt in Gleichung (3-23) ein, so erhält man:

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H(t), \rho(t)]. \tag{3-24}$$

Diese Differentialgleichung wird in der Literatur [8, 80] als *Liouville-von Neumann-* oder nur als *Liouville-Gleichung* bezeichnet, in Anlehnung an Bewegungsgleichungen in der klassischen Mechanik [136]. Durch die Lösung dieser Gleichung und Benutzung von Gleichung (3-21) ist es möglich, zeitabhängige Observablen und damit die Dynamik des zu untersuchenden Systems zu studieren. Diese Gleichungen bilden daher die Grundlage aller folgenden Ableitungen. Zu ihrer expliziten Lösung bedarf es jedoch noch einiger Annahmen und Näherungen, da die Matrixrepräsentation des Dichteoperators ρ für chemisch relevante Systeme eine viel zu hohe Dimension besitzt, als daß die Bewegungsgleichungen technisch lösbar wären. Diese Näherungen sollen nun in den folgenden Abschnitten beschrieben und diskutiert werden.

3.4 Wechselwirkungsbild

Die bis zu diesem Zeitpunkt betrachteten Operatoren O sind im wesentlichen zeitunabhängig, während der Dichteoperator zeitabhängig ist. Man bezeichnet diese Betrachtungsweise als *Schrödinger-Bild*. Das dynamische Verhalten eines reinen Zustandes als Funktion der Zeit wird durch einen Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$, der sich kontinuierlich in der Zeit von einem Initialzustand $|\psi(0)\rangle$ zur Zeit $t = 0$ zu einem Endzustand $|\psi(t)\rangle$ zur Zeit t bewegt, wie in Gleichung (3-10) auf Seite 23 beschrieben [80].

Nehmen wir nun an, daß sich der Hamilton-Operator in einen zeitunabhängigen Teil H_0 und in einen zeitabhängigen Teil $V(t)$ zerlegen läßt.

$$H(t) = H_0 + V(t) \tag{3-25}$$

$V(t)$ beschreibt die Wechselwirkung des Systems mit einem externen zeitabhängigen Feld, welches Übergänge zwischen den Eigenzustände $|\mu_n^{(0)}\rangle$ von H_0 induziert. Analog zu Gleichung (3-8) auf Seite 22 erhält man für die zeitliche Entwicklung eines Zustandes:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_n C(t)_n |\mu(t)_n^{(0)}\rangle \\ &= \sum_n C(t)_n e^{-(i/\hbar)E_n^{(0)}t} |\mu_n^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (3-26)$$

Aus Gleichung (3-26) ist zu ersehen, daß ein Großteil der Zeitabhängigkeit von Zustandsvektoren $|\psi(t)\rangle$ aus dem schnell oszillierendem Exponentialterm resultiert, der durch H_0 verursacht wird. In Anlehnung an den bereits vorgestellten Zeitentwicklungsoperator kann durch Einführung der Transformationsoperatoren

$$\begin{aligned} U(t)_0^\dagger &= e^{+(i/\hbar)H_0t} \\ U(t)_0 &= e^{-(i/\hbar)H_0t} \end{aligned} \quad (3-27)$$

diese Abhängigkeit explizit entfernt werden. Dazu definieren wir:

$$|\psi(t)_I\rangle = e^{+(i/\hbar)H_0t} |\psi(t)\rangle \quad (3-28)$$

$$O(t)_I = e^{+(i/\hbar)H_0t} O e^{-(i/\hbar)H_0t} . \quad (3-29)$$

Setzt man Gleichung (3-28) in Gleichung (3-9) auf Seite 23 unter Berücksichtigung der Definition des Hamilton-Operators in Gleichung (3-25) ein, so erhält man:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)_I\rangle}{\partial t} = V(t)_I |\psi(t)_I\rangle . \quad (3-30)$$

Die Zeitabhängigkeit von $|\psi(t)_I\rangle$ ist damit vollständig durch das externe Potential $V(t)$ bestimmt. Häufig handelt es sich bei diesem Term nur um eine kleine Störung. $|\psi(t)_I\rangle$ oszilliert dadurch nur langsam mit der Zeit, und ist in der Praxis einfacher zu approximieren. Gleichung (3-30) kann dann mit Methoden der zeitabhängigen Störungstheorie gelöst werden. Der Hauptvorteil liegt also in der Abseparation der von H_0 verursachten schnell oszillierenden Terme und in der damit einhergehenden Eröffnung eines störungstheoretischen Zuganges. Die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung eines Systems in Zuständen der Form $|\psi(t)_I\rangle$ und Operatoren $Q(t)_I$ nennt man *Wechselwirkungsbild*. Es wird in dieser Arbeit durch den Index I^1 angezeigt.

¹Den Begriff des Wechselwirkungsbildes findet man in der (englischsprachigen) Literatur meist unter „interaction picture“. Daher stammt die Wahl des Indexes I .

Überführt man mit Hilfe von Gleichung (3-27) den Dichteoperator $\rho(t)$ in das Wechselwirkungsbild, so erhält man

$$\rho(t)_I = e^{+(i/\hbar)H_0t} \rho(t) e^{-(i/\hbar)H_0t} \quad (3-31)$$

und für die Transformation aus dem Wechselwirkungsbild ins Schrödingerbild

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)H_0t} \rho(t)_I e^{+(i/\hbar)H_0t} . \quad (3-32)$$

Anzumerken sei noch, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ die Darstellung im Schrödinger- und Wechselwirkungsbild identisch ist. Einsetzen von Gleichung (3-32) in die Liouville-Gleichung (3-24) auf Seite 26 führt zu

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)_I}{\partial t} = [V(t)_I, \rho(t)_I] . \quad (3-33)$$

Um eine erste genäherte Lösung zu erhalten, wird Gleichung (3-32) formal integriert. Mit der Anfangsbedingung $\hat{\rho}(0)_I$ ergibt sich

$$\rho(t)_I = \rho(0)_I - \frac{i}{\hbar} \int_0^t [V(t')_I, \rho(t')_I] dt' \quad (3-34)$$

Diese Integralgleichung kann nun iterativ gelöst werden. Dabei wurde angenommen, daß für alle Zeiten $t \leq 0$ die Störung $V(t)_I = 0$ sei. Ist weiterhin die Störung $V(t)_I$ für alle Zeiten $t > 0$ klein, dann wird sich $\rho(t)_I$ nicht wesentlich von $\rho(0)_I$ unterscheiden und man erhält für Gleichung (3-34) in erster Ordnung Störungstheorie

$$\rho(t)_I = \rho(0)_I - \frac{i}{\hbar} \int_0^t [V(t')_I, \rho(0)_I] dt' . \quad (3-35)$$

Für eine genauere Lösung der Liouville-Gleichung (3-33) im Wechselwirkungsbild wird in Abschnitt 3.5 eine Störungstheorie höherer Ordnung betrachtet. Man erhält diese, indem man Gleichung (3-34) in Gleichung (3-33) einsetzt.

3.5 Offene Systeme, Markoff-Näherung

Wie schon in der Einleitung erwähnt, liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf quantenmechanischen Systemen, die eine Kopplung an die Umgebung besitzen. Das bedeutet, daß das System mit der Umgebung Energie, Polarisation, usw. austauschen kann. Diese Eigenschaft führt zu der Bezeichnung „*offenes System*“.

Regt man so ein System z. B. elektronisch an, bringt es also aus seiner Gleichgewichtslage, so wird sich erst nach einer gewissen Zeit wieder ein Gleichgewicht einstellen, das von den Eigenschaften der Umgebung, wie der Temperatur, mitbestimmt ist. Diese kontinuierliche Entwicklung zu einem Gleichgewichtszustand nennt man *Relaxation* [8].

Relaxationsphänomene sind irreversible Prozesse, da z. B. Schwingungsenergie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Jedoch beschreiben Schrödinger- und Liouville-Gleichung, als die grundlegenden Bewegungsgleichungen in der Quantenmechanik, reversible Prozesse. Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie dennoch irreversible Phänomene betrachtet werden können, obwohl sich jedes mikroskopische Teilchen strikt reversibel verhält. Für eine deutlich ausführlichere Behandlung dieses Themas sei auf die Lehrbücher der statistischen Physik verwiesen (z. B. [102]).

Betrachten wir allgemein ein System S , das mit einem weiteren System B , im folgenden auch Bad oder Reservoir genannt, in Wechselwirkung steht. Durch den Hamilton-Operator H mit

$$H = H_S + H_B + V \quad (3-36)$$

sei das Gesamtsystem vollständig beschrieben. H_S und H_B seien dabei die Hamilton-Operatoren für die ungekoppelten Systeme und V beschreibt deren Wechselwirkung.

Diese Art der Aufteilung des Gesamtproblems ist Grundlage vieler Untersuchungen quantenmechanischer Prozesse mit Dissipation [8, 101, 140]. Dieser Ansatz ermöglicht die getrennte Betrachtung der zeitlichen Entwicklung von System und Bad. Wird das Bad (näherungsweise) aus Gleichung (3-36) eliminiert, reduziert sich die Gesamtdimension des Problems. Man erhält ein deutlich kleineres quantenmechanisches System, welches mit numerischen Methoden einfacher zu behandeln ist.

Wechselt man nun unter Berücksichtigung von Gleichung (3-36) für die Definition des Hamilton-Operators in das Wechselwirkungsbild, so ist die

zeitliche Entwicklung von $\rho(t)$ durch Gleichung (3-33) gegeben. Einsetzen der Gleichung (3-34) in Gleichung (3-33) führt zu

$$\dot{\rho}(t)_I = -\frac{i}{\hbar}[V(t)_I, \rho(0)_I] - \frac{i}{\hbar^2} \int_0^t dt' [V(t)_I, [V(t')_I, \rho(t')_I]] . \quad (3-37)$$

Bei der Wahl des Integrationsbereiches von $t' = 0$ bis $t' = t$ wurde angenommen, daß die Wechselwirkung V erst zum Zeitpunkt $t' = 0$ existiert und davor System und Bad unkorreliert vorliegen:

$$\rho(0)_I = \rho(0)_S \rho(0)_B = \rho(0) . \quad (3-38)$$

Integriert man nun über die Freiheitsgrade des Reservoirs (dies entspricht im Dichtematrix-Formalismus einer Spurbildung), so erhält man einen auf die Systemfreiheitsgrade reduzierten Dichteoperator $\rho(t)_{SI}$ im Wechselwirkungsbild:

$$\rho(t)_{SI} = \text{Sp}_B(\rho(t)_I) \quad (3-39)$$

Damit lautet die Bewegungsgleichung für das System wie folgt:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}(t)_{SI} = & -\frac{i}{\hbar} \text{Sp}_B([V(t)_I, \rho(0)_I]) \\ & - \frac{i}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Sp}_B([V(t)_I, [V(t')_I, \rho(t')_I]]) . \end{aligned} \quad (3-40)$$

Die Kopplung zweier Quanten-Systeme und der damit verbundene Energieaustausch ist, wie eingangs erwähnt, streng reversibel. Damit dennoch irreversible Prozesse beschrieben werden können, muß für das Reservoir folgende erste wichtige Annahme gemacht werden. Es wird vorausgesetzt, daß das Bad B eine so große Anzahl von Freiheitsgraden besitzt, daß egal wie groß die von S abgegebene Energiemenge auch sein mag, B niemals aus seinem thermischen Gleichgewicht gebracht wird. Das bedeutet als Konsequenz, daß keinerlei Rückreaktion stattfindet, wenn Energie oder Polarisati-on aus dem System S in das Reservoir geflossen ist und daß das Reservoir zu allen Zeiten t' durch $\rho(0)_B$ beschrieben ist [30].

Dadurch können alle Korrelationen zwischen S und B die durch die Wechselwirkung V verursacht werden ebenfalls vernachlässigt werden, so

daß man für den Dichteoperator im Wechselwirkungsbild einen einfacheren Ausdruck erhält:

$$\rho(t)_I \rightarrow \overline{\rho(t)_I} = \rho(t)_{SI} \rho(0)_B + \Delta\rho. \quad (3-41)$$

Der Fehler, der bei dieser Näherung gemacht wurde sei durch $\Delta\rho$ in Gleichung (3-41) gekennzeichnet. Für eine kleine Wechselwirkung V ist auch der verursachte Fehler $\Delta\rho$ gering, so daß man sich mit einer störungstheoretischen Behandlung einer Lösung nähern kann. Setzt man Gleichung (3-41) in Gleichung (3-40) ein und betrachtet ausschließlich Wechselwirkungsterme der Ordnung V^2 so erhält man die Bewegungsgleichungen für das System in zweiter Ordnung der Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}(t)_{SI} = & -\frac{i}{\hbar} \text{Sp}_B([V(t)_I, \rho(0)_{SI} \rho(0)_B]) \\ & - \frac{i}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Sp}_B([V(t)_I, [V(t')_I, \rho(t')_{SI} \rho(0)_B]]) . \end{aligned} \quad (3-42)$$

Wie man an Gleichung (3-42) sehen kann hängt der System-Dichteoperator im Integral von t' ab. Das Verhalten des Systems hängt somit von seiner Vergangenheit ab und muß gemäß Gleichung (3-42) berechnet werden. Die Bewegung des Systems wird allerdings durch die Kopplung an eine Umgebung gedämpft. Dämpfung zerstört die „Erinnerung“ des Systems an seine Vergangenheit [8]. Somit wird als zweite wichtige Näherung eingeführt, daß die zeitliche Entwicklung $\dot{\rho}(t)$ nur von $\rho(t)$ abhängt, also ihrem gegenwärtigen Wert:

$$\rho(t')_{SI} \rightarrow \rho(t)_{SI}. \quad (3-43)$$

Der „Erinnerungsverlust“ des Systems über seine Vergangenheit wird in der Literatur als *Markoff-Näherung* [51, 60] bezeichnet. Mit Gleichung (3-43) erhält man folgende Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}(t)_{SI} = & -\frac{i}{\hbar} \text{Sp}_B([V(t)_I, \rho(0)_{SI} \rho(0)_B]) \\ & - \frac{i}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Sp}_B([V(t)_I, [V(t')_I, \rho(t)_{SI} \rho(0)_B]]) . \end{aligned} \quad (3-44)$$

Um es noch einmal zu betonen: die in den Gleichungen (3-41) und (3-43) gemachten Näherungen sind die Grundlage der Beschreibung irreversibler

Prozesse. Auf die Güte dieser Näherung wird weiter unten in diesem Abschnitt eingegangen.

Als nächsten Schritt gilt es die Kopplung $V(t)_I$ näher zu untersuchen, um eine in der Praxis verwendbare Form der Gleichung (3-44) zu erhalten. Nehmen wir an, der Wechselwirkungsoperator V sei als Summe von Produkten zweier Operatoren schreibbar

$$V = \sum_i O_i P_i, \quad (3-45)$$

wobei der Operator O_i ausschließlich auf Variablen des Systems wirkt und der Operator P_i nur auf Variablen wirkt, die dem Bad entstammen. Mit den Definitionen in Gleichung (3-27) und der Definition des Hamilton-Operators in Gleichung (3-36) erhält man für die Wechselwirkung $V(t)_I$ im Wechselwirkungsbild

$$\begin{aligned} V(t)_I &= e^{\frac{i}{\hbar}(H_S+H_B)t} V e^{-\frac{i}{\hbar}(H_S+H_B)t} \\ &= \sum_i O(t)_i P(t)_i \end{aligned} \quad (3-46)$$

mit

$$O(t)_i = e^{\frac{i}{\hbar}H_S t} O_i e^{-\frac{i}{\hbar}H_S t} \quad (3-47)$$

$$P(t)_i = e^{\frac{i}{\hbar}H_B t} P_i e^{-\frac{i}{\hbar}H_B t}. \quad (3-48)$$

Durch den Ansatz (3-45) kann eine klare Gliederung der Bewegungsgleichungen erfolgen, die eine vom System getrennte Behandlung der Badfreiheitsgrade ermöglicht. Die Operatoren O_i und P_i kommutieren, da sie nur auf ihren eigenen Teilraum des Gesamtproblems wirken. Setzt man nun Gleichung (3-46) in (3-44) ein und schreibt die Kommutatoren aus, erhält man

als Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}(t)_{SI} = & -\frac{i}{\hbar} \text{Sp}_B \left(\sum_i \{ O(t)_i P(t)_i \cdot \rho(0)_{SI} \rho(0)_B - \rho(0)_{SI} \rho(0)_B \cdot O(t)_i P(t)_i \} \right) \\
 & - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Sp}_B \left(\sum_i O(t)_i P(t)_i \sum_j O(t')_j P(t')_j \cdot \rho(t)_{SI} \rho(0)_B \right. \\
 & \quad - \sum_i O(t)_i P(t)_i \cdot \rho(t)_{SI} \rho(0)_B \cdot \sum_j O(t')_j P(t')_j \\
 & \quad - \sum_j O(t')_j P(t')_j \cdot \rho(t)_{SI} \rho(0)_B \cdot \sum_i O(t)_i P(t)_i \\
 & \quad \left. + \rho(t)_{SI} \rho(0)_B \cdot \sum_j O(t')_j P(t')_j \sum_i O(t)_i P(t)_i \right) .
 \end{aligned} \tag{3-49}$$

Die hierbei eingeführten Summen mit dem Index i beziehen sich auf Terme mit der festen Zeit t und die Summen mit dem Index j beziehen sich auf Terme, die von der Integrationsvariablen t' abhängig sind. Da die Spurbildung in Gleichung (3-49) nur auf Badterme wirkt, lassen sich die Operatoren unter Ausnutzung ihrer zyklischen Vertauschbarkeit bei Spurbildung umsortieren und man erhält:

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}(t)_{SI} = & -\frac{i}{\hbar} \sum_i \{ O(t)_i \rho(0)_S \cdot \text{Sp}_B (P(t)_i \rho(0)_B) \\
 & \quad - \rho(0)_S O(t)_i \cdot \text{Sp}_B (\rho(0)_B P(t)_i) \} \\
 & - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \int_0^t dt' \left\{ \left(O(t)_i O(t')_j \rho(t)_{SI} - O(t')_j \rho(t)_{SI} O(t)_i \right) \right. \\
 & \quad \cdot \text{Sp}_B \left(P(t)_i P(t')_j \rho(0)_B \right) \\
 & \quad - \left(O(t)_i \rho(t)_{SI} O(t')_j - \rho(t)_{SI} O(t')_j O(t)_i \right) \\
 & \quad \left. \cdot \text{Sp}_B \left(P(t')_j P(t)_i \rho(0)_B \right) \right\} .
 \end{aligned} \tag{3-50}$$

Die ersten beiden Terme in Gleichung (3-50) enthalten den Erwartungswert der Badoperatoren $P(t)_i$. Für seine explizite Berechnung wird eine Darstellung in der Eigenzustandsbasis $|N\rangle$ des Bades gewählt:

$$\begin{aligned}\langle P(t)_i \rangle &= \text{Sp}_B(P(t)_i \rho(0)_B) \\ &= \sum_N \langle N | P(t)_i | N \rangle \langle N | \rho(0)_B | N \rangle.\end{aligned}\quad (3-51)$$

In dieser Darstellung besitzt $\rho(0)_B$ nur Diagonalelemente und $P(t)_i$ enthält als Wechselwirkungsoperator per Konstruktion nur Außerdiagonalelemente. Somit ergibt sich der Erwartungswert von $P(t)_i$ zu null:

$$\langle P(t)_i \rangle = 0.\quad (3-52)$$

Dies entspricht der Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen System und Bad keine gemittelte Frequenzverschiebung erzeugt. Die ersten beiden Terme in Gleichung (3-50) fallen damit weg.

Bei den beiden Erwartungswerten im Integranden in Gleichung (3-50) handelt es sich um das Produkt der Badoperatoren P zu verschiedenen Zeiten. Diese Erwartungswerte beschreiben die gemittelte Korrelation zwischen ihren Wirkungen zum Zeitpunkt t und t' . Man spricht daher auch von einer *Korrelations- oder Zeitkorrelationsfunktionen* [21]:

$$\langle P(t)_i P(t')_j \rangle = \text{Sp}_B(P(t)_i P(t')_j \rho(0)_B).\quad (3-53)$$

Wie eingangs des Abschnittes vorausgesetzt, ist das umgebene Bad hinreichend groß, so daß die Effekte, die das System auf das Bad ausübt, schnell nivelliert werden. Neben dem System verliert auch das Bad schnell die „Erinnerung“ an diese Wechselwirkung. Somit ist der Erwartungswert in Gleichung (3-53) nur für das Zeitintervall $t - t' \lesssim \tau$ von Null verschieden. Die sogenannte Korrelationszeit τ hängt vom zu beschreibenden Bad ab. So ist z. B. die Korrelationszeit bei Gasen durch die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen oder entsprechend durch die mittlere freie Weglänge bestimmt. Bei Flüssigkeiten wird die mittlere Zeit in der zwei Kerne benachbart sind, bevor sie sich durch Diffusion wieder voneinander entfernen, als Maß für Korrelationszeit benutzt [8]. Anhand dieser Überlegung besitzt die Korrelation an der Stelle $t = t'$ ein Maximum, nimmt für $t - t' > \tau$ stark ab und für $t - t' \gg \tau$ besteht keine Korrelation mehr:

$$\langle P(t)_i P(t')_j \rangle \approx \langle P(t) \rangle \langle P(t')_j \rangle \approx 0 \quad \text{für } t - t' \gg \tau.\quad (3-54)$$

Dies bedeutet für Gleichung (3-50), daß für Zeitdifferenzen $t - t' > \tau$ der Einfluß von $\rho(t')_{SI}$ zur Zeit t' auf $\dot{\rho}(t)$ zur Zeit t mehr und mehr schwindet, und für Zeitdifferenzen $t - t' \gg \tau$ praktisch nicht existiert. Betrachtet man nun Effekte des Systems wie zum Beispiel Zerfalls- oder Dämpfungsprozesse, die nicht in der Größenordnung der Korrelationszeit τ liegen, so ist damit die Markoff-Näherung erfüllt und es gilt:

$$\rho(t')_{SI} \approx \rho(t)_{SI} . \quad (3-55)$$

Schwierigkeiten ergeben sich jedoch, wenn ein zu starker Einfluß des Bades auf das System vorliegt [78]. In diesem Fall ist die Korrelationszeit τ nicht mehr klein gegenüber der betrachteten Zeitskala und die Näherung (3-55) wird zunehmend schlechter. In Abschnitt 3.8 auf Seite 40 wird diese Problematik erneut aufgegriffen.

Weiterhin ist die Zeitkorrelationsfunktion in Gleichung (3-53) abhängig von der Zeitdifferenz $t - t'$, nicht jedoch von der Integrationsvariablen t' selber und deshalb stationär. Dies kann durch einfache Umformungen unter der Berücksichtigung der zyklischen Vertauschbarkeit bei Spurbildung und der Eigenschaft, daß $\rho(0)_B$ mit dem Badanteil des Hamilton-Operators H_B kommutiert, gezeigt werden. Man erhält somit:

$$\langle P(t)_i P(t')_j \rangle = \langle P(t - t')_i P_j \rangle . \quad (3-56)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3-55) und Gleichung (3-56) in Gleichung (3-50), sowie Einführung einer neuen Integrationsvariablen $t'' = t - t'$, erhält man im Rahmen der Markoff-Näherung folgende Gleichung für die zeitliche Entwicklung von ρ_{SI} :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}(t)_{SI} = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \int_0^{\infty} dt'' \{ [O(t)_i, O(t - t'')_j] \rho(t)_{SI} \langle P(t'')_i P_j \rangle \\ & - [O(t)_i, \rho(t)_{SI} O(t - t'')_j] \langle P_j P(t'')_i \rangle \} . \quad (3-57) \end{aligned}$$

Die obere Integrationsgrenze wurde in das Unendliche verschoben, da, wie bereits diskutiert, die Korrelationsfunktion für $t'' \gg \tau$ praktisch Null ist. Der damit einhergehende Fehler ist also vernachlässigbar klein.

Mit Gleichung (3-57) ist erreicht worden, daß nur noch die System- und Badoperatoren von der Integrationsvariablen t'' abhängen, nicht jedoch die

Dichtematrix. Im folgenden Abschnitt wird durch eine geeignete Basiswahl die Bewegungsgleichung (3-57) in ihre Matrixrepräsentation überführt. Die Korrelationsfunktionen, die sämtliche Information über das angekoppelte Bad enthalten, werden in Abschnitt 3.8 auf Seite 40 näher betrachtet.

3.6 Redfield-Gleichungen

Benutzt man für die Darstellung der System-Operatoren $O(t)$ die Eigenzustandsbasis von H_S mit

$$H_S |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (3-58)$$

und transformiert diese Operatoren nach Gleichung (3-47) zurück in das Schrödinger-Bild, so erhält man nach einigen algebraischen Umformungen die in der Literatur als *Redfield-Gleichung* bekannte Bewegungsgleichung für die *reduzierte Dichtematrix* ρ_{SI} in der Markoff-Näherung:

$$\langle m' | \dot{\rho}(t)_{SI} | m \rangle = - \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_{SI} | n \rangle \cdot R_{m'mn'n} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m + E_{n'} - E_{n'})t} . \quad (3-59)$$

Darin wird $R_{m'mn'n}$ als *Redfield-Tensor* [101] bezeichnet und hat folgende Gestalt:

$$R_{m'mn'n} = - \sum_k \delta_{mn} \Gamma_{m'kkn'}^+ + \Gamma_{nmm'n'}^+ + \Gamma_{nmm'n'}^- - \sum_k \delta_{m'n'} \Gamma_{nkkm}^- \quad (3-60)$$

mit

$$\Gamma_{nmm'n'}^+ = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle n | O_i | m \rangle \langle m' | O_j | n' \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_m)t''} \cdot \langle P(t'')_i P_j \rangle , \quad (3-61)$$

$$\Gamma_{nmm'n'}^- = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle n | O_j | m \rangle \langle m' | O_i | n' \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t''} \cdot \langle P_j P(t'')_i \rangle . \quad (3-62)$$

Nach der Transformation zurück in das Schrödingerbild ergibt sich:

$$\langle m' | \dot{\rho}(t)_S | m \rangle = - \frac{i}{\hbar} \langle m' | [H_S, \rho(t)_S] | m \rangle + \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_S | n \rangle \cdot R_{m'mn'n} \quad (3-63)$$

Die vollständige Herleitung der Redfield-Gleichung wird in Anhang A.1 gegeben.

Betrachtet man Gleichung (3-59) etwas genauer, so wird deutlich, daß die Zeitentwicklung der Diagonalelemente oder Populationen der reduzierten Dichtematrix $\langle m|\rho(t)_{SI}|m\rangle$, durch „Population-Population“-Übergangsterme R_{mmnn} und „Kohärenz-Population“-Übergangsterme $R_{mmn'n}$ beeinflußt werden. Die Zeitentwicklung der Populationen wird also sowohl von anderen Populationen als auch von Kohärenzen der Dichtematrix verändert. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Zeitentwicklung der Außerdiagonalelemente der Dichtematrix. Sie sind von „Population-Kohärenz“-Übergangstermen $R_{m'mnn}$ und „Kohärenz-Kohärenz“-Übergangstermen $R_{m'mn'n}$ abhängig.

Zur genaueren Untersuchung der Redfield-Gleichungen soll im folgenden Abschnitt eine weitere Näherung diskutiert werden. Durch Verwendung der sogenannten *Säkular-Näherung* ist es möglich, Gleichung (3-59) in die in der Physik schon lange bekannte allgemeine Master-Gleichung [51] zu überführen. Mit Hilfe dieser Betrachtung sollen auch die jeweiligen Übergangsterme etwas näher beschrieben werden.

3.7 Säkulare Näherung

Zur Einführung der säkularen Näherung beachten wir, daß die folgende Bedingung zum Verschwinden des zeitabhängigen Exponentialterms in Gleichung (3-59) führt:

$$E_{m'} - E_m - E_{n'} - E_n = 0 . \quad (3-64)$$

Gehen wir weiterhin davon aus, daß es keine Regelmäßigkeiten im Eigenwertspektrum des Hamilton-Operators gibt, so ist Gleichung (3-64) für die folgenden drei Fälle erfüllt:

1. Fall: $m = n', \quad m = n, \quad m' \neq m$
2. Fall: $m' = m, \quad n' = n, \quad m' \neq n'$
3. Fall: $m' = m = n' = n .$

Betrachtet man nur diese drei Fälle, so bleiben von Gleichung (3-59) nur die sogenannten *Säkular-Terme* übrig. Man erhält nach einigen Umformungen [80] die Redfield-Gleichungen in säkularer Näherung im Wechselwirkungsbild:

$$\langle m'|\dot{\rho}(t)_{SI}|m\rangle = \delta_{m'm} \sum_{n \neq m} \langle n|\rho(t)_{SI}|n\rangle \cdot W_{mn} - \gamma_{m'm} \langle m'|\rho(t)_{SI}|m\rangle , \quad (3-65)$$

wobei für $m \neq n$ gilt:

$$W_{mn} = \Gamma_{nnmm}^+ + \Gamma_{nnmm}^- \quad (3-66)$$

und

$$\gamma_{m'm} = \sum_k (\Gamma_{m'kkm'}^+ + \Gamma_{m'kkm'}^-) - \Gamma_{mmmm'}^+ - \Gamma_{mmmm'}^- \quad (3-67)$$

Wechselt man nun noch mit Hilfe von Gleichung (3-47) zurück ins Schrödinger-Bild und beachtet Gleichung (3-6) auf Seite 22, so erhält man letztendlich die Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix im Schrödinger-Bild, die *allgemeine Master-Gleichung* genannt wird. Dabei beschreibt der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung die Zeitentwicklung des ungestörten Systems, während der zweite und dritte Term die Relaxationsdynamik durch die Kopplung an die Umgebung beschreiben:

$$\begin{aligned} \langle m' | \dot{\rho}(t)_S | m \rangle = & -\frac{i}{\hbar} \langle m' | [H_S, \rho(t)_S] | m \rangle \\ & + \delta_{m'm} \sum_{n \neq m} \langle n | \rho(t)_S | n \rangle \cdot W_{mn} - \gamma_{m'm} \langle m' | \rho(t)_S | m \rangle. \end{aligned} \quad (3-68)$$

Die Master-Gleichungen wurden von Pauli eingeführt [97] und waren ursprünglich als Ratengleichungen für die Diagonalelemente von $\rho(t)_S$ gedacht. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf [39] verwiesen.

Um im Hinblick auf spätere Anwendungen die Eigenschaften und Grenzen der säkularen Näherung herauszustellen, ist es instruktiv, die Terme in Gleichung (3-65) etwas näher zu beleuchten. Betrachten wir zunächst nur die Diagonalelemente. Gleichung (3-65) reduziert sich dann zu der Pauli-Master-Gleichung. Die Darstellungen im Wechselwirkungsbild und im Schrödinger-Bild sind in diesem Fall identisch:

$$\langle m | \dot{\rho}(t)'_{SI} | m \rangle = \sum_{n \neq m} \langle n | \rho(t)_{SI} | n \rangle \cdot W_{mn} - \langle m | \rho(t)_{SI} | m \rangle \sum_{k \neq m} (\Gamma_{mkkm}^+ + \Gamma_{mkkm}^-). \quad (3-69)$$

Durch Ändern des Summationsindexes im zweiten Term von k nach n ergibt sich folgende Form:

$$\langle m | \dot{\rho}(t)'_{SI} | m \rangle = \sum_{n \neq m} \langle n | \rho(t)_{SI} | n \rangle \cdot W_{mn} - \langle m | \rho(t)_{SI} | m \rangle \sum_{k \neq m} W_{nm}. \quad (3-70)$$

Gleichung (3-70) gibt die zeitliche Entwicklung der Population eines jeden Zustandes $|m\rangle$ an. Die Rate, mit der sich die Population in jedem Zustand

ändert, ist zum einen gegeben durch den Zugewinn, den dieser Zustand $|m\rangle$ aus allen anderen Zuständen $|n\rangle$ erhält. Die Übergangsrate W_{mn} aus Gleichung (3-70) kann somit als Maß angesehen werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit pro Zeit ein Übergang der Form $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$ bei Wechselwirkung mit dem Bad stattfindet. Umgekehrt beschreibt die Übergangsrate W_{nm} den Zerfall des Zustandes $|m\rangle$ und somit die Übergänge $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$. Man kann zeigen [8], daß sich für $t \rightarrow \infty$ eine Boltzmann-Verteilung einstellt:

$$\frac{W_{nm}}{W_{mn}} = e^{-\frac{E_n - E_m}{k_b T}}. \quad (3-71)$$

Man spricht in der Literatur auch vom „*detailed-balance*“-Prinzip [72]. Da also die Übergangsraten W_{mn} und W_{nm} die Populationen der Systemzustände ändern, ändert sich auch damit die Energie des Systems. Mit der Pauli-Master-Gleichung wird also eine Energie-Relaxation beschrieben.

Betrachten wir nun die Außerdiagonalelemente von Gleichung (3-65), so bleiben folgende Terme übrig ($m' \neq m$):

$$\begin{aligned} \langle m' | \dot{\rho}(t)''_{SI} | m \rangle &= -\gamma_{mn} \langle m' | \rho(t)_{SI} | m \rangle \\ &= -\left(\sum_k (\Gamma_{m'kkm'}^+ + \Gamma_{mkkm}^-) \right. \\ &\quad \left. - \Gamma_{mmmm'm'}^+ - \Gamma_{mmmm'm'}^- \right) \langle m' | \rho(t)_{SI} | m \rangle. \end{aligned} \quad (3-72)$$

$$(3-73)$$

Anhand von Gleichung (3-72) ist zu erkennen, daß die zeitliche Entwicklung der Außerdiagonalelemente nur von Außerdiagonalelementen und dem Parameter γ_{mn} abhängig ist. Man spricht in diesem Fall von einer Phasenrelaxation [1, 8, 89]. Ihr können zwei verschiedene Prozesse zugrunde liegen. Zum einen kann es sich um inelastische Prozesse handeln, die die Kohärenz des Systems, damit ist die Phasenbeziehung der schwingenden Teilchen gemeint, stören. Der reelle Anteil der beiden ersten Γ -Terme in Gleichung (3-73) kann auf Übergangsraten der Form W_{mn} zurückgeführt werden [8]. Diese Terme beschrieben die erwähnten inelastischen Prozesse, die mit einem Energieverlust des Systems einhergehen. Zum anderen können auch elastische Prozesse auftreten, die zu einem Phasensprung und damit zu einer irreversiblen Zerstörung der Kohärenz führen und hauptsächlich auf die beiden letzten Γ -Terme zurückzuführen sind. Für eine weiterführende Diskussion, des, in diesem Zusammenhang benutzten, Begriffes des „*reinen Dephasing*“, sei auf [56] verwiesen.

Die Gleichungen (3-73), (3-68) und (3-70) spielen eine zentrale Rolle in der physikalischen Kinetik. Sie leiten sich zwar alle aus der Schrödinger- bzw. Liouville-Gleichung ab, beschreiben aber im Gegensatz zu ihnen das irreversible Verhalten quantenmechanischer Systeme. Um dies zu erreichen, ist die beständige thermische Gleichgewichtslage des Bades eine zentrale Annahme. Sämtliche Einflüsse des Systems auf das Bad werden hinreichend schnell abgeleitet. Ein weiterer notwendiger Schritt ist die Einführung der Markoff-Näherung. Man erhält letztlich damit Gleichung (3-73), die als Grundlage für fast alle Berechnungen dieser Arbeit dient.

Die Berechnung der Dynamik nach dieser Gleichung skaliert prinzipiell mit N^4 aufgrund der hohen Dimensionalität des Redfield-Tensors. Dabei ist N die Dimension des Hilbertraums des Systems. Tatsächlich braucht der Redfield-Tensor nicht vollständig aufgestellt werden. Die Bewegungsgleichungen können auf einfache Matrix-Matrix-Multiplikationen zurückgeführt werden (siehe Abschnitt A.3 auf Seite 120), so daß nur noch eine Skalierung mit N^3 besteht. Benutzt man jedoch die Säkular-Näherung, was einer Vernachlässigung der „Kohärenz-Kohärenz“- , „Kohärenz-Population“- bzw. „Population-Kohärenz“-Übergangsterme, entspricht, so skaliert der Rechenaufwand mit N^2 . Bei näherer Betrachtung der Diagonalterme von $\rho(t)_S I$ in Gleichung (3-70) und der Außerdiagonalterme in Gleichung (3-72) wird deutlich, daß nur die Diagonalelemente propagiert werden müssen, die Außerdiagonalelemente können, ausgehend von einem Startwert, zu jedem Zeitpunkt t analytisch berechnet werden. Die Propagation der Dichtematrix in der Zeit wird in Abschnitt 3.10 auf Seite 46 beschrieben. Somit skaliert die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix in der Säkular-Näherung mit N statt mit N^3 wie es bei der Rechnung mit vollem Redfield-Tensor der Fall ist.

Zur expliziten Berechnung der Dynamik ist es nun noch notwendig die verschiedenen Formen des Wechselwirkungsoperators V in Gleichung (3-45) auf Seite 32 vorzustellen und zu diskutieren, sowie die explizite Form der Operatoren O_i und P_i , wie sie zur Konstruktion des Redfield-Tensors notwendig ist, herzuleiten.

3.8 Kopplung ans Bad

In Gleichung (3-45) auf Seite 32 wurde die System-Bad-Kopplung V als Summe von Produkten zweier Operatoren definiert. Das Bad wird durch ein unendliches Ensemble harmonischer Oszillatoren angenähert. Im Fall schwa-

cher System-Bad-Kopplungen werden für die Wechselwirkung häufig nur resonante Terme berücksichtigt. Das heißt, für jedes Energiequant, das im System vernichtet wird, wird im Bad ein Energiequant erzeugt und umgekehrt. Man nennt diese Näherung „Rotating Wave Approximation“ (RWA) [17]. Wir wollen ein vibronisch gekoppeltes Zwei-Zustands-System, wie es in Gleichung (2-12) auf Seite 9 definiert ist, an ein Bad koppeln. Beschreiben in der zweiten Quantisierung die Aufsteige- und Absteige-Operatoren a^\dagger und a eine einzelne Systemmode und b^\dagger und b die Badoszillatoren, so wird in einfachster Näherung folgende System-Bad-Kopplung für eine Mode angesetzt:

$$\text{Modell I: } V = \left\{ \sum_j g_j (a^\dagger b_j + a b_j^\dagger) \right\} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3-74)$$

In der RWA werden Terme der Form ab und $a^\dagger b^\dagger$ vernachlässigt, die in der Systemdynamik zu schnell oszillierenden Beiträgen ($\sim e^{2i\omega t}$) führen würden. Solange die Kopplungsstärke ans Bad deutlich kleiner ist als die Frequenz ω der Schwingungsmoden, ist der durch die RWA gemachte Fehler vernachlässigbar klein.

Die in Gleichung (3-74) beschriebene System-Bad-Kopplung soll nun in erster Näherung für alle Schwingungsmoden im System gleichermaßen angenommen werden. Damit ergibt sich nach einigen Umformungen aus Gleichung (3-61) und Gleichung (3-62):

$$\Gamma_{nmm'n'}^+ = \begin{cases} \frac{1}{2}(a^\dagger)_{nm}(a)_{m'n'} \cdot J(\omega_{n'm'}) \cdot (1 + \bar{n}(\omega_{n'm'})) & \text{falls } E_{n'} > E_{m'} \\ \frac{1}{2}(a)_{nm}(a^\dagger)_{m'n'} \cdot J(\omega_{n'm'}) \cdot \bar{n}(\omega_{n'm'}) & \text{falls } E_{n'} < E_{m'} \end{cases} \quad (3-75)$$

$$\Gamma_{nmm'n'}^- = \begin{cases} \frac{1}{2}(a^\dagger)_{nm}(a)_{m'n'} \cdot J(\omega_{nm}) \cdot (1 + \bar{n}(\omega_{nm})) & \text{falls } E_n > E_m \\ \frac{1}{2}(a)_{nm}(a^\dagger)_{m'n'} \cdot J(\omega_{nm}) \cdot \bar{n}(\omega_{nm}) & \text{falls } E_n < E_m \end{cases}, \quad (3-76)$$

wobei gilt:

$$\bar{n}(\omega_{nm}) = \frac{1}{e^{\frac{\omega_{nm}}{kT}} - 1} \quad ; \quad \omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar \quad (3-77)$$

$$J(\omega_{nm}) = \sum_j (g_j)^2 \delta(\omega - \omega_j) = \eta \omega_{nm} e^{-\frac{\omega_{nm}}{\omega_c}} \quad (3-78)$$

Die Matrixrepräsentationen der von a^\dagger und a sind in den Gleichungen (3-86) und (3-87) definiert. Die Herleitung von Gleichung (3-75) und Gleichung (3-76) befindet sich in Abschnitt A.2 auf Seite 117 des mathematischen Anhangs. Gleichung (3-77) repräsentiert die Bose-Einstein-Statistik der Besetzungen der Oszillatoriveaus. $J(\omega_{nm})$ wird als *spektrale Dichte* oder *Spektralfunktion* bezeichnet. Sie beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Systemoszillator und den Badoszillatoren. Als Beispiel betrachten wir in dieser Arbeit ein Ohmsches Bad mit exponentiellem „cutoff“ [76, 140]:

$$J(\omega_{nm}) = \eta \omega_{nm} e^{-\frac{\omega_{nm}}{\omega_c}}. \quad (3-79)$$

Der dimensionslose Parameter η gibt die Kopplung der Systemmode an das Bad wieder. Die Funktion hat bei ω_c ein Maximum, entspricht damit der größtmöglichen Wechselwirkung zwischen System und Bad. Sowohl für größere als auch für kleinere Frequenzen ω geht diese Wechselwirkung gegen null, das heißt der Einfluß des Bades verschwindet. Für den Vergleich mit (vibronisch) ungekoppelten Systemen definieren wir die Dämpfungsrate γ zu:

$$\gamma = 2\pi J(\omega_0). \quad (3-80)$$

Bereits bei Einführung der Markoff-Näherung wurde darauf hingewiesen, daß eine zu starke Kopplung ans Bad die Gültigkeit dieser Näherung in Frage stellt. In [129] wurden für den harmonischen Oszillator Beispiele mit und ohne Markoff- und RWA-Näherung berechnet und diskutiert. Ein Verhältnis der Dämpfungsrate γ zu der Modenfrequenz ω von $\gamma/\omega = 0.1$ zeigte bei der Verwendung der gemachten Näherungen nur Abweichungen von der exakten Lösung, die im vertretbaren Rahmen lagen. In Abschnitt 5.3 auf Seite 76 soll ebenfalls anhand von Beispielrechnungen eine Abschätzung der maximal möglichen Dämpfung diskutiert werden. Nach Gleichung (3-79) und (3-80) ist γ von der Energiedifferenz zweier benachbarter Niveaus abhängig. Beim eindimensionalen harmonischen Oszillator sind diese äquidistant und γ somit konstant. Dies ist jedoch für ein gekoppeltes Mehr-Zustandsproblem nicht mehr gültig und darum wird die Abschätzung mit Hilfe des dimensionslosen Kopplungsparameters η erfolgen.

Betrachtet man Gleichung (3-74), so wird deutlich, daß sich diese Art der Kopplung wie eine Tuningmode totalsymmetrisch transformiert. Für eine Tuningmode ist diese Gleichung also eine adäquate Beschreibung der Kopplung ans Bad. Wie jedoch bereits erläutert, transformiert sich die Kopplungsmode nicht totalsymmetrisch. Besitzen die Hamilton-Operatoren H_S und H_B

eine Symmetrie, wie es z. B. für das isolierte Pyrazin der Fall ist, so ist Gleichung (3-74) nicht gültig. Ist jedoch die Symmetrie, z. B. durch Substituenten, aufgehoben, erlangt Gleichung (3-74) seine Gültigkeit wieder. Ersteres ist mit einer Aufhebung der Symmetrierauswahlregel in der Kopplungsmode verbunden. Aus diesem Grund werden noch weitere Badkopplungen speziell für die Kopplungsmode betrachtet:

$$\text{Modell II: } V = \left\{ \sum_j g_j (a_k^\dagger b_j + a_k b_j^\dagger) \right\} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3-81)$$

$$\text{Modell III: } V = \left\{ \sum_j g_j (a_k^\dagger a_k^\dagger b_j + a_k a_k b_j^\dagger) \right\} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3-82)$$

In der ersten Gleichung wird die Kopplungsmode elektronisch außerdiagonal an das Bad gekoppelt. In der zweiten Gleichung wird für zwei erzeugte Systemquanten nur ein Badquantum vernichtet und entsprechend umgekehrt. Daraus ergibt sich für die Darstellung der Badfunktionen keine Änderung, lediglich bei der Aufstellung der Matrixelemente der Aufsteige- und Absteige-Operatoren a^\dagger und a in der Eigenzustandsbasis haben die Definitionen in Gleichung (3-81) und Gleichung (3-82) Einfluß.

3.9 Eigenzustandsdarstellung

Zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix nach Gleichung (3-63) ist es in der Redfield-Theorie nötig, den System-Hamilton-Operator zu diagonalisieren und Matrixelemente aller notwendigen Operatoren in der Eigenzustandsbasis zu berechnen. Somit wird diese Methode durch den für die Diagonalisierung zur Verfügung stehenden Speicher des Rechners begrenzt. Bei modernen Rechnern mit acht Gigabyte Hauptspeicher kann für die Diagonalisierung eine Matrixdimension von 18500 als obere Grenze angesehen werden. Dennoch birgt die Eigenzustandsdarstellung einen Vorteil, der in der universellen Anwendbarkeit dieses Verfahrens liegt. Wenn der Hamilton-Operator auf ein anderes physikalisches System angepaßt werden muß (mehr oder andere Zustände, weitere oder andere Normalmoden), so sind die der Diagonalisierung folgenden Rechenschritte davon weitestgehend unabhängig. Damit können flexibel und übersichtlich diverse physikalische Probleme behandelt werden. Dies äußert sich auch in kürzeren Entwicklungszeiten der, für die Berechnung notwendigen, Programme. Zum Zweiten bedarf es in der Eigenzustandsdarstellung einer viel

kleineren Basis zur konvergenten Darstellung der reduzierten Dichtematrix. Typische Erfahrungswerte liegen bei etwa einem Zehntel der ursprünglichen Anzahl an Basisfunktionen für vibronisch gekoppelte Mehr-Moden-Probleme. Um Verwechslungen mit der reduzierten Dichtematrix ρ_S , bei der die Badfreiheitsgrade absepariert wurden, zu vermeiden, soll die wiederum verkleinerte Basis in der Eigenzustandsdarstellung im folgenden als *abgeschnittene Basis* bezeichnet werden.

Ein Nachteil liegt auf den ersten Blick in der Darstellung der Auf- und Absteige-Operatoren, die in der harmonischen Oszillatorbasis eine einfache Monodiagonalgestalt hatten, in der Eigenzustandsbasis jedoch durch vollbesetzte Matrizen repräsentiert werden. Allerdings müssen diese Operatoren nicht in der vollen, sondern nur in der abgeschnittenen Eigenzustandsbasis aufgestellt werden, wodurch der Speicherbedarf und die Rechenzeit drastisch reduziert werden. Außerdem lassen sich Matrix-Matrix-Multiplikationen mit vollen Matrizen ausgesprochen effizient implementieren. Obwohl im Gegensatz zu dünn besetzten Matrizen ein Vielfaches mehr an Multiplikationen durchgeführt werden muß, ist der Geschwindigkeitsunterschied nicht einfach abschätzbar. Dies liegt an hochoptimierten Assembler-Routinen, die nahezu für jede Computerplattform erhältlich sind und als Grundlage für weitverbreitete Programm-Bibliotheken wie z. B. BLAS (Basic Linear Algebra Subprograms) [27, 28, 74] und LAPACK (Linear Algebra PACKage) [2] dienen.

Schließlich begrenzt auch die zur Verfügung stehende Rechenzeit die Wahl der zu betrachtenden Systeme. Selbst bei einer vollen Redfield-Rechnung, also ohne säkularer Näherung, benötigt nach der Diagonalisierung die Berechnung der Dynamik etwa 50 Prozent der Rechenzeit. In den restlichen 50 Prozent werden, in sinnvoll gewählten Zeitschritten, die Erwartungswerte der interessierenden Observablen berechnet. Dazu ist es notwendig, aus der abgeschnittenen Eigenzustands-Darstellung in die komplette diabatische oder abiabatische Darstellung zurück zu transformieren.

Betrachten wir zunächst den Anfangszustand der reduzierten Dichtematrix $\rho(0)_S$ zum Zeitpunkt $t = 0$. Der Einfachheit halber sei angenommen, daß dieser Nicht-Gleichgewichtszustand durch einen idealen Delta-Puls erzeugt wurde und somit im diabatischen Bild nur das Schwingungsgrundniveau $|0\rangle$ des elektronischen Grundzustandes, in den elektronisch angeregten Zustand $|\Phi_1^d\rangle$ transferiert wird. Damit ergibt sich z. B. für ein Problem mit

drei Schwingungsmoden:

$$\rho(0)_S = |\Phi_1^d\rangle|0\rangle|0\rangle\langle 0|\langle 0|\langle 0|\langle \Phi_1^d|. \quad (3-83)$$

Die Eigenzustandsdarstellung erhält man durch eine gewöhnliche Basis-Transformation mit den Eigenvektoren des Hamilton-Operators. Als gutes Kriterium, ab welcher Funktion die Basis für die Propagation von ρ abgeschnitten werden kann, hat sich ein Schwellenwert von 0.001 für die Besetzungswahrscheinlichkeit des n -ten Eigenzustandsniveaus erwiesen. Es wird also der Bereich der reduzierten Dichtematrix abgeschnitten, bei dem sämtliche Diagonalelemente unter diesem Schwellenwert liegen. Der dadurch gemachte Fehler bezüglich der Spur der Dichtematrix kann im Bereich von etwa zwei Prozent liegen. Deshalb wird die Spur der abgeschnittenen Dichtematrix anschließend auf eins renormiert. Der in der Dynamik-Simulation durch diese Näherung gemachte Fehler ist vernachlässigbar klein, so daß die Rechnung als ausreichend konvergiert angesehen werden kann.

Neben der Dichtematrix müssen auch die Aufsteige- und Absteige-Operatoren in der (abgeschnittenen) Eigenzustandsbasis dargestellt werden. Dies soll exemplarisch für Modell I der drei betrachteten Badkopplungen in Gleichung (3-74) diskutiert werden. Zu diesem Zweck stellen wir die Matrixelemente von a^\dagger und a in der Eigenzustandsbasis eines Zwei-Zustands-Problems mit 3 Schwingungsmoden auf, wobei sich die Kopplung ans Bad nur auf die Kopplungsmode bezieht. Für die anderen Schwingungsmoden verfährt man analog.

Der Eigenzustand $|m\rangle$ wird dargestellt durch:

$$|m\rangle = \sum_{j,v_k,v_1,v_2} c_{j,v_k,v_1,v_2}^{(m)} |\Phi_j\rangle |v_k\rangle |v_1\rangle |v_2\rangle. \quad (3-84)$$

Die Koeffizienten $c^{(m)}$ erhält man aus den Eigenvektoren $|m\rangle$ des Hamilton-Operators gemäß:

$$c_{j,v_k,v_1,v_2}^{(m)} = \langle v_2|\langle v_1|\langle v_k|\langle \Phi_j|m\rangle. \quad (3-85)$$

Nach trivialen Umformungen ergibt sich für die Matrixelemente der Aufsteige- und Absteige-Operatoren bezüglich der Kopplungsmode:

$$(a_k^\dagger)_{mm'} = \langle m|a_k^\dagger|m'\rangle = c_{j,v_k+1,v_1,v_2}^{(m)} \cdot c_{j,v_k,v_1,v_2}^{(m')} \cdot \sqrt{v_k+1} \quad (3-86)$$

$$(a_k)_{mm'} = \langle m|a_k|m'\rangle = c_{j,v_k,v_1,v_2}^{(m)} \cdot c_{j,v_k+1,v_1,v_2}^{(m')} \cdot \sqrt{v_k+1}. \quad (3-87)$$

Daraus ist auch direkt:

$$\langle m|a_k^\dagger|m'\rangle = \langle m'|a_k|m\rangle \quad (3-88)$$

ersichtlich. Die Berücksichtigung der Verteilungsfunktion \bar{n} und der Spektralfunktion $J(\omega)$ aus Gleichung (3-77) und Gleichung (3-79) besteht lediglich aus der Multiplikation des Matrixelementes mit einem entsprechenden Faktor. Damit erhält man die Repräsentation der dem Redfield-Tensor angehörenden Operatoren Γ^+ und Γ^- aus Gleichung (3-75) und Gleichung (3-76).

Alle für die Propagation notwendigen Matrixelemente sind hiermit explizit berechnet worden. Abschließend werden wir uns noch kurz mit der eigentlichen Propagation der reduzierten Dichtematrix beschäftigen.

3.10 Propagation der reduzierten Dichtematrix

Wie an Gleichung (3-63) zu erkennen ist, wird die Dynamik durch einen kohärenten Term und einen Dämpfungsterm bestimmt. Da die Eigenzustände bekannt sind, ist die Dynamik des isolierten Systems trivial:

$$\langle m|\rho(t)_S|m'\rangle = \langle m|\rho(0)_S|m'\rangle e^{-i/\hbar(E_m - E_{m'})t} . \quad (3-89)$$

Es wird deutlich, daß die Dynamik des isolierten Systems durch den Anfangszustand und die Energien der Eigenzustände vollständig bestimmt ist. Kommt jedoch die Kopplung ans Bad hinzu, kann die Zeitentwicklung von $\rho(t)_S$ nicht mehr einfach analytisch beschrieben werden, sondern erfordert die numerische Lösung der Redfield-Gleichungen. Es handelt sich dann um gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung. Dies ist ein Standardproblem der numerischen Analysis. Es hat sich gezeigt, daß mit Hilfe eines gewöhnlichen Runge-Kutta-Verfahrens in vierter oder fünfter Ordnung, mit festem oder variablen Zeitschritt, die Dynamik der reduzierten Dichtematrix effizient berechnet werden kann [26, 111]. In dieser Arbeit wird ausschließlich ein Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung mit festen Zeitschritt verwendet [106]. Ein variabler Zeitschritt würde keinen Vorteil erbringen, wie gleich noch erläutert wird.

Betrachtet man das Konvergenzverhalten bezüglich der Variation der Zeitschrittweiten für die Dynamik des isolierten Systems und des Dämpfungsanteils, wäre aufgrund des schnell oszillierenden Exponentialterms in

Gleichung (3-89) ein viel kürzerer Zeitschritt notwendig als es für den Dämpfungsanteil der Fall wäre. Da die Dynamik des isolierten Systems durch Gleichung (3-89) bestimmt ist, braucht nur der Dämpfungsanteil numerisch behandelt werden. Als Schrittweite hat sich eine Femtosekunde als gutes Maß erwiesen. Kürzere Zeitschritte sind nicht nötig, da die Konvergenz bereits gegeben ist. Längere Zeitschritte sind zwar möglich, je nach Wahl des physikalischen Problems. Sie sind aber nicht sinnvoll, da dann die Observablen auf einem zu groben Zeit-Raster bestimmt werden.

Um die Genauigkeit bei der Trennung von isoliertem System und Dämpfung zu erhöhen, findet zusätzlich eine „Split-Operator-Technik“ Anwendung [84]. Allgemein soll eine Bewegungsgleichung der Form:

$$\dot{\rho} = -i[H_0, \rho] + R\rho \quad (3-90)$$

gelöst werden, wobei die Dynamik des isolierten Systems analytisch gegeben ist. Durch Einführung des *Liouville-Operators* L_0 :

$$L_0\rho \hat{=} -i[H_0, \rho] , \quad (3-91)$$

läßt sich Gleichung (3-90) umschreiben zu:

$$\dot{\rho} = (L_0 + R)\rho , \quad (3-92)$$

und damit:

$$\rho(t) = e^{(L_0+R)t}\rho(0) . \quad (3-93)$$

Für die zeitliche Entwicklung ergibt sich dann nach Anwendung einer *Trotter-Faktorisierung* [131]:

$$e^{(L_0+R)\Delta t} = e^{L_0\Delta t/2} \cdot e^{R\Delta t} \cdot e^{L_0\Delta t/2} + O(\Delta t^3) \quad (3-94)$$

Der jetzt resultierende Fehler ist nur noch von dritter Ordnung.

Die Observablen des Systems

Wurde die zeitabhängige reduzierte Dichtematrix mit Hilfe der entsprechenden Programme bestimmt, müssen die erhaltenen umfangreichen Daten bearbeitet werden, damit sie in einer interpretierbaren Form vorliegen. Neben den unmittelbar ersichtlichen Observablen, die die zeitliche Entwicklung der Population eines elektronischen Zustandes oder eines Schwingungszustandes liefern, können Orts- und Impulserwartungswert einer Schwingungsmode, sowie sogenannte ein- und zweidimensionale „Ortsprojektionen“ wichtige Informationen bei der Interpretation ultraschneller Zerfallsprozesse liefern. Für den direkten Vergleich mit Experimenten ist die Auswertung von stationären bzw. transienten Spektren von besonderem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit werden wir uns auf die Berechnung des linearen Absorptionsspektrums beschränken, weisen aber darauf hin, daß mit Hilfe der reduzierten Dichtematrix auch nichtlineare und transiente Spektren effizient berechnet werden können [26, 55, 143]. Im folgenden sollen nun diese Observablen und die Methoden ihrer Berechnung kurz erläutert werden.

4.1 Population von Eigenzuständen

Der Redfield-Formalismus liefert die reduzierte Dichtematrix in der Eigenzustandsdarstellung des Systems. Besonders interessant ist hieran die Möglichkeit, die Populationen einzelner Schwingungsniveaus in ihrem zeitlichen Verlauf zu beobachten. Dazu ist es lediglich nötig das Diagonalelement der Dichtematrix gegen die Zeit aufzutragen, dessen entsprechender Eigenvektor und Energieeigenwert näherungsweise der gesuchten Schwingung entspricht (vergleiche Abschnitt 3.2 auf Seite 23). Durch die Diagonalisierung von H_S stehen alle Energieeigenwerte zur Verfügung, die mit Hilfe der Eigenvektoren den entsprechenden Schwingungsniveaus zugeordnet werden können [18]. Dies ist zumindest für die unteren Eigenzustände der gekoppelten Systeme einfach möglich. Die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Populationen einzelner Schwingungszustände ist direkt experimentell

zugänglich geworden [50], wodurch die Relevanz dieser Betrachtungen unterstrichen wird.

Trotz der jüngsten experimentellen Erfolge bleibt die gezielte spektroskopische Untersuchung der Populationsdynamik einzelner Schwingungszustände in stark gekoppelten nicht-Born-Oppenheimer-Systemen ausgesprochen schwierig. Dagegen kann die Populationswahrscheinlichkeit eines elektronischen Zustandes in diabatischer oder adiabatischer Darstellung mit optischer Kurzpuls-Spektroskopie gemessen werden, wie frühere theoretische Analysen gezeigt haben [24, 26, 121]. Eine interessante Observable ist daher die Populationswahrscheinlichkeit eines elektronischen Zustandes. Man erhält damit ein adäquates Konzept für die Interpretation zeitaufgelöster Spektren.

4.2 Diabatische und adiabatische Populationen

Ist man an den Populationswahrscheinlichkeiten der elektronischen Zustände interessiert, so muß die reduzierte Dichtematrix aus der Eigenzustandsbasis in die diabatische oder adiabatische Basis transformiert werden. Da der Hamilton-Operator, wie in Abschnitt 2.1 dargelegt, in der diabatischen Basis aufgestellt wird, ist die Transformation trivial, wenn auch rechenzeitintensiv. Eine einfache Basistransformation mit den Eigenvektoren des Hamilton-Operators als Transformationsmatrix führt hier zum Ziel. Zur Auswertung der elektronischen Population in der adiabatischen Basis bedarf es einer weiteren, etwas komplexeren Basistransformation. Beide Basistransformationen können jedoch zu einem Schritt zusammengefaßt werden, um mit Hilfe von zwei statt vier Matrix-Matrix-Multiplikationen aus der Darstellung der Eigenzustandsbasis die Darstellung der adiabatischen Basis zu erhalten.

An Gleichung (2-9) auf Seite 7 haben wir bereits gesehen, daß die diabatischen und adiabatischen Zustände über eine Drehmatrix miteinander in Verbindung stehen. Der Dreh-, bzw. Mischungswinkel α lautet für ein Drei-Moden-Problem vom Typ (2-20) wie folgt [82]:

$$\alpha(Q_k, Q_1, Q_2) = \frac{1}{2} \arctan \frac{2\lambda Q_k}{E_2 - E_1 + (\kappa_1^{(2)} - \kappa_1^{(1)})Q_1 + (\kappa_2^{(2)} - \kappa_2^{(1)})Q_2} \quad (4-1)$$

Dabei stellen Q_k , Q_1 und Q_2 die Ortskoordinaten für die Kopplungsmode, erste und zweite Tuningmode dar. Ist der Mischungswinkel bekannt, so können analog zu Gleichung (2-9) auf Seite 7 die adiabatischen Wellenfunktio-

nen mit der orthogonalen Transformation S erhalten werden:

$$\begin{pmatrix} \Phi_1(r, Q) \\ \Phi_2(r, Q) \end{pmatrix} = S^\dagger \begin{pmatrix} \Phi_1^d(r, Q) \\ \Phi_2^d(r, Q) \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} \cos\{a(Q)\} & -\sin\{a(Q)\} \\ \sin\{a(Q)\} & \cos\{a(Q)\} \end{pmatrix}. \quad (4-2)$$

Da sowohl die diabatische als auch die adiabatische Repräsentation der Dichtematrix in der Produktbasis mit harmonischen Oszillatorfunktionen dargestellt sind, wird auch $S(\alpha(Q))$ in dieser Darstellung benötigt. $S(\alpha(Q))$ besitzt eine nichtlineare Abhängigkeit von der Ortskoordinate Q und die Matrixelemente sind damit nicht mehr einfach analytisch bestimmbar. Man bedient sich daher der sogenannten *Kollokationsmethode* [77] zur Transformation von der Ortsdarstellung in die harmonische Oszillatorbasis. Für eine weitergehende Diskussion dieser Methode sei auf Lehrbücher der angewandten Mathematik oder des Ingenieurwesens unter dem Stichwort Kollokationsmethode verwiesen. Damit stellt sich $S(\alpha(Q))$ mit i, j als Indizes für den elektronischen Zustand schematisch wie folgt dar:

$$S_{ij}(\alpha(Q)) = \sum_{v'} \sum_{\chi} |v\rangle \langle v|\chi\rangle \langle\chi| S_{ij}(\alpha(Q)) |\chi\rangle \langle\chi|v'\rangle \langle v'|, \quad (4-3)$$

wobei $|v\rangle$ die Produktbasis des harmonischen Oszillators und $|\chi\rangle$ die Produktbasis der gewählten Gitterdarstellung symbolisiert. Die $|\chi\rangle$ seien orthonormiert. Durch die Gitterdarstellung wird eine Diskretisierung der Ortskoordinate in $S_{ij}(\alpha(Q))$ erreicht. Der Mischungswinkel α und somit auch $S_{ij}(\alpha(Q))$ sind nach Gleichung (4-1) und Gleichung (4-2) einfach berechenbar. Das Überlappintegral $\langle v|\chi\rangle$ berechnet sich aus den Eigenvektoren des Ortsoperators Q :

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a). \quad (4-4)$$

Man beachte, daß $|\chi\rangle$ eine Produktbasis darstellt, und somit alle Ortskoordinaten Q_k , Q_1 und Q_2 des zu transformierenden Raums betrachtet werden müssen.

Eine Schwierigkeit gilt es noch zu lösen, die von der Problematik herührt, daß die arctan-Funktion nur bis auf ein Vielfaches von π eindeutig bestimmt ist. Dies führt zu potentiellen Unstetigkeiten des Mischungswinkels in Abhängigkeit der Ortskoordinaten Q_k , Q_1 und Q_2 . Mit Hilfe einer Fallunterscheidung beim Vorzeichenwechsel des Bruches in Gleichung (4-1) kann die Unstetigkeit in der Funktion $\alpha(Q)$ im Koordinatenraum, der durch

Q_k , Q_1 und Q_2 aufgespannt wird, so gelegt werden, daß sie weitgehend außerhalb des für die Dynamik wichtigen Bereichs der Franck-Condon-Zone liegt [26].

Verwendet man einen Projektionsoperator für die adiabatische Projektion, wie in Referenz [82] vorgeschlagen, so kann das Problem der Unstetigkeit elegant umgangen werden. Jedoch wurde diese Methode, die ebenfalls eine Gitterdarstellung verwendet, aus programmstrukturellen Gründen¹ nicht weiter verfolgt. Zu erwähnen sei noch, daß beide Methoden eine relativ schlechte Konvergenz besitzen, so daß unter Umständen für die Gitterdarstellung eine größere Basis verwendet werden muß, als es der Hamilton-Operator bzw. die reduzierte Dichtematrix erfordern.

Die Matrix T enthalte nun die Eigenvektoren des Hamilton-Operators, und die Darstellung der Transformationsmatrix S sei vollständig aufgestellt. Damit ergeben sich folgende Basistransformationen:

$$\rho_S^d = T \rho_S^{EZB} T^\dagger \quad (4-5)$$

$$\rho_S^a = (ST) \rho_S^{EZB} (T^\dagger S^\dagger). \quad (4-6)$$

Der Index d steht für die diabatische und a für die adiabatische Darstellung. *EZB* bedeutet Eigenzustandsbasis. Hat man die diabatische oder adiabatische Repräsentation der reduzierten Dichtematrix erhalten, so zerfällt diese in vier elektronische Blöcke gemäß der Definition des Hamilton-Operators in Gleichung (2-12) auf Seite 9.

$$\rho_S = \begin{pmatrix} \rho_S^{11} & \rho_S^{12} \\ \rho_S^{21} & \rho_S^{22} \end{pmatrix}. \quad (4-7)$$

Soll die zeitliche Entwicklung der Population des elektronischen Zustandes $|\Phi_1^d\rangle$ bzw. $|\Phi_1^a\rangle$ betrachtet werden, so muß zur Bestimmung der Population in diesem Zustand die Spur von ρ_S^{11} über die Schwingungszustände für jeden Zeitschritt t gebildet werden. Die Gesamtspur der Dichtematrix ist, wie in Gleichung (3-18) auf Seite 24 gefordert, zu allen Zeiten eins.

Die reduzierte Dichtematrix ist, wie schon häufig erwähnt, in einer Produktbasis von Schwingungszuständen dargestellt. Häufig ist es jedoch wünschenswert, die Information über eine einzelne Schwingungsmode heraus zu präparieren. Zu diesem Zweck muß über die restlichen Freiheitsgrade integriert werden. Im Dichtematrix-Formalismus wird das über die Bildung

¹Dies sind insbesondere Geschwindigkeitsnachteile und ein schwierigeres Speichermanagement.

der Spur bezüglich der restlichen Schwingungen realisiert. Betrachten wir dazu z. B. die Reduktion von ρ_S^{11} bezüglich der Tuningmoden Q_1, Q_2 :

$$\rho_{v_k v_{k'}}^{11} = \sum_{v_1 v_2} \rho_{v_1 v_2 v_k, v_1 v_2 v_{k'}}^{11} \quad (4-8)$$

4.3 Orts- und Impulserwartungswert

Da die reduzierte Dichtematrix vollständig bekannt ist, kann jeder Erwartungswert bezüglich eines Operators O der das System betrifft, mit

$$\langle O \rangle = \text{Sp}(\rho O) \quad (4-9)$$

berechnet werden.

Für die Charakterisierung kohärenter Schwingungsdynamik sind im besonderen die Erwartungswerte der Operatoren Q für den Ort und P für den Impuls von Interesse. In der zweiten Quantisierung sind die Operatoren wie folgt definiert [109]:

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a) \quad (4-10)$$

$$P = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a) . \quad (4-11)$$

Im allgemeinen betrachten wir einen Gesamterwartungswert für Ort und Impuls d.h., es wird über die beiden elektronischen Zustände summiert. Dies ist für stark gekoppelte System durchaus sinnvoll, da der Sprung zwischen den elektronischen Zuständen schneller vonstatten gehen kann als die eigentliche Schwingungsdynamik [108]. Die getrennte Betrachtung der Projektionen von Q und P auf die elektronischen Zustände ergibt somit keine weiteren interessanten Einblicke in die Dynamik. Sind Q und P Matrixrepräsentationen von Q und P in der gleichen Basis wie die reduzierte Dichtematrix ρ , so gilt schließlich:

$$\langle Q \rangle = \text{Sp}_v(\rho_S^{11} Q) + \text{Sp}_v(\rho_S^{22} Q) \quad (4-12)$$

$$\langle P \rangle = \text{Sp}_v(\rho_S^{11} P) + \text{Sp}_v(\rho_S^{22} P) . \quad (4-13)$$

wobei Sp_v die Spur über die Schwingungszustände bezeichnet.

4.4 Eindimensionale Dichteverteilung im Ortsraum

Außer der Eigenzustandsbasis für die Propagation der reduzierten Dichtematrix wird zur Darstellung der Normalmoden und ihrer Operatoren die Basis des harmonischen Oszillators verwendet. Die analytische Form der Eigenfunktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators ist gegeben durch [18]:

$$\phi_n(Q) = \sqrt{\frac{\beta^2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}\beta^2 x^2} H_n(x) \quad , \quad x = \beta Q \quad , \quad \beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (4-14)$$

mit den Hermite-Polynomen H_n :

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2} . \quad (4-15)$$

Bildet man eine Linearkombination dieser Eigenfunktionen gewichtet mit den entsprechenden Koeffizienten aus der reduzierten Dichtematrix $\rho_S(t)$, so erhält man das Ortsbild eines Wellenpaketes für jeden Zeitpunkt t .

Ausgehend von der auf einen Schwingungsfreiheitsgrad reduzierten Darstellung der Dichtematrix in Gleichung (4-8), stellt sich die Dichtematrix ρ in der Eigenzustandsbasis wie folgt dar:

$$\rho = \sum_{nn'} |n\rangle \langle n| \rho |n'\rangle \langle n'| = \sum_{nn'} |n\rangle \rho_{nn'} \langle n'| . \quad (4-16)$$

Führt man nun eine Basistransformation in die Ortsdarstellung durch

$$\rho = \int dQ \int dQ' |Q\rangle \langle Q| \rho |Q'\rangle \langle Q'| = \int dQ \int dQ' |Q\rangle \rho(Q, Q') \langle Q'| , \quad (4-17)$$

so sind die Matrixelemente von ρ in der Ortsdarstellung gegeben durch:

$$\rho(Q, Q') = \sum_{nn'} \underbrace{\langle Q|n\rangle}_{\phi_n(Q)} \rho_{nn'} \underbrace{\langle n'|Q'\rangle}_{\phi_n^*(Q')} . \quad (4-18)$$

4.5 Absorptionsspektrum

Durch die Propagation der Dichtematrix in Eigenzuständen stehen automatisch die Eigenwerte und Eigenvektoren des System-Hamilton-Operators zur Verfügung. Damit eröffnet sich ein einfacher Weg zur Berechnung des

Absorptionsspektrums. Besonderes Interesse besteht an den Absorptionsspektren der untersuchten Systeme Pyrazin und Ethen-Kation, da die Diffusität dieser Spektren in Modellen mit wenigen Moden nicht erklärt werden konnte.

Für den Absorptionsquerschnitt $\sigma(\omega)$ gilt im Dichtematrix-Formalismus identisch zur *Heller-Formel* [44,45] aus dem Wellenfunktions-Formalismus:

$$\sigma(\omega) \sim \omega |\mu_{20}|^2 \int dt \sum_v e^{i(\omega + E_v^{(0)})t} p_v \langle v | \langle \Phi_2 | e^{iHt} | \Phi_0 \rangle | v \rangle \quad (4-19)$$

mit μ_{20} als Übergangsdipolmoment zwischen dem S_0 - und S_2 -Zustand, $E_v^{(0)}$ als Grundzustandsenergie und p_v als Besetzungswahrscheinlichkeit des Schwingungszustandes $|v\rangle$ im elektronischen Grundzustand $|\Phi_0\rangle$. Für die Eigenzustandsbasis ergibt sich aus Gleichung (4-19):

$$\sigma(\omega) \sim \omega |\mu_{20}|^2 \sum_v p_v \sum_v |C_{2v}^{(v)}|^2 \frac{\gamma_{v,0v}}{(\omega - E_v + E_v^{(0)})^2 + \gamma_{v,0v}^2} \quad (4-20)$$

Dabei bezeichnen die $C_{2v}^{(v)}$ die Elemente der Eigenvektoren mit E_v als dazugehörigen Eigenwert. Die $\gamma_{v,0v}$ kennzeichnen die *Dephasingraten* der einzelnen optischen Übergänge.

Es soll nur das Absorptionsspektrum bei $T = 0K$ betrachtet werden. Die dann benötigte Zerfallsrate $\gamma_{v,00}$ setzt sich aus den Zerfallsraten des S_2 - und S_0 -Zustandes zusammen, es gilt:

$$\gamma_{v,00} = \frac{1}{2}(\Gamma_{2v} + \Gamma_{00}) = \frac{1}{2}\Gamma_{2v}, \quad (4-21)$$

da die Lebenszeit des elektronischen Grundzustandes als unendlich lang angenommen wird und somit Γ_{00} null ist. Der Wert für Γ_{2v} ergibt sich zwanglos aus den Zerfallsraten $\gamma_{m'm}$ der Pauli-Master-Gleichung (3-68) auf Seite 38, (vergleiche auch [93]):

$$\Gamma_{2v} = \sum_{m' < m} \gamma_{m'm}. \quad (4-22)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (4-20) zu

$$\sigma(\omega) \sim \omega |\mu_{20}|^2 \sum_v |C_{20}^{(v)}|^2 \frac{1/2\Gamma_{2v}}{(\omega - E_v + E_v^{(0)})^2 + 1/4\Gamma_{2v}^2}. \quad (4-23)$$

Zwei-Moden-Modell: Pyrazin

5.1 Diskussion der Tuningmoden ν_1 und ν_{6a}

Zunächst wollen wir uns mit dem Einfluß der Dissipation auf die Tuningmoden ν_1 und ν_{6a} und auf die Kopplungsmode ν_{10a} befassen. Ziel der Diskussion ist es, mit dem in dieser Arbeit eingeführten einfachen Modell die wesentlichen Effekte der Dämpfung auf die Dynamik zu beleuchten. Dazu werden wir uns auf Modell I, das einfachste Badkopplungsmodell, beschränken (vergleiche Gleichung (3-74) auf Seite 41) und es werden in diesem Abschnitt ausschließlich volle Redfield-Rechnungen (ohne säkulare Näherung) durchgeführt. Weiterhin wird auf eine Variation der Badtemperatur und Bad-„cutoff“-Frequenz verzichtet. Diese Effekte werden in nachfolgenden Abschnitten diskutiert. Schließlich wird die Präparation des Initialzustandes, wie in Gleichung (3-83) auf Seite 45 definiert, beibehalten.

Betrachten wir also im folgenden die zwei relevanten Tuningmoden des Pyrazins, jeweils getrennt im Zusammenspiel mit der Kopplungsmode und dem Badkopplungsparameter η .

5.1.1 TUNINGMODE ν_{6a}

In Abbildung 5.1 sind die (a) diabatischen und (b) adiabatischen Populationen des elektronischen S_2 -Zustandes von Pyrazin für verschiedene Dämpfungen gezeigt. Die Kopplung ans Bad in dieser Abbildung ist für beide Moden gleich und liegt mit $\eta = 0.01$ und $\eta = 0.03$ im Gültigkeitsbereich¹ für die RWA- und Markoff-Näherung.

Betrachten wir zunächst die diabatische Population. Es fällt auf, daß die Dynamik von einem schnellen elektronischen Zerfall bis auf 20% der ursprünglichen Population auf einer Zeitskala von 40 fs eingeleitet wird. Dies ist die Dynamik des isolierten Systems, unabhängig von der Kopplung ans Bad. Nach etwa 70 fs setzen die ersten Rekurrenzen ein, die um einen Wert

¹Eine genauere Diskussion des Gültigkeitsbereiches für die Kopplungsstärke η findet sich in Abschnitt 5.3 auf Seite 76

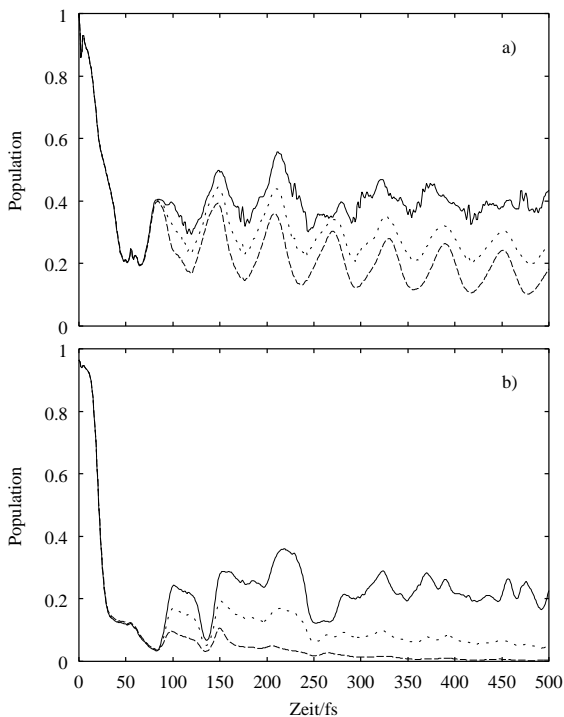


Abbildung 5.1: Populationswahrscheinlichkeit des (a) diabatischen S_2 -Zustandes und (b) adiabatischen S_2 -Zustandes von Pyrazin ($v_{10a}v_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.03$ (gestrichelte Linie).

von 0.4 pendeln. Der schnelle elektronische Zerfall zu Beginn der Dynamik lässt sich mit dem ersten Durchgang des Wellenpaketes durch die konische Durchschneidung erklären. Es ist der schlagendste Beweis dafür, daß unter Berücksichtigung einer starken Kopplung von elektronischen Zuständen, ultraschnelle Zerfallsprozesse simuliert werden können, die auf einer Zeitskala kleiner der Schwingungsfrequenz der beteiligten Moden liegen. Das Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung wird hierdurch unmittelbar deutlich.

Im adiabatischen Bild läßt sich der primäre elektronische Zerfall auf ei-

ner Zeitskala von 20 fs beobachten, wobei 90% der Population in den unteren Zustand gedrückt werden. Die ab etwa 70 fs einsetzenden Rekurrenzen pendeln um einen Wert von 0.2.

Der etwas höher liegende Langzeitwert für die diabatische Population läßt sich einfach erklären. Ein Wellenpaket, daß in den adiabatischen Grundzustand relaxiert ist, setzt sich im diabatischen Bild aus Teilen des energetisch höheren und niedrigeren elektronischen Zustandes zusammen [87]. Dieser Umstand erklärt den grundsätzlich höher liegenden asymptotischen Wert für die diabatische Population im Vergleich mit der adiabatischen Population. Weiterhin verhindert der auf zwei Moden eingeschränkte Phasenraum im ungedämpften Fall, daß die adiabatische S_2 -Population vollständig auf null absinkt.

Solange noch keinerlei Dämpfung der beiden Systemmoden betrachtet wurde, decken sich diese Ergebnisse mit denen deutlich rechenzeitsparenden Wellenfunktions-Propagationen in der Literatur. Referenz [26] bietet dazu eine umfassende Übersicht.

Wird die Dämpfung mit in Betracht gezogen, so gilt für beide gezeigten Populationen, daß in den ersten 50 fs praktisch kein Unterschied zu erkennen ist. Der primäre elektronische Zerfall ist also völlig unabhängig von einer Ankopplung ans Bad. Dies bestätigt die schon früh erkannte dominante Rolle der konischen Durchschneidung [69, 107], da erst nach ihrem Passieren der dämpfende Einfluß der Umgebung zum Tragen kommt.

Mit Dämpfung werden die Rekurrenzen im adiabatischen Bild effizient unterdrückt, so daß der S_2 -Zustand bereits nach 500 fs bei $\eta = 0.03$ entvölkert ist. Daher erscheint es sinnvoll für die Diskussion der Dynamik in diesem Abschnitt nur die ersten 500 fs in Betracht zu ziehen. Die Unterdrückung der Rekurrenzen stellt den zweiten Teil des bimodalen Zerfalls dar und unterscheidet sich mit einer Zeitkonstante in der Größenordnung von wenigen 100 fs deutlich von dem ersten Teil.

Hauptaugenmerk soll nun auf die diabatischen Populationen (a) gerichtet werden. Durch Erhöhung der Dämpfung wird zwar ebenfalls der diabatische S_2 -Zustand mehr und mehr entvölkert, jedoch zeigt sich in den Rekurrenzen die sehr deutliche Zunahme an Oszillationen harmonischen Charakters. Die Amplituden der Oszillationen nehmen entgegen der ersten Erwartung für eine stärkere Dämpfung $\eta = 0.03$ gegenüber $\eta = 0.01$ zu statt ab. Sie haben eine Periodendauer von etwa 60 fs, was dem rechnerischen Wert von 56 fs für die Periode der Tuningmode entspricht. Diese Oszillationen sind in der adiabatischen Population nicht zu erkennen.

Der Grund dieser Oszillationen läßt sich recht einfach mit der Betrachtung der Potentialkurven erläutern (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 18). Ein Fehlen dieser Oszillationen in der adiabatischen elektronischen Population bedeutet offensichtlich, daß sich das Wellenpaket auf der unteren adiabatischen S_2 -Fläche bewegt. Aufgrund des Gradienten der zu Anfang präparierten S_2 -Fläche wird das Wellenpaket eine Schwingungsbewegung, mit der Periode von etwa 60 fs in diesem Fall, ausführen. Da sich die adiabatischen Zustände aber über einen Mischungswinkel aus den beiden diabatischen Zuständen zusammensetzen, muß man zwangsläufig eine Oszillation der Population in der diabatischen Darstellung beobachten. Dies steht im Einklang mit den tatsächlichen energetischen Verhältnissen, die durch das adiabatische Bild klarer und damit besser wiedergegeben werden [26].

Dennoch ist damit der Grund für größer werdenden Amplituden dieser Oszillationen bei steigender Dämpfung nicht geklärt. Betrachten wir dazu erneut das Zwei-Moden-Pyrazin-System, variieren jedoch die Kopplung ans Bad für beide Moden unabhängig voneinander. In Abbildung 5.2 sind die (a) diabatischen und (b) adiabatischen Populationswahrscheinlichkeiten gezeigt, wobei nur die Kopplungsmode mit $\eta = 0.01$ bzw. $\eta = 0.03$ ans Bad gekoppelt wird, während die Tuningmode ungedämpft bleibt.

Beim direkten Vergleich der Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 fällt sofort auf, daß es kaum einen nennenswerten Unterschied gibt. Eine signifikante Änderung kann man erst bei der Rekurrenz um etwa 150 fs in der diabatischen Darstellung erkennen, die sich in einer größeren Amplitude manifestiert. Durch den bei 500 fs in der adiabatischen Darstellung noch von null verschiedenen S_2 -Population für $\eta = 0.03$ in Abbildung 5.2 erkennt man, daß sich der Hauptunterschied in diesen Abbildungen praktisch nur aus einer unwesentlich schwächeren Gesamtdämpfung in 5.2 ergibt. An dem prinzipiellen Verlauf der Dynamik ändert sich nichts. Dies läßt den Schluß zu, daß in diesem Zwei-Moden-Beispiel besonders die Kopplungsmode sensibel auf Dissipation reagiert, der Einfluß der Dämpfung auf die Tuningmode jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Unterstützt wird diese Argumentation von Abbildung 5.3, in der ausschließlich die Tuningmode mit $\eta = 0.01$ bzw. $\eta = 0.03$ gedämpft wird. Sowohl in der (a) diabatischen als auch in der (b) adiabatischen Darstellung wird ein wesentlich geringerer Effekt der Dämpfung deutlich, als es für die Kopplungsmode der Fall war. Selbst nach 500 fs befinden sich immer noch 10% der adiabatischen Population im angeregten Zustand, während dagegen bei der offensichtlich effizienteren Dämpfung der Kopplungsmode

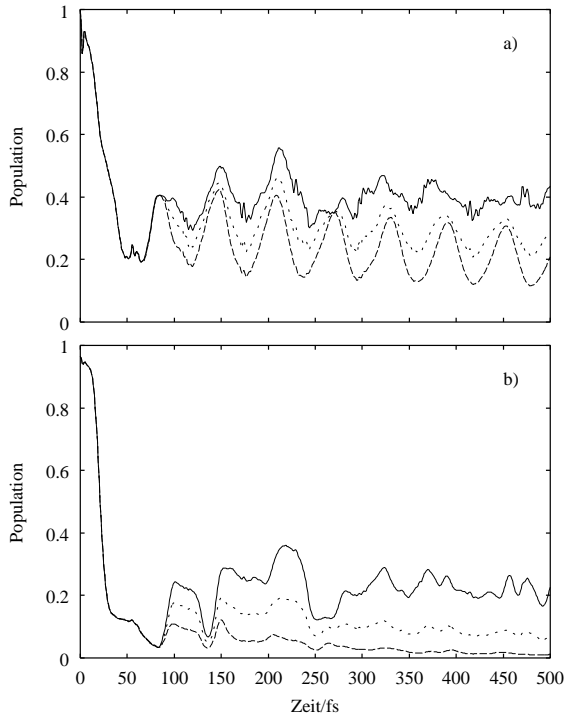


Abbildung 5.2: Populationswahrscheinlichkeit des (a) diabatischen S_2 -Zustandes und (b) adiabatischen S_2 -Zustandes von Pyrazin ($\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_t = 0$). Kopplungsstärke $\eta_k = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_k = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_k = 0.03$ (gestrichelte Linie).

dieser Wert bereits nach 150 fs dauerhaft unterschritten wird. Außerdem fällt auf, daß die sehr harmonische Oszillation der Population zwischen den beiden diabatischen Zuständen nicht mehr zu erkennen ist, wenngleich eine schwache nicht sehr harmonisch ausgeprägte Oszillation immer noch auftritt. Dieser herausragende Unterschied zwischen der alleinigen Dämpfung der Kopplungsmode und der alleinigen Dämpfung der Tuningmode führt zu der These, daß die Dynamik dieses Beispiels durch zwei gegenläufige Effekte beeinflusst wird. Auf der einen Seite verursacht speziell die Dämpfung der Kopplungsmode eine effiziente Relaxation aus dem angeregten

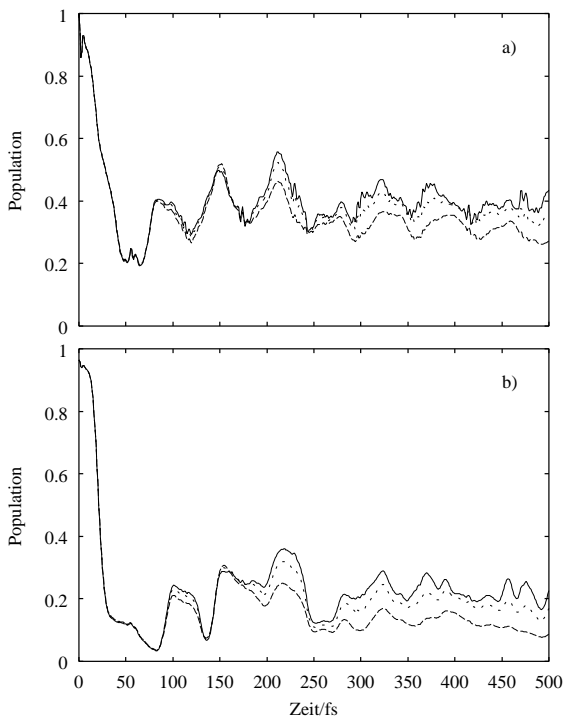


Abbildung 5.3: Populationswahrscheinlichkeit des (a) diabatischen S_2 -Zustandes und (b) adiabatischen S_2 -Zustandes von Pyrazin ($v_{10a}v_{6a}$, $\eta_k = 0$). Kopplungsstärke $\eta_t = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_t = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_t = 0.03$ (gestrichelte Linie).

S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand. Auf der anderen Seite ist die Dämpfung der Kopplungsmode Ursache für die ausgeprägten Oszillationen der Tuningmode in der diabatischen Darstellung.

Um dieser These weiteres Gewicht zu verleihen betrachten wir im folgenden die Ortserwartungswerte für die Tuningmode², wie in Abschnitt 4.3

²Durch die explizite Spiegelsymmetrie in der Potentialkurvendarstellung für die Kopplungsmode ergeben sich diese Ortserwartungswerte zu null.

auf Seite 53 beschrieben. In Abbildung 5.4 ist der Ortserwartungswert von ν_{6a} mit der gleichen Dämpfung $\eta = 0$, $\eta = 0.01$ und $\eta = 0.03$ für ν_{6a} und ν_{10a} aufgetragen. Zusätzlich ist in Abbildung 5.5 der Ortserwartungswert der Tuningmode bei ausschließlicher Dämpfung der Kopplungsmode und in Abbildung 5.6 bei ausschließlicher Dämpfung der Tuningmode dargestellt.

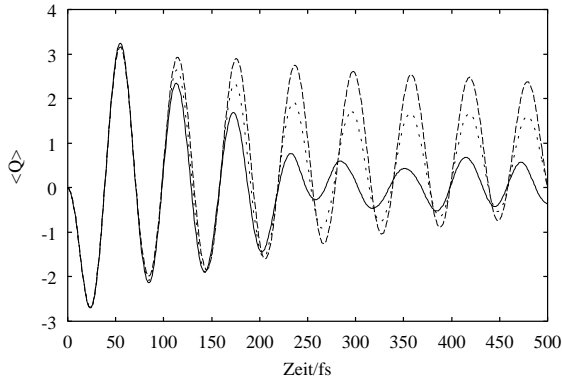


Abbildung 5.4: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.03$ (gestrichelte Linie).

Für die ungedämpfte Dynamik ist aus den Abbildungen ersichtlich, daß die Schwingungsbewegung der Tuningmode auf einer Zeitskala von etwa 300 fs zerfällt. Übrig bleibt dennoch ein gewisser Rest an kohärenter Schwingungsbewegung, was mit dem auf zwei Moden limitierten Phasenraum, in dem sich die Energie verteilen kann, begründet werden kann. Durch eine Vergrößerung des Phasenraums, z. B. durch Ankopplung eines Bades, hätte man einen weiteren Zerfall der kohärenten Bewegung erwarten können. Doch wie soeben diskutiert, stellt sich ein gegenteiliger Effekt ein. Betrachten wir zunächst die ersten 50 fs der drei Abbildungen, so kann wie schon bei den elektronischen Populationen auch hier kein Einfluß der Dämpfung festgestellt werden. Betrachtet man dann den weiteren Verlauf in Abbildung 5.4, stellt sich mit steigender Dämpfung eine sehr ausgeprägte kohärente Bewegung des Wellenpaketes ein, deren Zerfall nun auf der Pikosekunden-Zeitskala liegt. Vergleicht man die gemeinsame Dämpfung von Tuning- und Kopplungsmode in Abbildung 5.4 mit der ausschließlichen Dämpfung der

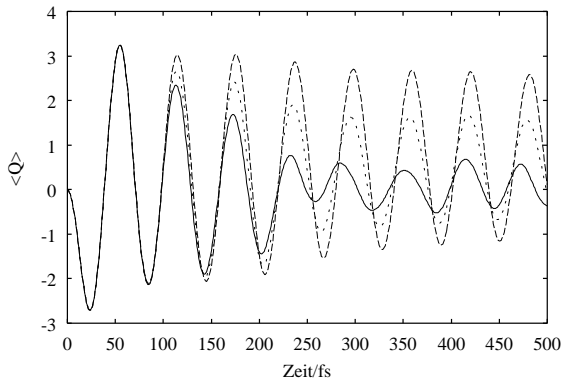


Abbildung 5.5: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_t = 0$). Kopplungsstärke $\eta_k = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_k = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_k = 0.03$ (gestrichelte Linie).

Kopplungsmode in Abbildung 5.5, läßt sich kaum ein Unterschied feststellen. Weiterhin hat die alleinige Dämpfung der Tuningmode, wie in Abbildung 5.6 dargestellt, nahezu keinen Effekt auf die Amplitude der Schwingungsbewegung. Sie gleicht dem ungedämpften Fall mit einer leichten Phasenverschiebung. Beide Beobachtungen sind Belege dafür, daß die auffällige kohärente Bewegung in der Tuningmode durch die Dämpfung der Kopplungsmode verursacht wird. Dies kann wie folgt erklärt werden: Die Tuningmode erfährt an der konischen Durchschneidung eine starke Dämpfung, da konstruktionsbedingt eine starke Modenkopplung an der Durchschneidung vorliegt. Wird nun die Kopplungsmode gedämpft, so reduziert sich dieser Effekt, was in einer effektiven „Entdämpfung“ der Tuningmode resultiert.

Der hier nicht gezeigte Langzeitlimes des Erwartungswertes der Koordinate Q_{6a} liegt bei etwa eins, was nach einer Betrachtung der Potentialkurven (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 18) für die Tuningmode und der Lage ihrer Minima zu erwarten ist.

Kommen wir abschließend zu der Diskussion der eindimensionalen Dichteverteilungen, die in den Abbildungen 5.7 für Q_{10a} und 5.8 für Q_{6a}

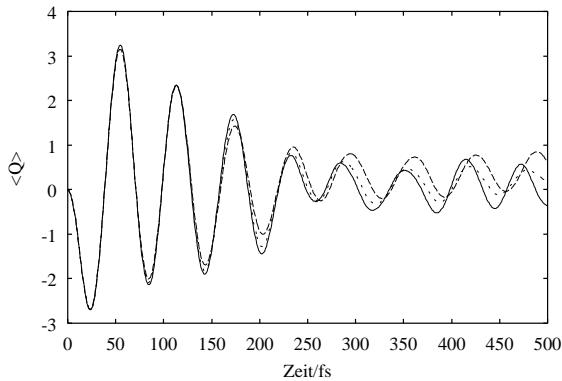


Abbildung 5.6: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = 0$). Kopplungsstärke $\eta_t = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_t = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_t = 0.03$ (gestrichelte Linie).

zu sehen sind³. Wie in Abschnitt 4.4 auf Seite 54 beschrieben handelt es sich hierbei um eine Basistransformation der reduzierten Dichtematrix in die Ortsdarstellung mit Hilfe der Basisfunktionen für den harmonischen Oszillator. Dabei wird das adiabatische Bild verwendet, denn dadurch wird die tatsächliche energetische Lage des Wellenpaketes auf den involvierten elektronischen Zuständen beschrieben. Eine Beschreibung in der diabatischen Darstellung würde in einer Mischung der Dynamik der oberen und unteren Potentialfläche resultieren und das Bild unnötig verkomplizieren.

Es wurden jeweils für die Kopplungsmode ν_{10a} und die Tuningmode ν_{6a} die Dichteverteilung in beiden adiabatischen Zustände mit und ohne Dämpfung dargestellt. Die Populationswahrscheinlichkeit ist für alle diese Abbildungen auf eins normiert. Die Ortskoordinate läuft von -7 bis 7, und es wird der Zeitraum von 0 bis 200 fs betrachtet. In den Abbildungen 5.7, 5.8, 5.13 und 5.14 sind die Intensitäten zum besseren Vergleich auf denselben Wert normiert.

Die ersten 50 fs sind für alle beteiligten Moden wie schon bei den bisher betrachteten Erwartungswerten von der Dämpfung weitestgehend unbeeinflusst. Nach etwa 5 bis 10 fs, die das Wellenpaket benötigt um die koni-

³Die Abbildungen wurden mit Hilfe des Programmpaketes *POV-Ray* aus den berechneten Daten erstellt (siehe <http://www.povray.org> für weitere Informationen).

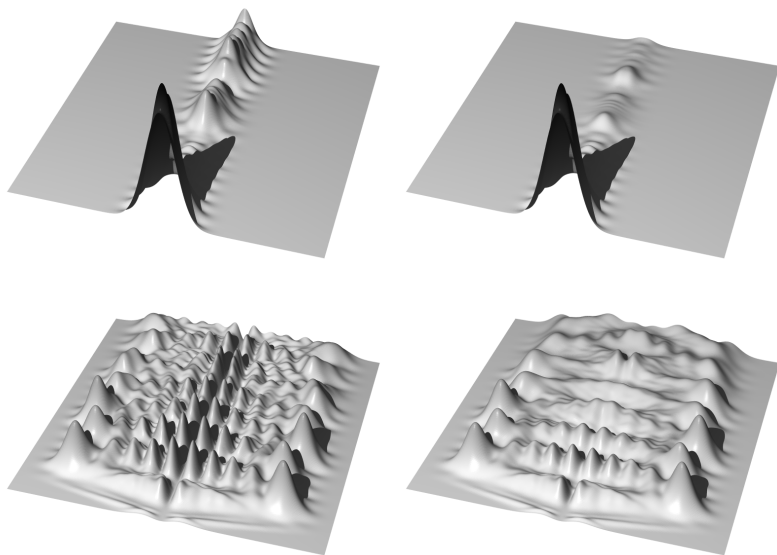


Abbildung 5.7: Dichteverteilung der Kopplungsmode v_{10a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $v_{10a}v_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände S_2 (oben) und S_1 (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

sche Durchschneidung zu erreichen, wird der elektronische Zerfall des S_2 -Zustandes augenfällig. Während dieser Zeit wandert das Wellenpaket ausgehend vom Initialzustand in der Tuningmode zu negativer Auslenkung. In der Kopplungsmode wird das Wellenpaket etwas komprimiert. Beides steht im Einklang mit den entsprechenden Potentialbildern in [Abbildung 2.1](#) auf Seite [18](#). Ist die konische Durchschneidung erreicht, so geht ein Großteil der elektronischen Population auf die untere Fläche über und setzt dort ihre Schwingungsbewegung fort. Entsprechend der Auswahlregel für die vibronische Kopplung werden in der Kopplungsmode ausschließlich ungerade Oszillatorfunktionen auf der unteren adiabatischen Fläche angeregt, da von der geraden Grundzustandfunktion ausgegangen wurde. Die Tuningmode koppelt innerhalb eines elektronischen Zustandes und unterliegt nicht dieser Auswahlregel.

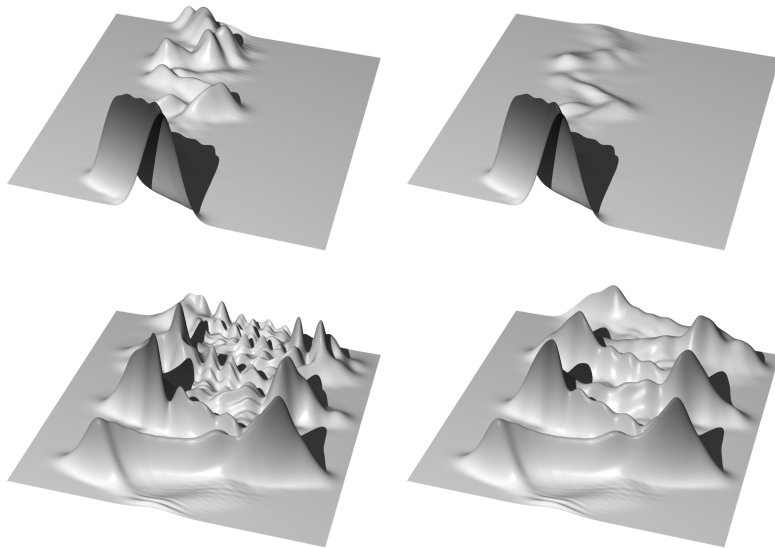


Abbildung 5.8: Dichteverteilung der Tuningmode ν_{6a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände S_2 (oben) und S_1 (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

Die beim Passieren der konischen Durchschneidung freiwerdende Energie findet sich in der Schwingungsanregung sowohl der Tuningmode als auch der Kopplungsmode wieder. Abbildung 5.7 zeigt deutlich die hohe Schwingungsanregung in der Kopplungsmode nach dem Durchgang des Wellenpaketes durch die konische Durchschneidung. Die ebenfalls hohe Schwingungsanregung in der Tuningmode äußert sich in kohärenter Dynamik mit großer Amplitude. Das zu Anfang sehr kompakte Wellenpaket der Tuningmode verteilt sich nach etwa 100 fs deutlich sichtbar über viele Schwingungsniveaus des harmonischen Oszillators, d. h. es verliert seine Kohärenz. Dagegen findet der Kohärenzzerfall in der Kopplungsmode wesentlich eher statt. Nach etwa 10 bis 20 fs, also noch vor dem Vollenden einer kompletten Schwingungsbewegung, verliert das Wellenpaket auf der unteren adiabatischen Fläche seine kompakte Form. Besonders instruktiv ist dies

an der ausgeprägten Knotenzahl in der Dichteverteilung (Abbildung 5.7) zu erkennen. Dadurch wird der prinzipielle Unterschied zwischen Tuning- und Kopplungsmode sehr anschaulich wiedergegeben.

Die Berücksichtigung von Dämpfung führt zu einer deutlichen Reduktion der Restpopulation, die im oberen adiabatischen Zustand verbleibt. Man erkennt dies sowohl an der Dichteverteilung der Kopplungsmode (Abbildung 5.7) als auch der Tuningmode (Abbildung 5.8). Man erkennt weiterhin die, durch die Dämpfung des Modells I verursachte, Aufhebung der Symmetrieauswahlregel in der Kopplungsmode. Neben ungeraden werden nun auch gerade Oszillatorfunktionen angeregt. Dies wird in Abschnitt 5.3 auf Seite 76 erneut aufgegriffen. Die Amplitude der Schwingungsbewegung wird jedoch nur geringfügig verringert. Im adiabatischen S_1 -Zustand tritt die ausgeprägte kohärente Schwingungsbewegung der Tuningmode hervor, die sich auf der gezeigten Zeitskala nahezu ohne ersichtliche Abschwächung durch die Dämpfung fortsetzt.

Im folgenden wird nun die zweite wichtige Tuningmode ν_1 des Pyrazins diskutiert, um dann anschließend einen Vergleich beider Moden vorzustellen.

5.1.2 TUNINGMODE ν_1

In Abbildung 5.9 sind die (a) diabatischen und (b) adiabatischen Populationswahrscheinlichkeiten für ein Zwei-Moden-Modell von Pyrazin mit ν_{10a} und ν_1 und mit den Dämpfungsparametern $\eta = 0$, $\eta = 0.01$ und $\eta = 0.03$ dargestellt. Erneut zeigt sich hier der bimodale Zerfall der elektronischen Population. In der diabatischen Darstellung liegt die Zerfallszeit der elektronischen Population bei etwa 25 fs.

Die ersten Rekurrenzen setzen nach etwa 40 fs ein, und die Unterschiede bezüglich der Dämpfung werden erst nach 70 fs sichtbar. Man erkennt sehr starke Rekurrenzen, bei denen über 60% der ursprünglichen Population in den oberen elektronischen Zustand zurückkehren. Zu langen Zeiten pendeln sich diese jedoch um einen Wert von 0.4 ein. Mit Einschalten der Dämpfung erhält man wieder das Bild der Oszillationen in den diabatischen Populationen, die diesmal mit zunehmender Dämpfung ihre Amplitude verringern. Die Schwingungsdauer liegt bei etwa 38 fs und stimmt damit mit der erwarteten Schwingungsdauer von ν_1 von 32 fs überein. Zusätzlich werden die Rekurrenzen effizient unterdrückt, so daß sich ein Langzeitwert der

diabatischen Population von etwa 0.2 bei einer Dämpfung von $\eta = 0.03$ einstellt.

Im adiabatischen Bild liegt die Zeitkonstante des primären Zerfalls etwa bei 12 fs und ist damit halb so groß wie diejenige in der diabatischen Darstellung. Die elektronische Population sinkt bis etwa 70 fs auf nahe null ab, dann setzen auch hier die starken Rekurrenzen ein, die mit über 50% der Ausgangspopulation den S_2 -Zustand kurzzeitig bevölkern. Im ungedämpften Fall oszilliert die Population um einen Wert von 0.2. Im gedämpften Fall ($\eta = 0.03$) ist die Population nach 500 fs quantitativ aus dem S_2 -Zustand entfernt.

Werden Tuning- und Kopplungsmoden getrennt voneinander gedämpft, so ergibt sich ein recht ähnliches Bild, wie es bereits bei der Tuningmode ν_{6a} zu sehen war. Die Dämpfung der Kopplungsmoden erweist sich als effizienter und erzeugt in den diabatischen Populationen die harmonische Schwingung. Bei ausschließlicher Dämpfung der Kopplungsmoden liegt die adiabatische Population nach 500 fs für $\eta = 0.03$ bei etwa 2%. Bei ausschließlicher Dämpfung der Tuningmoden läßt sich nur eine signifikante Unterdrückung der Rekurrenzen feststellen. Insgesamt ist aufgrund der schwächeren Gesamtdämpfung ein etwas kleinerer Dämpfungseffekt zu erkennen, der jedoch der schon diskutierten Normalmode ν_{6a} sehr ähnlich ist und deshalb hier nicht in weiteren Abbildungen gezeigt wird.

Betrachten wir die Ortserwartungswerte für die Tuningmode ν_1 mit gleicher Dämpfung der beiden Moden in Abbildung 5.10 und jeweils getrennten Dämpfungen für Kopplungsmoden (Abbildung 5.11) und Tuningmoden (Abbildung 5.12), so zeigt sich ein neues Bild.

Wie aus Abbildung 5.10 ersichtlich, liegt der Ortserwartungswert für die Tuningmode ν_1 immer zwischen 3 und -2. Die kohärente Schwingung zerfällt im ungedämpften Fall auf einer Zeitskala von mehreren 100 fs. Wird die Dämpfung eingeschaltet, so tritt ihr Einfluß auf die Schwingungsbewegung erst nach etwa 50 fs in Erscheinung. Die Zerfallszeit der Kohärenz liegt dann etwa bei 300 fs für $\eta = 0.01$ und $\eta = 0.03$. Wird ausschließlich die Kopplungsmoden gedämpft (Abbildung 5.11), so hat dies einen etwas geringeren Gesamtdämpfungseffekt zur Folge und man kann eine sehr schwache Zunahme der Amplitude von ν_1 bei steigender Dämpfung erkennen. Trotz dieser geringen Zunahme bleibt das Bild für diese Tuningmode recht einheitlich. Durch Hinzunahme der Dämpfung wird die Schwingungsbewegung nach und nach unterdrückt.

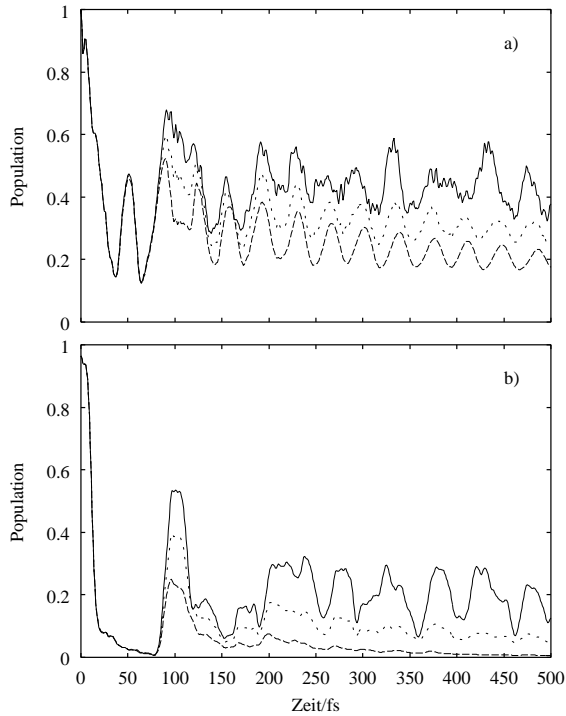


Abbildung 5.9: Populationswahrscheinlichkeit des (a) diabatischen S_2 -Zustandes und (b) adiabatischen S_2 -Zustandes von Pyrazin ($v_{1,0a}v_1, \eta_k = \eta_t = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.03$ (gestrichelte Linie).

Bei alleiniger Betrachtung der Dämpfung der Tuningmode in Abbildung 5.12 wird direkt die sehr effiziente Unterdrückung der Oszillation deutlich. Interessanterweise gibt es hier bei den verschiedenen starken Dämpfungen keine Änderung der Phase der Ortserwartungswerte. Wahrscheinlich kommt hier ein Kompensationseffekt zum Tragen. Die Dämpfung der Kopplungsmode vergrößert die Amplitude von Tuningmode, während durch die Dämpfung der Tuningmode ihre Amplitude wieder verringert wird. Dämpft man beide Moden gleichzeitig, dann heben sich diese Effekte zum Teil gegenseitig auf. Der Langzeitlimes entspricht dem erwarteten

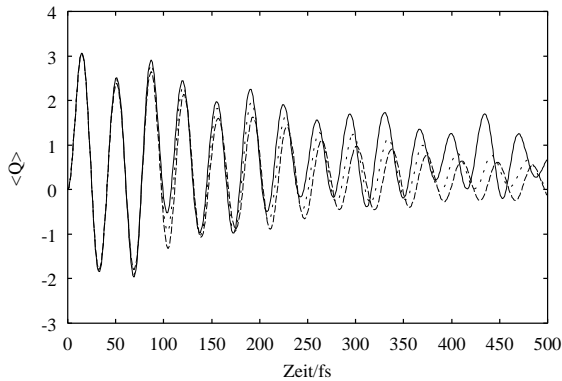


Abbildung 5.10: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_1 (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.03$ (gestrichelte Linie).

Wert des Potentialminimums von etwa 0.5 für den S_1 -Zustand (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 18).

Als letzten Punkt betrachten wir die eindimensionalen Dichteverteilungen der Kopplungsmode ν_{10a} (Abbildung 5.13) und der Tuningmode ν_1 (Abbildung 5.14) für diesen Zwei-Moden-Fall. Entsprechend der Potentialkurven für diese Tuningmode (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 18) beginnt das Wellenpaket sich von $Q = 0$ in Richtung positiver Auslenkung der Tuningmode zu bewegen. Nach etwa 5 bis 10 fs erreicht es die konische Durchschneidung und verläßt bis 75 fs nach Propagationsbeginn die obere elektronische Fläche quantitativ. Dies resultiert in einer hohen kohärenten Schwingungsanregung in der Tuningmode, sichtbar an der starken Auslenkung in Abbildung 5.14 für den unteren Zustand. Eine ähnlich starke Schwingungsanregung findet man für die Kopplungsmode. Auch hier wird wieder der sehr schnelle Kohärenzzerfall der Kopplungsmode in den ersten 10 bis 20 fs sichtbar. Zusätzlich erkennt man in Abbildung 5.13 eine recht hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Gleichgewichtslage.

Weiteres herausstechendes Merkmal der Dynamik dieses Zwei-Moden-Beispiels ist die sehr markante Rekurrenz bei etwa 100 fs. Die Schwingungsbewegung in beiden Moden treffen zu diesem Zeitpunkt zufällig so günstig

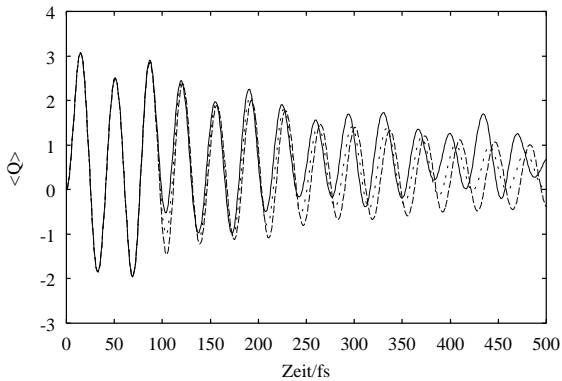


Abbildung 5.11: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_1 (Pyrazin, $\nu_{10a} \nu_1$, $\eta_t = 0$). Kopplungsstärke $\eta_k = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_k = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_k = 0.03$ (gestrichelte Linie).

aufeinander, daß das Wellenpaket zu 60% in den oberen Zustand zurückkehren kann, wenn auch nur für kurze Zeit. Durch Einschalten der Dämpfung werden diese Rekurrenzen unterdrückt.

Außerdem läßt sich bereits nach 200 fs schon eine Dämpfung der Schwingungsamplitude in der Tuningmode erkennen. Die Amplitude in der Kopplungsmode wird dagegen kaum beeinflusst. Hierfür findet man den Grund im Potentialbild, da an der Gleichgewichtsgeometrie ein kleines aber sehr flaches Doppelminimum in der Kopplungsmode vorhanden ist. Durch die Dämpfung wird in der Kopplungsmode eine Gleichverteilung über sämtliche energetisch erreichbare Schwingungsniveaus erzielt. Im hier nicht gezeigt Langzeitlimit wird sich dann das Wellenpaket im Schwingungsgrundniveau wiederfinden. Das Doppelminimum ist zu flach, als daß es das Wellenpaket aufspalten könnte.

5.1.3 VERGLEICH DER BEIDEN TUNINGMODEN

Auf den vorangegangenen Seiten wurden ausführlich die Erwartungswerte für die elektronischen Populationen und die Schwingungskordinaten, sowie die eindimensionalen Dichteverteilungen für beide Tuningmoden ν_{6a} und ν_1 dargestellt und diskutiert.

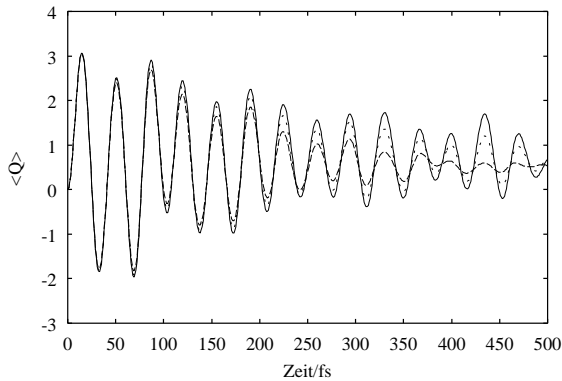


Abbildung 5.12: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_1 (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_k = 0$). Kopplungsstärke $\eta_t = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_t = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_t = 0.03$ (gestrichelte Linie).

Auffälligster Unterschied ist sicherlich die ausgeprägte kohärente Schwingung im Ortserwartungswert, die für die Tuningmode ν_{6a} mit steigender Dämpfung der Kopplungsmode zunimmt. Dieses Verhalten ist auf den ersten Blick unerwartet, da mit stärkerer Kopplung ans Bad auch eine effizientere Dämpfung der Schwingungsbewegung einhergehen sollte. Nun wurde gezeigt, daß der Einfluß des Bades auf die Kopplungsmode größer ist als auf die Tuningmoden. Dies gilt für beide Tuningmoden im wesentlichen in gleicher Weise und kann nicht Grund für den beschriebenen Effekt sein. Auch die Anfangsbedingungen der Propagation, insbesondere das Erreichen der konischen Durchscheidung sind für beide Moden im wesentlichen gleich. Jedoch unterscheiden sich die Tuningmoden sowohl in ihrer Frequenz als auch in der Lage des Potentialminimums im S_1 -Zustand relativ zur konischen Durchscheidung.

Die Tuningmode ν_1 besitzt eine beinahe doppelt so große Frequenz (Periodendauer 32 fs) wie die Tuningmode ν_{6a} (Periodendauer 56 fs). Die damit einhergehende steilere Potentialkurve ist in erster Linie der Grund für die kleinere Auslenkung des Wellenpaketes in dieser Schwingungsordinate (vergleiche Abbildung 5.14 und Abbildung 5.8). Außerdem ist die Tuningmode ν_1 aufgrund ihrer höheren Schwingungsfrequenz in der Lage, mehr von der Überschußenergie aufzunehmen, die beim ersten Passieren

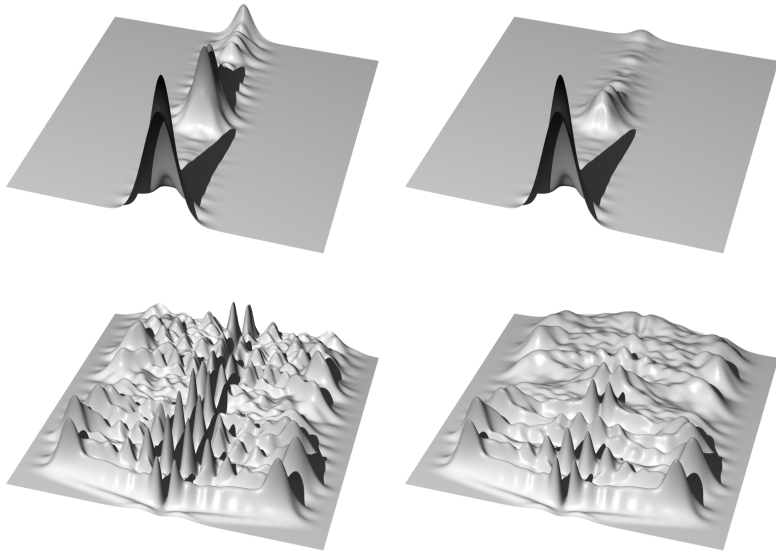


Abbildung 5.13: Dichteverteilung der Kopplungsmode v_{10a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $v_{10a}v_1$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände S_2 (oben) und S_1 (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

der konischen Durchschneidung frei wird. Ein Beleg hierfür ist der langsamere Phasenzерfall in der Dichteverteilung der Tuningmode v_1 , der erst nach mehr Schwingungsperioden einsetzt, als es bei der Tuningmode v_{6a} der Fall ist.

Der zweite Unterschied, die relative Lage des Potentialminimums in den Tuningmoden, kann die Unterschiede im Verhalten der beiden Modelle (v_{10a}, v_{6a}) bzw. (v_{10a}, v_1) teilweise erklären. Das Minimum des S_1 -Zustandes befindet sich bei der Tuningmode v_{6a} weiter von der konischen Durchschneidung entfernt als bei der Tuningmode v_1 (vergleiche Abbildung 2.1 auf Seite 18). Hinzu kommt der etwas flachere Potentialtopf, so daß postuliert werden kann, daß sich das Wellenpaket in der Tuningmode v_{6a} ungestörter von der konischen Durchschneidung auf der unteren Fläche bewegen kann. Vermindert man zusätzlich den Einfluß der Kopplungsmode auf das Gesamt-

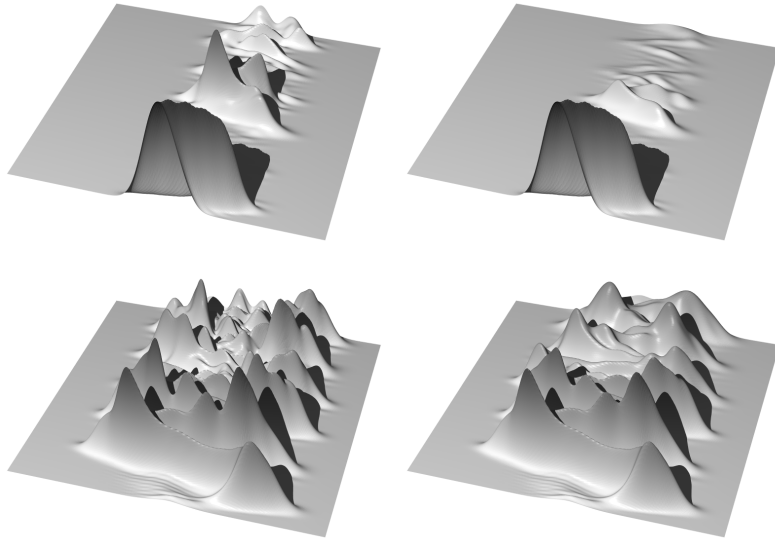


Abbildung 5.14: Dichteverteilung der Tuningmode ν_1 mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände S_2 (oben) und S_1 (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

system, indem man diese dämpft, so verliert die konische Durchschneidung mehr und mehr an Bedeutung für die Schwingungsbewegung dieser Tuningmode. Dies kann die auffällig starke harmonische Schwingung der Mode bei steigender Dämpfung erklären. Entsprechend gilt diese Argumentation für die Tuningmode ν_1 , da ihr Minimum des S_1 -Zustandes sich näher an der konischen Durchschneidung befindet und somit stärker von ihr beeinflusst wird.

Diese rein qualitative Interpretation läßt Voraussagen für das dynamische Verhalten anderer chemischer Systeme zu. Im folgenden Kapitel über das Ethen-Kation werden aufgrund der am Pyrazin-Modell gewonnenen Einsichten Voraussagen getroffen, die dann anhand der simulierten Dynamik überprüft werden können.

5.2 Absorptionsspektrum

In Abbildung 5.15 ist das mit Gleichung (4-23) auf Seite 55 berechnete S_2 -

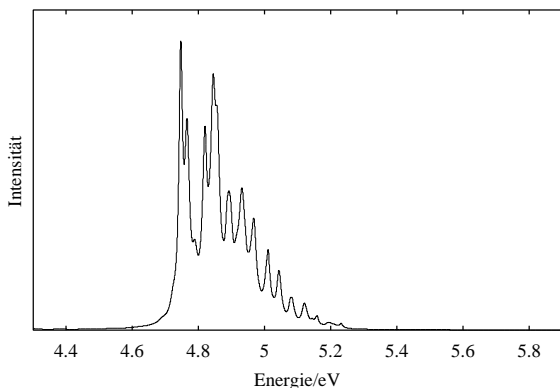


Abbildung 5.15: Berechnetes S_2 -Absorptionsspektrum (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.05$).

Absorptionsspektrum für Pyrazin mit zwei Moden (ν_{10a} und ν_{6a}) dargestellt. Die Badkopplung η wurde bei beiden Moden gleich zu 0.05 gewählt.

Trotz des auf zwei Moden limitierten Phasenraums erkennt man bereits eine recht breite Bandenstruktur, die typisch für die S_2 -Bande von Aromaten ist. Dieses Spektrum soll ein Beispiel darstellen, daß das Modell einer konischen Durchschneidung mit zwei Moden unter Berücksichtigung von Dissipation im Prinzip ausreicht, um die typischen stark verbreiterten Spektren höherer Singulett-Zustände von Aromaten zu beschreiben. Eine ausführlichere Diskussion wird anhand des Drei-Moden-Absorptionsspektrums von Pyrazin (siehe Abbildung 7.7) folgen.

5.3 Einfluß der Badparameter auf die Dynamik

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Einfluß der verschiedenen Moden im Zusammenspiel mit dem Badkopplungsparameter η diskutiert wurde, sollen im folgenden ein paar Rahmenbedingungen für die Betrachtung der ultraschnellen Dynamik an konischen Durchschneidungen beleuchtet werden.

In Abschnitt 3.8 auf Seite 40 wurde erläutert, daß für die Ankopplung der einzelnen Moden an das umgebene Bad unterschiedliche Situationen hinsichtlich der Symmetrie zu betrachten sind. Neben den verschiedenen Möglichkeiten für die Definition der System-Bad-Kopplung haben auch die Parameter des Bades wie Temperatur und die „cutoff“-Frequenz (vergleiche Gleichung (3-79) auf Seite 42) Einfluß auf die Dynamik des Systems.

Betrachten wir zunächst die Effekte, die eine Temperaturerhöhung des Bades zur Folge hat. In Abbildung 5.16 ist stellvertretend für alle anderen

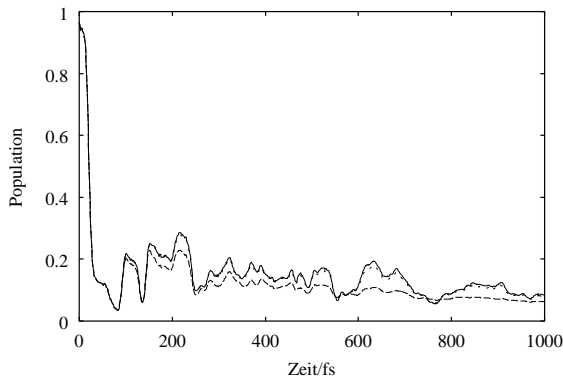


Abbildung 5.16: Temperatureinfluß des Bades bei schwacher Dämpfung. Gezeigt sind die adiabatischen Populationen der Tuningmode v_{6a} von Pyrazin ($v_{10a}v_{6a}$) bei einer Dämpfung von $\eta_k = \eta_t = 0.003$ und Badtemperaturen von 0 K (durchgezogene Linie), 300 K (gepunktete Linie) und 1000 K (gestrichelte Linie).

Observablen die adiabatische Population des S_2 -Zustandes von Pyrazin bei einer schwachen Dämpfung von $\eta = 0.003$ für beide Moden und Temperaturen von 0 K, 300 K und 1000 K gezeigt. Für die diabatischen Populationen, die Ortserwartungswerte, usw. ergibt sich ein ähnliches Bild. Wie bei den Populationen für verschiedene Dämpfungen (z. B. Abbildung 5.1 (b)) sind die Populationen in den ersten 100 fs für alle Temperaturen praktisch identisch. Erst danach wird ein Effekt bei 1000 K sichtbar. Die Kurven für 0 K und 300 K liegen fast aufeinander. Dieses Verhalten ist einfach zu verstehen. Durch die hohe Überschußenergie des Systems, aufgrund der elektronischen Anregung, treten thermische Effekte erst bei sehr hohen Temperaturen in Erscheinung. Die ersten 100 fs sind davon sowieso unberührt, da, wie bereits

beschrieben, die ultraschnelle Anfangsdynamik nicht von der Dämpfung beeinflusst wird. Der Einfluß hoher Temperaturen äußert sich in einer Verstärkung des Dämpfungseffektes. Derselbe Effekt hätte auch durch einen größeren Wert für den Kopplungsparameter η erreicht werden können. Dieser Effekt kann durch eine temperaturbedingte höhere Stoßzahl zwischen System und Umgebung erklärt werden, wobei das System jedesmal etwas Energie abgibt. Beispiele für Prozesse dieser Art finden sich in der Physik sehr häufig. So sei z. B. auf die stoßinduzierte Linienverbreiterung in Spektren, oder auf stoßinduziertes Quenchen von optischen Übergängen hingewiesen [7,22]. Da sich nichts Grundlegendes an dem dynamischen Verhalten des Systems durch die Betrachtung der Badtemperatur ändert, wurde und wird für alle folgenden Rechnungen $T = 0$ K gewählt. Bei Systemen mit einem geringeren Energieabstand zwischen den betrachteten elektronischen Zuständen oder bei Elektron-Transfer-Systemen, bei denen keine so hohe Überschussenergie vorliegt, kann die Badtemperatur durchaus einen stärkeren Effekt besitzen.

Bei Variation der „cutoff“-Frequenz sollte beachtet werden, daß über die Beziehung in Gleichung (3-80) auf Seite 42 die Dämpfungsrate γ der ungekoppelten Oszillatoren ebenfalls variiert wird. Um dennoch einen objektiven Vergleich zu ermöglichen, muß der Kopplungsparameter η angepaßt werden. Auch hier hat sich gezeigt, daß durch Änderung der „cutoff“-Frequenz keine nennenswerten neuen Aspekte der Dynamik beobachtet werden können. Die „cutoff“-Frequenz nimmt somit für alle Rechnungen den jeweiligen Wert der Systemmode an. Dies ist phänomenologisch einsichtig, jedoch keineswegs eine Notwendigkeit. Diese Betrachtung zeigt deutlich, daß für die untersuchten Systeme der Kopplungsparameter η die charakteristische Größe für die Beschreibung der Dissipation darstellt.

Um den im Rahmen der Markoff- und RWA-Näherung erlaubten maximalen Wert für η abzuschätzen, ist in Abbildung 5.17 ein Beispiel für sehr starke Dämpfung gezeigt. Zur Hervorhebung des Effektes wurde die Zeitskala auf 200 fs begrenzt. Auffällig bei zunehmender Dämpfung ist ein Auseinanderdriften der Populationskurven schon in den ersten 50 fs. Betrachtet man zusätzlich, wie auf Seite 42 vorgeschlagen, das Verhältnis von Dämpfungsrate zur Modenfrequenz ((γ/ω_S) von 0.069 ($\eta = 0.03$), 0.23 ($\eta = 0.1$) und 0.69 ($\eta = 0.3$)), so liegt der Schluß nahe, daß die Dämpfung zu stark gewählt wurde und der Gültigkeitsbereich der Markoff- und

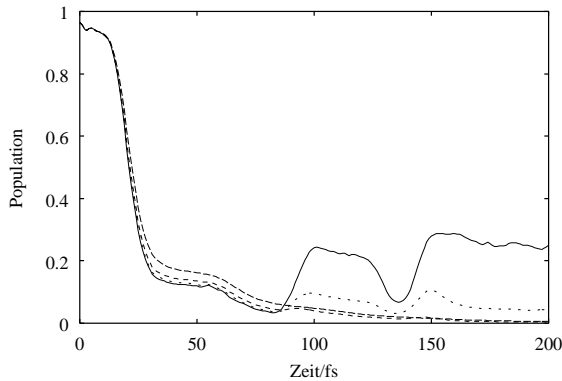


Abbildung 5.17: Populationswahrscheinlichkeit des adiabatischen S_2 -Zustandes von Pyrazin ($\nu_{10a}\nu_{6a}$) bei starker Dämpfung mit $\eta_k = \eta_t = \eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.03$ (gepunktete Linie), $\eta = 0.1$ (gestrichelte Linie) und $\eta = 0.3$ (langgestrichelte Linie).

RWA-Näherung überschritten wurde. Dies kann sicherlich nicht als Beweis angesehen werden, ist aber immerhin ein Indiz für das Versagen der jeweiligen Näherungen. Damit begrenzen wir uns auf einen sinnvollen Wert für η von maximal 0.03 bzw. 0.05 bei den Drei-Moden-Rechnungen.

Kommen wir nun zu den in Abschnitt 3.8 definierten Badkopplungen. Ein Vergleich der drei Modelle ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Es sei nochmals erwähnt, daß nur die Badkopplung für die Kopplungsmode von den drei Modellen betroffen ist. Die Badkopplung für die Tuningmode(n) bleibt in allen Fällen gleich. Modell I wurde in allen bisher gezeigten Ergebnissen zugrunde gelegt und soll hier als Referenz dienen. Um die Unterschiede direkt der Kopplungsart zuordnen zu können, wird auch der Zahlenwert für η bei allen drei Modellen konstant gehalten. Bei Modell II ist die Kopplung in elektronischer Hinsicht außerdiagonal. Man erkennt, daß der Dämpfungseffekt deutlich kleiner ist als bei Modell I. Die Strukturen in $P(t)$ bleiben unverändert. Bei Modell III ist dagegen der Dämpfungseffekt deutlich größer. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß das System in diesem Fall direkt mit zwei Quanten an der Kopplung zum Bad beteiligt ist, statt nur mit einem Quantum.

Außerdem wurde in Abschnitt 3.8 bereits auf die Aufhebung der Sym-

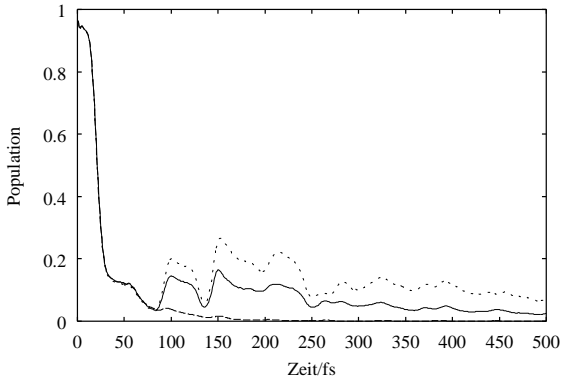


Abbildung 5.18: Einfluß der verschiedenen System-Bad-Kopplungen auf die adiabatische Populationswahrscheinlichkeit der Tuningmode v_{6a} (Pyrazin, $v_{10a}v_{6a}$, $\eta_k = \eta a_t = 0.015$). Modell I (durchgezogene Linie), Modell II (gepunktete Linie) und Modell III (gestrichelte Linie).

metrieauswahlregeln hingewiesen. In Abbildung 5.19 ist dies anhand von Dichteverteilungen der Kopplungsmode veranschaulicht. Der Dämpfungsparameter η ist in beiden Abbildungen 0.015. Neben einem deutlich stärkeren Dämpfungsverhalten für das Modell III fällt vor allem die Anregung gerader Schwingungszustände im Modell I auf, was zum Verschwinden der Knotenlinie entlang $Q_k = 0$ führt. In Modell III sind dagegen ausschließlich ungerade Oszillatorniveaus auf der unteren adiabatischen Fläche angeregt. Die Knotenlinie bei $Q = 0$ bleibt daher in Modell III auch mit Dämpfung erhalten. Letzteres schreibt die Auswahlregel des harmonischen Oszillators ($\delta v = \pm 1$) vor. Dennoch tauchen auch im Modell III keine wesentlichen Unterschiede in der Dynamik hinsichtlich der Erwartungswerte und Dichteverteilungen auf. Es läßt sich vielmehr nur der Effekt einer unterschiedlich starken Dämpfung feststellen, die durch Variation des Parameters η ausreichend gut wiedergegeben werden kann. Wir beschränken uns daher auf das Kopplungsmodell I für alle Rechnungen.

5.4 Untersuchung der säkularen Näherung

Als letzten Aspekt technischer Art soll der Einfluß der säkularen Näherung auf die Dynamik an der konischen Durchschneidung studiert wer-

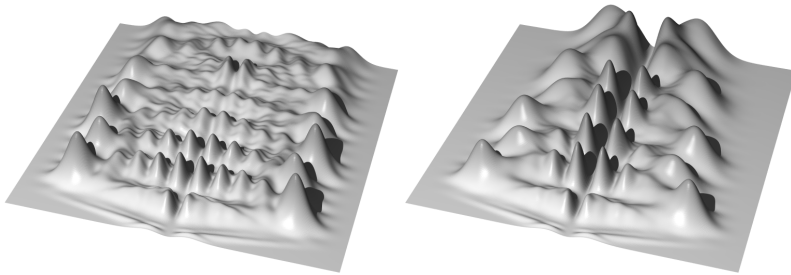


Abbildung 5.19: Aufhebung der Symmetrieauswahlregel in der Kopplungs-
mode. Dichteverteilung der Kopplungsmode v_{10a} mit Dämpfung (Pyrazin,
 $v_{10a}v_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.03$). Linke Abbildung entspricht Modell I, rechte Abbil-
dung entspricht Modell III. Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate
(y-Achse): $0 \dots 200$ fs

den. Wie aus der statistischen Mechanik bekannt ist und in Abschnitt 3.7 bereits diskutiert wurde, ist es wichtig zwischen Energietransfer-Prozessen und Dephasing-Prozessen zu unterscheiden. Erstere werden durch Änderungen der Diagonalelemente, letztere durch den Zerfall der Kohärenzen der Dichtematrix beschrieben. In der Herleitung für die säkulare Näherung wurde gezeigt, daß im wesentlichen die Wechselwirkungsterme in den Kohärenzen der reduzierten Dichtematrix vernachlässigt wurden. Sollte durch diese Näherung ein anderes dynamisches Verhalten des Systems hervorgerufen werden, dann wird sich dies unmittelbar in den Observablen manifestieren, deren Erwartungswerte durch die Außerdiagonalelemente bestimmt sind, wie z. B. die Orts- und Impulserwartungswerte und besonders instruktiv die Dichteverteilung einzelner Moden. Auf indirekte Weise können auch Observablen betroffen sein, die primär durch die Diagonalelemente der Dichtematrix bestimmt sind. Hier sei insbesondere die Population eines elektronischen Zustandes genannt.

Als Beispiel wollen wir die Normalmoden v_{10a} und v_{6a} von Pyrazin heranziehen. Die notwendigen Parameter sind in Tabelle 2.1 auf Seite 14 angegeben. Der System-Hamilton-Operator ist durch Gleichung (2-20) auf Seite 14 definiert, wobei zunächst nur eine Tuningmode (v_{6a}) betrachtet wird. Für die Kopplung ans Bad wird mit Gleichung (3-74) auf Seite 41 die einfachste Variante (Modell I) herausgegriffen. Die Kopplungsstärke ans Bad wird durch die dimensionslose Konstante η beschrieben, wobei für beide Moden der-

selbe Wert angenommen wird. Für die Präparation des Anfangszustandes ($t = 0$) wird die elektronische Anregung mit einem ideal kurzen Laserpuls aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands in den S_2 -Zustand angenommen, siehe Gleichung (3-83). Dies soll auch für die weiteren Dynamiksimulationen angenommen werden.

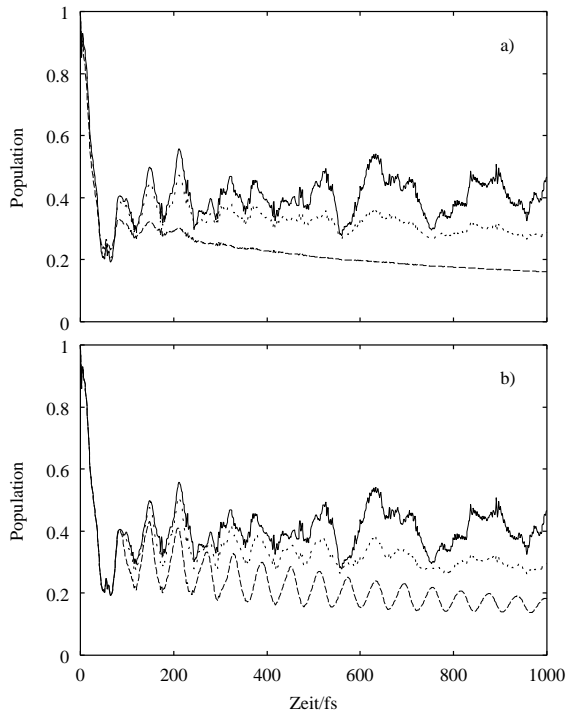


Abbildung 5.20: Diabatische Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $v_{10a}v_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$) (a) mit säkularer Näherung und (b) ohne säkularer Näherung. Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.003$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.015$ (gestrichelte Linie).

In Abbildung 5.20 ist die Population des diabatischen Zustandes S_2 (a) mit und (b) ohne säkularer Näherung für verschiedene Kopplungen ans Bad

gezeigt⁴.

Wie anhand der Abbildung 5.1 bereits beschrieben zeigt sich auch hier der bimodale Zerfall der elektronischen Population im S_2 -Zustand. Für den ungedämpften Fall wird die Anfangsdynamik durch eine Zerfallskonstante von etwa 40 fs bestimmt. Die Rekurrenzen setzen nach etwa 70 fs ein und pendeln um einen Wert von 0.4. Für den weiteren Verlauf verursacht die Dämpfung eine effektive Unterdrückung der Rekurrenzen. Jedoch stellt sich im Vergleich zur Rechnung ohne säkularer Näherung ein ganz anderes Bild dar. Bei einer schwachen Dämpfung von $\eta = 0.003$ sind die Unterschiede schon deutlich sichtbar, und bei stärker werdenden Dämpfung werden die Rekurrenzen effizient gedämpft. Der asymptotische Endwert liegt bei etwa 0.1. Die harmonischen Oszillationen zwischen den beiden diabatischen Zuständen (Abbildung 5.20 (b)) für die volle Redfield-Rechnung fehlt bei der Rechnung mit säkularer Näherung vollständig. Dadurch wird eine völlig andere Dynamik wiedergegeben. Die in Abschnitt 5.1 diskutierten Oszillationen aus Abbildung 5.20 (b) werden offensichtlich durch die säkulare Näherung unterdrückt.

Im adiabatischen Bild in Abbildung 5.21 läßt sich, wie bei Abbildung 5.1 diskutiert, der primäre Zerfall auf einer Zeitskala von 20 fs beobachten, der 90% der Population in den unteren Zustand drückt. Wie im diabatischen Bild setzen nach etwa 70 fs ähnliche Rekurrenzen ein, die um einen Wert von 0.2 pendeln. Auch bei der säkularen Näherung verursacht die Dämpfung im weiteren Verlauf eine effektive Unterdrückung der Rekurrenzen. Durch die mit der Dämpfung einhergehende Vergrößerung des Phasenraums wird nun die adiabatische Population aus dem S_2 -Zustand quantitativ eliminiert. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit und ohne säkularer Näherung sind bei der adiabatischen Darstellung zwar signifikant, speziell bei $\eta = 0.015$ und $t = 150$ fs, jedoch nicht übermäßig stark ausgeprägt.

Es ist bereits jetzt schon deutlich geworden, daß die säkulare Näherung die Dynamik konischer Durchschneidungen nur verfälscht wiedergibt. Betrachten wir nun also die eindimensionale Dichteverteilung der Tuningmode ν_{6a} bei der, wie eingangs erwähnt, eine stärkere Abhängigkeit von der säkularen Näherung erwartet wird.

In Abbildung 5.22 sind die adiabatischen Dichteverteilungen der energetisch (a) oberen und (b) unteren Potentialfläche der Tuningmode ν_{6a} von Pyrazin dargestellt. Die Ortskoordinate ist auf das Intervall $[-7 \dots +7]$ be-

⁴Die Ergebnisse mit säkularer Näherung wurden bereits in [73] veröffentlicht.

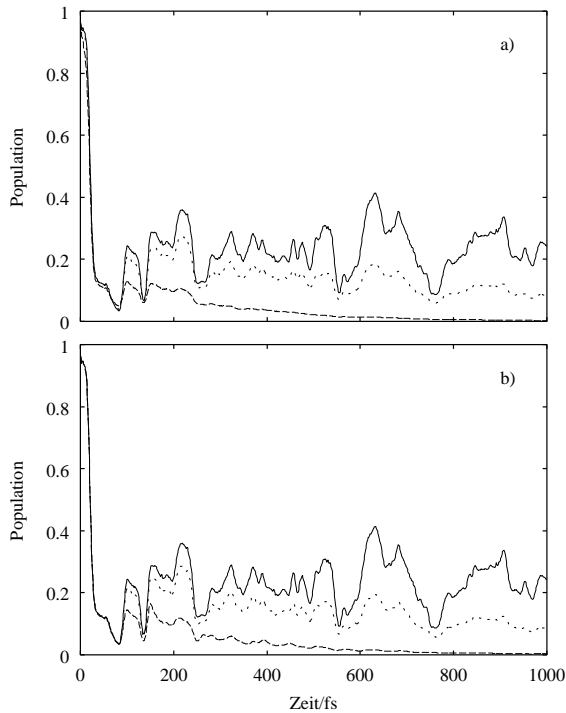


Abbildung 5.21: Adiabatische Populationswahrscheinlichkeit des S_2 -Zustandes (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = \eta$) (a) mit säkularer Näherung und (b) ohne säkularer Näherung. Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.003$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.015$ (gestrichelte Linie).

schränkt Es wird der Zeitraum von 0...200 fs betrachtet. Die Dichteverteilung in den Abbildungen ist auf eins normiert. Zum Zeitpunkt $t = 0$ befindet sich das gaußförmige Wellenpaket in der Gleichgewichtsgeometrie der Tuningmode auf der oberen Fläche (a). Wie schon bei den adiabatischen Populationen befindet sich ein kleiner Teil der Dichte schon zu Beginn im adiabatischen S_1 -Zustand. Dies rührt daher, daß der Anfangszustand nach Gleichung (3-83) auf Seite 45 im diabatischen Bild definiert ist, und der diabatische S_2 -Zustand in beide adiabatischen Zuständen hineinmischt. Das Wellenpaket bewegt sich zuerst zu negativen Ortswerten hin und entspricht da-

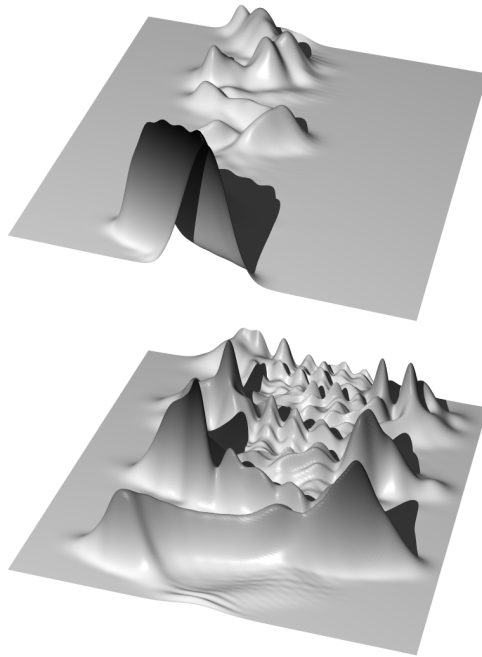


Abbildung 5.22: Dichteverteilung der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0$) ohne Dämpfung. Es sind der adiabatische S_2 -Zustand (oben) und der adiabatische S_1 -Zustand (unten) dargestellt. Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

mit einer Stauchung des Moleküls. Salopp formuliert, läuft das Wellenpaket den Potentialwall „hinunter“ in Richtung Potentialminimum des adiabatischen S_2 -Zustandes, bis es auf die konische Durchschneidung trifft und fast quantitativ auf die untere Potentialfläche übergeht. Das Wellenpaket erhält damit eine hohe Überschussenergie, sie sich in der hohen Schwingungsanregung und damit verbundenen starken Auslenkung der Tuningmode im unteren adiabatischen Zustand äußert. Die Tuningmode ν_{6a} hat mit $\omega_t = 0.074$ eV eine Periodendauer von rechnerisch 56 fs. Nach jeweils einer vollen Schwingungsperiode auf der unteren adiabatischen Potentialfläche erreicht das Wellenpaket bei etwa 100 fs zum ersten Mal und bei etwa 150 fs zum zweiten Mal die konische Durchschneidung. Dort bevölkert es

zum Teil wieder den angeregten S_2 -Zustand. Die Rekurrenzen stimmen mit der rechnerisch ermittelten Periodendauer genau überein. Im unteren elektronischen Zustand zerfällt das zu Beginn sehr kompakte Wellenpaket ab etwa 100 fs und verteilt sich über die angeregten Schwingungszustände.

In Abbildung 5.23 ist nun die Dynamik der Tuningmode mit Dämpfung

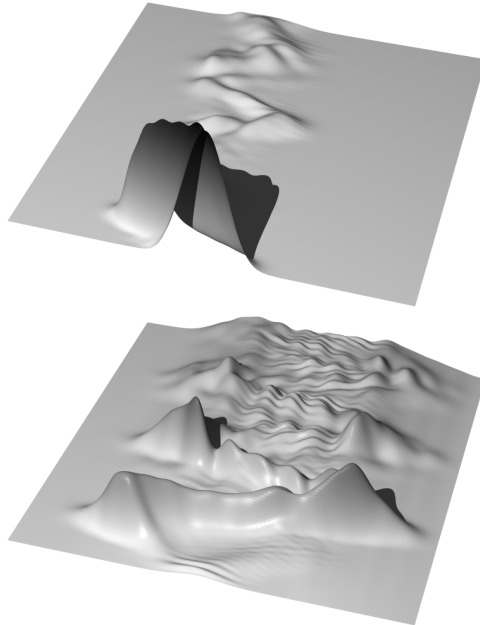


Abbildung 5.23: Dichteverteilung der Tuningmode v_{6a} (Pyrazin, $v_{10a}v_{6a}$, $\eta_k = \eta_t = 0.015$) mit säkularer Näherung. Es sind der adiabatische S_2 -Zustand (oben) und der adiabatische S_1 -Zustand (unten) dargestellt. Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

und säkularer Näherung und in Abbildung 5.24 ohne säkularer Näherung dargestellt. Bereits nach den ersten 50 bis 60 fs fallen schon die Unterschiede in der unteren adiabatischen Fläche auf. Die Höhe des Wellenpaketes an den Umkehrpunkten der Schwingungsbewegung ist bei der Rechnung mit säkularer Näherung signifikant geringer als bei der vollen Redfield-Rechnung. Besonders an den Stellen 100 fs und 150 fs, bei denen auch mit Dämpfung Po-

pulation in den S_2 -Zustand zurückfließt, tritt dies in Erscheinung. Sehr auffällig ist weiterhin die Dynamik mit säkularer Näherung bei Zeiten größer 100 fs. Das Wellepaket wirkt im Vergleich zu den Ergebnissen ohne Näherung regelrecht „zerhackt“. Es hat seine ursprünglich kompakte Form praktisch vollständig verloren. Die eigentliche Schwingungsbewegung ist nach 150 fs kaum noch zu erkennen. In der unteren Fläche von Abbildung 5.24 behält dagegen das Wellenpaket weitestgehend seine kompakte Form. Man

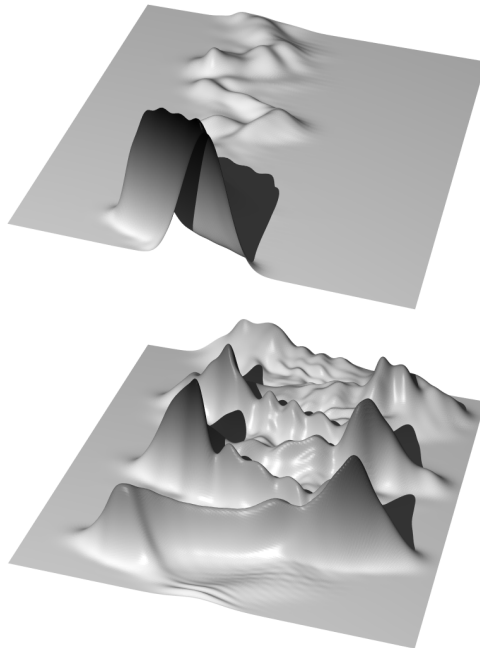


Abbildung 5.24: Dichteverteilung der Tuningmode v_{6a} (Pyrazin, $v_{10a}v_{6a}$, $\eta_k = \text{eta}_k = 0.015$) ohne säkulare Näherung. Es sind der adiabatische S_2 -Zustand (oben) und der adiabatische S_1 -Zustand (unten) dargestellt. Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

kann sogar sagen, daß sich die Amplitude der Schwingungsbewegung gegenüber dem ungedämpften Fall ein wenig vergrößert. Weiterhin weist diese Abbildung weniger Knoten auf, was mit einer höheren Kohärenz des Wellenpaketes einhergeht.

Für den adiabatischen S_2 -Zustand sind die Unterschiede nicht so ausgeprägt. Dies dürfte an der insgesamt geringeren Schwingungsanregung im oberen elektronischen Zustand liegen. Durch die geringere Anzahl an bevölkerten Schwingungsniveaus, ist der Einfluß der Dämpfung und somit auch der, durch die säkulare Näherung gemachte Fehler, auf die Dynamik geringer.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die säkulare Näherung das Wellenpaket, speziell seine Kohärenz, unphysikalisch „zerhackt“. Dies wird besonders bei der Betrachtung der eindimensionalen Dichteverteilung deutlich. Die säkulare Näherung unterdrückt offensichtlich für die Dynamik relevante Prozesse, wie z. B. die starke Oszillation der Tuningmode bei größer werdender Dämpfungen. Auch der in Abschnitt 3.8 auf Seite 40 angesprochene Symmetriebruch bezüglich der Kopplungsmode und seiner Ankopplung ans Bad ist in der säkularen Näherung nicht zu sehen (hier als Abbildung nicht gezeigt). Damit ist diese Näherung für die Beschreibung der dissipativen Dynamik an konischen Durchschneidungen völlig ungeeignet. An Modellsystemen mit einer Schwingungsmode und einem bzw. zwei elektronischen Zuständen wurde im Hinblick auf kohärente Effekte in photobiologischen Prozessen der Einfluß der säkularen Näherung untersucht [57]. Die dabei erhaltenen Ergebnisse decken sich vollständig mit den hier vorgestellten. Somit kann die säkulare Näherung als zu grob bezeichnet werden. Sie wird daher nicht verwendet.

Zwei-Moden-Modell: Ethen-Kation

Als weiteres Zwei-Moden-Modell wird nun das Ethen-Kation betrachtet. Speziell die Kombination aus Kopplungsmode ν_4 und Tuningmode ν_2 ist hier von Interesse. Die Tuningmode ν_1 spielt, wie anhand der adiabatischen Populationsdynamik gezeigt wird, nur eine sekundäre Rolle, da bei ihr die konische Durchschneidung energetisch sehr hoch liegt (vergleiche Abbildung 2.2 auf Seite 19). Bei der Diskussion der Ergebnisse für das Pyrazin-Modell wurden bereits Eigenschaften des Modells mit Ergebnissen der Dynamik kombiniert. Anhand des Ethen-Kation-Modells soll nun versucht werden, Vorhersagen für den Verlauf der Dynamik zu treffen, und diese im Vergleich zum Pyrazin zu diskutieren.

Markanter Unterschied zum Pyrazin ist die mit 1.9 eV mehr als doppelt so große Energielücke des Ethen-Kations. Die Kopplungsmoden beider Modelle haben eine vergleichbare Frequenz, während die Tuningmoden beim Ethen-Kation wesentlich hochfrequenter sind. Schließlich fällt beim Betrachten der Potentialkurven auf, daß das Minimum des unteren elektronischen Zustands beim Ethen-Kation relativ weit von konischen Durchschneidung entfernt liegt. Man sollte daher eine ähnliche Dynamik für die Tuningmode ν_2 des Ethen-Kations erwarten, wie es für die Tuningmode ν_{6a} im Pyrazin der Fall war. Aufgrund der beim Passieren der konischen Durchschneidung frei werdenden höheren Überschußenergie und der wesentlich höheren Frequenz der Tuningmode ν_2 des Ethen-Kations, kann weiterhin eine Energieverteilung zwischen Kopplungs- und Tuningmode erwartet werden, wie es bei der Kombination (ν_{10a}, ν_1) im Pyrazin der Fall war.

6.1 Tuningmode ν_2

Betrachten wir zuerst das Modell mit der Kopplungsmode ν_4 und der Tuningmode ν_2 ausführlich. In Abbildung 6.1 sind (a) die diabatischen und (b) die adiabatischen Populationswahrscheinlichkeiten mit und ohne Dämpfung (gleiche Dämpfung für beide Moden) gezeigt. Für die Dämpfungsstärke η wurden die gleichen Werte gewählt wie für das Pyrazin.

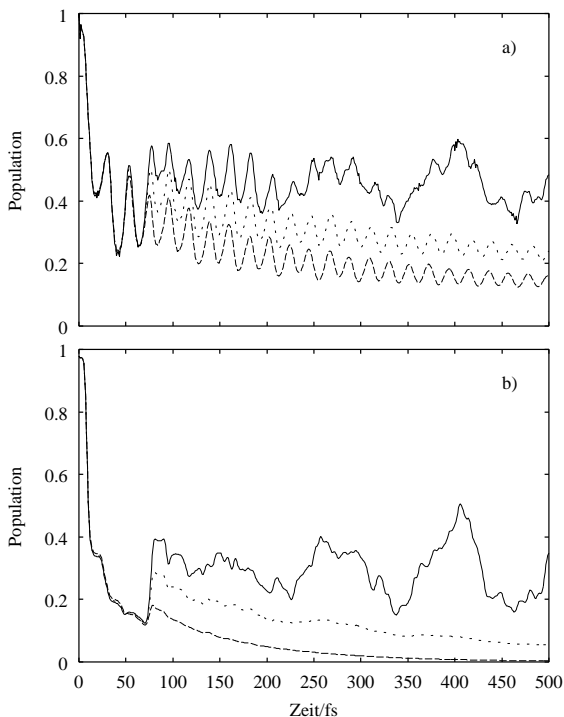


Abbildung 6.1: Populationswahrscheinlichkeit des (a) diabatischen \tilde{A} -Zustandes und (b) adiabatischen \tilde{A} -Zustandes des Ethen-Kations ($v_4 v_2$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.03$ (gestrichelte Linie).

Der initiale elektronische Zerfall ist beim Ethen-Kation nicht so stark ausgeprägt wie beim Pyrazin. Nach etwa 50 fs sind im diabatischen Bild deutlich mehr als 20% und im adiabatischen Bild noch etwa 15% der ursprünglichen Population im angeregten elektronischen Zustand. Die Zerfallszeiten liegen jedoch mit 35 fs (diabatisch) und 25 fs (adiabatisch) im gleichen Bereich wie beim Pyrazin. Danach folgen ausgeprägte Rekurrenzen, die im ungedämpften Fall um 0.5 (diabatisch) bzw. 0.3 (adiabatisch) schwanken. Wird die Dämpfung hinzugenommen, so erkennt man eine effiziente Dämpfung der Rekurrenzen in der adiabatischen Population. Der Endwert

für die adiabatische Population liegt bei null ($\eta = 0.03$) während in der diabatischen Darstellung wieder langlebige harmonischen Oszillationen auftreten. Mit etwa 20 fs Periodendauer entsprechen diese Oszillationen genau der Schwingungsperiode der involvierten Tuningmode. Es sei darauf hingewiesen, daß in der diabatischen Darstellung sich diese Oszillationen nahtlos an den elektronischen Zerfall anschließen. Diese Beobachtung wird der bei der Diskussion des Ortserwartungswertes noch einmal aufgegriffen.

Für eine genauere Untersuchung des Einflusses der Dämpfung auf die beiden Moden werden nun wieder Kopplungsmode und Tuningmode getrennt voneinander gedämpft. In Abbildung 6.2 ist ausschließlich die Kopplungsstärke η_k der Kopplungsmode, in Abbildung 6.3 die Kopplungsstärke η_t der Tuningmode von null verschieden.

Im wesentlichen gibt es in diesen Populationskurven keine Unterschiede, auch wenn sich die Amplituden der Oszillationen in der diabatischen Darstellung ein wenig unterscheiden. Der Endwert für die adiabatische Population bei reiner Dämpfung der Kopplungsmode liegt im Vergleich zur Dämpfung der Tuningmode etwas höher. Offensichtlich reagieren beide Moden gleich empfindlich auf den Einfluß des Bades, ganz im Gegensatz zum Pyrazin-Modell, in dem die Kopplungsmode die wichtigere Rolle gespielt hat. Allerdings wurde dort auch schon gezeigt, daß die höher frequente Tuningmode ν_1 deutlich mehr Einfluß auf die Dämpfung des Gesamtsystems hätte. Damit liegt es nahe, die hohe Eigenfrequenz der Tuningmode ν_2 für diese Beobachtung verantwortlich zu machen.

Betrachten wir im nächsten Schritt die Ortserwartungswerte der Tuningmode, die uns Auskunft über das kohärente Schwingungsverhalten des Wellenpaketes geben. Abbildung 6.4 zeigt die Ortserwartungswerte bei gleicher Dämpfung für Kopplungs- und Tuningmode. In den Abbildungen 6.5 und 6.6 wurden dann wieder Kopplungsmode und Tuningmode getrennt gedämpft.

Das Maximum der positiven Auslenkung entlang der Ortskoordinate wird erst mit der zweiten Schwingungsperiode erreicht. Dies folgt aus den Potentialkurven für ν_2 (siehe Abbildung 2.2 auf Seite 19). Bereits in den Ortserwartungswerten der höher frequenten Tuningmode ν_1 des Pyrazins zeichnete sich eine derartige Dynamik ab. Je kürzer die Schwingungsperiode der betrachteten Tuningmode ist, desto stärker scheint sie den initialen elektronischen Zerfall zu beeinflussen. Dies ist eindrucksvoll an den sehr früh einsetzenden Oszillationen in der diabatischen Populationswahrscheinlichkeit zu sehen (vergleiche Abbildung 5.9 auf Seite 70 und Abbildung 6.1). Die Dy-

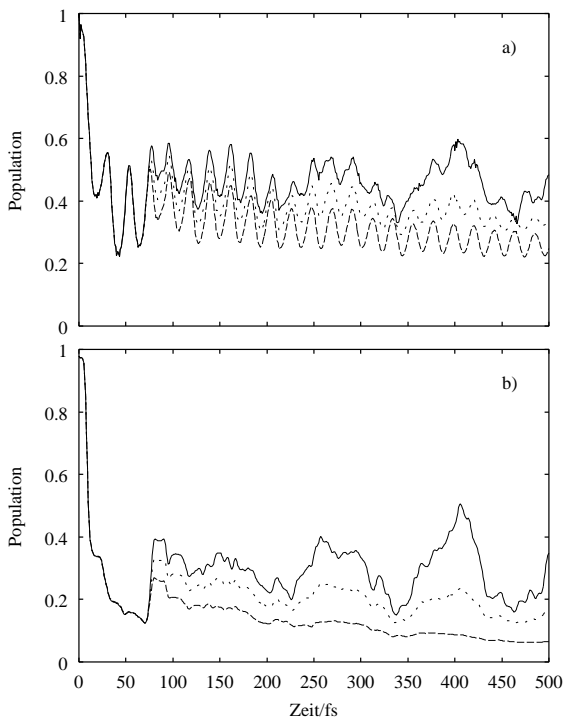


Abbildung 6.2: Populationswahrscheinlichkeit des (a) diabatischen \bar{A} -Zustandes und (b) adiabatischen \bar{A} -Zustandes des Ethen-Kations ($\nu_4\nu_2$, $\eta_t = 0$). Kopplungsstärke $\eta_k = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_k = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_k = 0.03$ (gestrichelte Linie).

namik wird dadurch komplizierter, und von einem bimodalen Dephasing der Schwingung, wie es bei der Tuningmode ν_{6a} im Pyrazin der Fall war, kann nicht mehr gesprochen werden. Nach 70 fs setzt sich dann der Einfluß der Dämpfung durch, und es kann eine Zeitkonstante für den Zerfall der Schwingungsbewegung von mehreren 100 fs bestimmt werden. Alle Abbildungen zeigen eine Zunahme der Schwingungsamplitude von ν_2 bei stärker werdender Dämpfung. Bei ausschließlicher Dämpfung der Kopplungsmode (Abbildung 6.5) scheint die Schwingungsbewegung von ν_2 geringfügig ausgeprägter, als es bei der reinen Dämpfung der Tuningmode zu sehen ist (Ab-

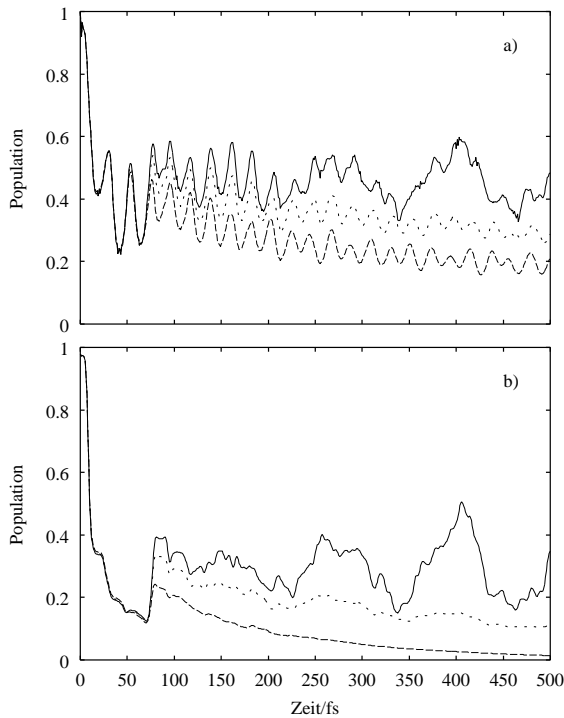


Abbildung 6.3: Populationswahrscheinlichkeit des (a) diabatischen \bar{A} -Zustandes und (b) adiabatischen \bar{A} -Zustandes des Ethen-Kations ($\nu_4\nu_2$, $\eta_k = 0$). Kopplungsstärke $\eta_t = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_t = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_t = 0.03$ (gestrichelte Linie).

bildung 6.6). Dies steht im Einklang mit dem Verhalten der Tuningmode ν_{6a} im Pyrazin-Beispiel. Auch wenn zuletzt genannter Effekt nur sehr schwach ausgeprägt ist, bestätigt die kohärente Bewegung des Wellenpaketes die eingangs gemachte Voraussage. Offensichtlich kann das Wellenpaket, wenn es sich auf der unteren Fläche weit genug von der konischen Durchschneidung entfernen kann und die Rekurrenzen auf der oberen elektronischen Potentialfläche durch Dämpfung effizient unterdrückt werden, fast ungestört im unteren adiabatischen Zustand oszillieren.

Zum Schluß sollen noch die eindimensionalen Dichteverteilungen für

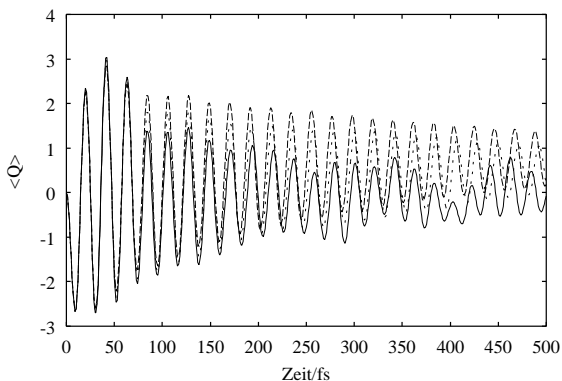


Abbildung 6.4: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_2 (Ethen-Kation, $\nu_4/2$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.03$ (gestrichelte Linie).

die Kopplungsmode ν_4 (Abbildung 6.7) und die Tuningmode ν_2 (Abbildung 6.8) mit und ohne Dämpfung diskutiert werden. Aufgrund der sehr flachen Potentialkurve der Kopplungsmode mußte der Ausschnitt für die Ortskoordinate zwischen -10 und 10 gewählt werden. Der betrachtete Zeitraum liegt auch hier zwischen 0 und 200 fs. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, aufgetragen längs die z-Achse, ist in beiden Abbildungen auf eins normiert.

Bevor das Wellenpaket die obere adiabatische Fläche verläßt, wird es in Richtung der Kopplungsmode stark zusammengepreßt, dem oberen Potentialtopf in Abbildung 2.2 auf Seite 19 entsprechend. Die Dichteverteilung des oberen Zustandes zeigt weiterhin recht eindrucksvoll, daß die Rekurrenzen effizient unterdrückt werden. Für den unteren adiabatischen Zustand ergibt sich für die Kopplungsmode ein ähnliches Bild wie beim Pyrazin ($\nu_{10a}\nu_{6a}$). Nach etwas weniger als einer Schwingungsperiode geht die Kohärenz des Wellenpaketes in der Kopplungsmode verloren. Nach etwa 50 bis 75 fs findet praktisch eine gleichmäßige unspezifische Verteilung der Schwingungsenergie (Dekohärenz) statt.

Bei der Dichteverteilung der Tuningmode wird die ebenfalls effiziente Unterdrückung der Rekurrenzen deutlich. Man erkennt zusätzlich den rapiden elektronischen Zerfall zu Anfang der Dynamik, der nach etwa zwei bis drei Schwingungsperioden abgeschlossen ist. Zu erkennen ist dies auch an

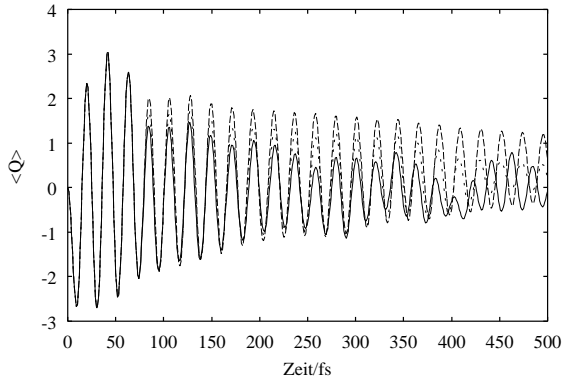


Abbildung 6.5: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_2 (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_t = 0$). Kopplungsstärke $\eta_k = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_k = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_k = 0.03$ (gestrichelte Linie).

der anfänglichen Zunahme der Schwingungsamplitude, wie es schon beim Ortserwartungswert diskutiert wurde. Danach verteilt sich das Wellenpaket über die Schwingungsniveaus innerhalb der Tuningmode und verliert seine zu Anfang sehr kompakte Form. Dies entspricht dem Verlust der Phasenkohärenz, der jedoch bei der Tuningmode wiederum etwas später einsetzt als bei der Kopplungsmode. Wird die Dämpfung hinzugenommen, so bleibt die kompakte Form erhalten und die gedämpfte harmonische Bewegung eines Wellenpaketes wird sichtbar.

Offensichtlich wird die Form des Wellenpaketes besser erhalten, wenn es sich aufgrund der Dämpfung dem Einflußbereich der konischen Durchschneidung entzieht. Diese Ergebnisse unterstreichen die besondere Rolle von konischen Durchschneidungen in der Relaxationsdynamik. Die Dynamik ist anders als bei gewöhnlicher Dissipation, deren Effekte teilweise durch die konische Durchschneidung unterdrückt werden können.

6.2 Tuningmode ν_1

Abbildung 6.9 soll den sehr geringen Anteil der Tuningmode ν_1 an der Gesamtdynamik des Zwei-Moden-Beispiels demonstrieren. Man erkennt praktisch keinen elektronischen Zerfall, statt dessen Fluktuationen der adiabati-

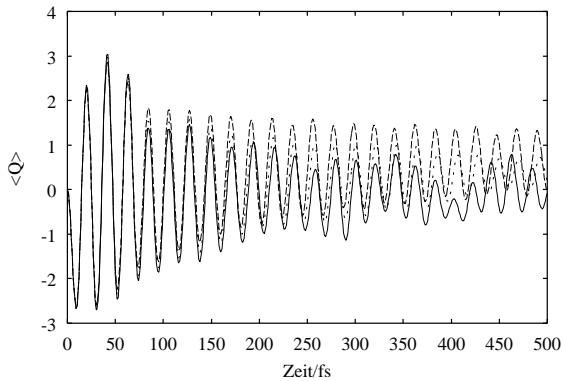


Abbildung 6.6: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_2 (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = 0$). Kopplungsstärke $\eta_t = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta_t = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta_t = 0.03$ (gestrichelte Linie).

sehen Populationswahrscheinlichkeit um einen Wert von 0.9. Dies liegt an der energetisch sehr ungünstigen Lage der konischen Durchschneidung in der Mode ν_1 . Das Wellenpaket, welches ebenfalls durch einen Deltapuls auf die obere elektronische Fläche an die Stelle $Q_1 = 0$ gebracht wird, besitzt nicht genügend Energie, um die Durchschneidung im nennenswerten Maße, außer durch Tunneleffekte, zu erreichen.

6.3 Absorptionsspektrum

In Abbildung 6.10 ist das berechnete \tilde{A} -Absorptionsspektrum für das Ethen-Kation mit zwei Moden (ν_2 und ν_4) dargestellt. Die Badkopplung η wurde bei beiden Moden gleich zu 0.05 gewählt. Auch hier wird, wie beim Zwei-Moden-Fall für das Pyrazin, das Absorptionsspektrum im Vergleich mit dem Experiment nur unvollständig wiedergegeben (vergleiche [69]). Prinzipiell ist eine gewisse Breite des Absorptionsspektrums zu erkennen, allerdings fehlen eindeutig die Absorptionslinien mindestens einer weiteren Mode.

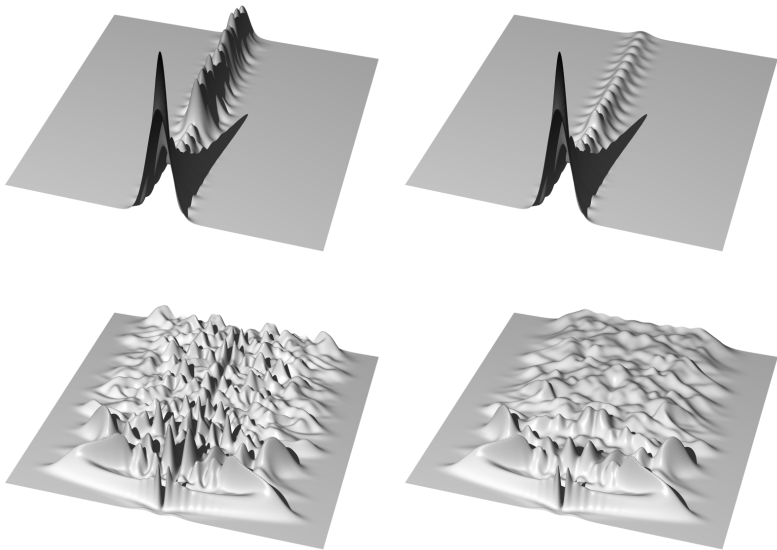


Abbildung 6.7: Dichteverteilung der Kopplungsmode ν_4 mit und ohne Dämpfung (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = \eta_l = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände \tilde{A} (oben) und \tilde{X} (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-10 \dots 10$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

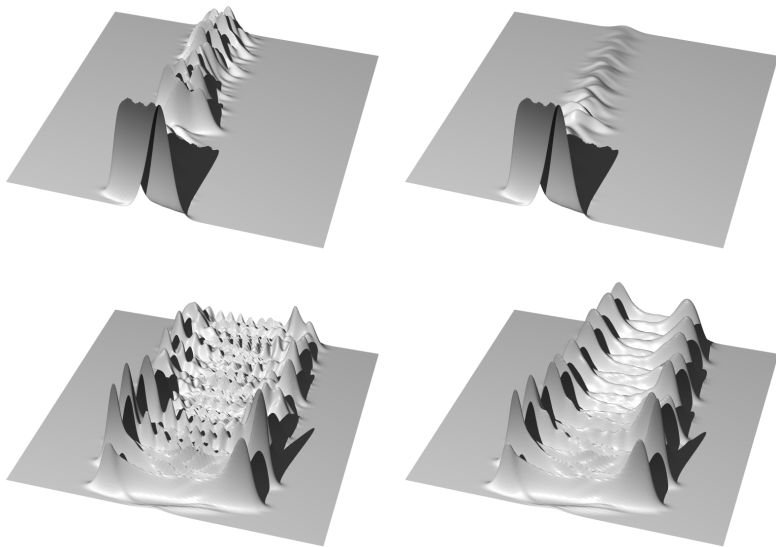


Abbildung 6.8: Dichteverteilung der Tuningmode ν_2 mit und ohne Dämpfung (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände \dot{A} (oben) und \dot{X} (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-10 \dots 10$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

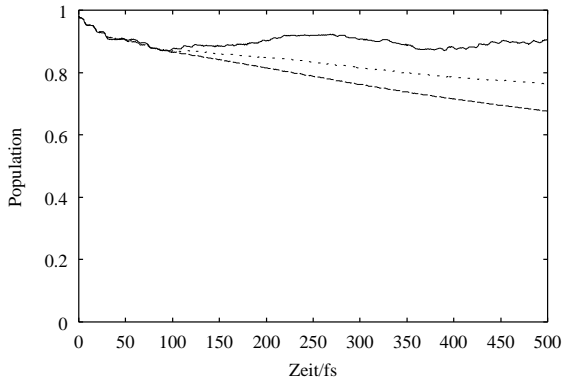


Abbildung 6.9: Populationswahrscheinlichkeit des adiabatischen \tilde{A} -Zustandes des Ethen-Kations ($\nu_4\nu_1$, $\eta_k = \eta_t = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.03$ (gestrichelte Linie).

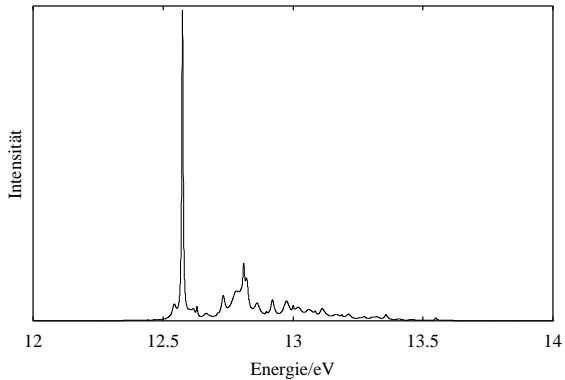


Abbildung 6.10: Berechnetes \tilde{A} -Absorptionsspektrum (Ethen-Kation, $\nu_4\nu_2$, $\eta_k = \eta_t = 0.05$).

Drei-Moden-Modell: Pyrazin

Zur abschließenden Demonstration der Möglichkeiten der hier vorgestellten Methodik zur Berechnung dissipativer Effekte an konischen Durchschneidung soll Pyrazin als dreidimensionales Problem behandelt werden. Sämtliche bis jetzt betrachteten zweidimensionalen Probleme stellen numerisch kaum eine Herausforderung an die verwendete Computerhardware dar. In Abschnitt 3.9 auf Seite 43 wurde auf die technischen Aspekte der numerischen Methoden kurz eingegangen. Für das Drei-Moden-Problem wurde eine diabatische Produktbasis von 12800 Basisfunktionen verwendet. Der Speicherbedarf liegt damit bei etwa 4 GB und die Rechenzeit betrug etwa 5 Tage für 500 Propagationsschritte auf einem Compaq Alpha Vier-Prozessor-System (8 GB shared memory, ev6, 667MHz). Damit kann ein Drei-Moden-Modell als ein mit begrenztem Aufwand rechenbares Problem gelten.

7.1 Diskussion der Dynamik

Die Dynamik des Drei-Moden-Modells ergibt sich nicht einfach aus der Dynamik der bisher betrachteten Zwei-Moden-Modelle. Dies liegt einerseits an der Absenkung des Minimums der Durchschneidungsfläche durch jede weitere Tuningmode [26], andererseits an der Vergrößerung des Phasenraums. Dennoch sollten sich die beiden Tuningmoden in ihrer einzelnen Dynamik immer noch unterscheiden und auch in den eindimensionalen Dichteverteilungen sollte man die zuvor diskutierten Effekte wiederfinden. Der Einfachheit halber beschränken wir uns hier auf eine für alle beteiligten Moden gleich starke Kopplung an das Bad, mit den Dämpfungsstärken $\eta = 0.01$ und $\eta = 0.05$.

Abbildung 7.1 zeigt die (a) diabatischen und (b) adiabatischen Populationen für den oberen Zustand. Wie erwartet sind die ersten 50 bis 70 fs der Dynamik unbeeinflusst von der Dämpfung. Aufgrund des größeren Phasenraums zeigt sich eine Geschwindigkeitszunahme im Zerfall der elektronischen Population sowohl im adiabatischen als auch im diabatischen Bild. Die besonders starke Rekurrenz aus der Kombination ν_{10a} und ν_1 bei 100 fs ist

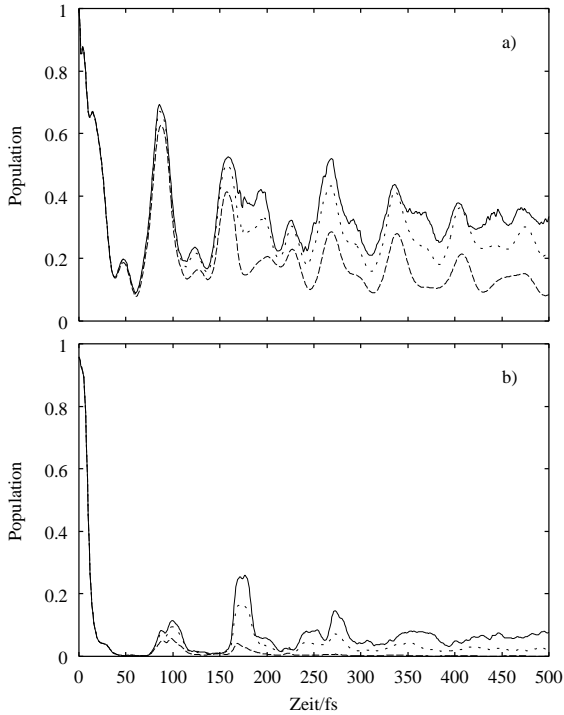


Abbildung 7.1: Populationswahrscheinlichkeit des (a) diabatischen S_2 -Zustandes und (b) adiabatischen S_2 -Zustandes von Pyrazin ($\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.05$ (gestrichelte Linie).

zumindest im diabatischen Bild erhalten geblieben. Auch eine Zunahme der Oszillation zwischen den diabatischen Zuständen mit zunehmender Dämpfung ist zu erkennen. Die adiabatische Population zeichnet sich durch eine noch effizientere Relaxation in den S_1 -Zustand aus, als es für zwei Moden der Fall war. Bereits nach 40 fs ist der obere Zustand quantitativ entvölkert. Die danach auftretenden Rekurrenzen werden schließlich ab 200 fs quantitativ durch Dämpfung unterdrückt.

Betrachtet man in Abbildung 7.2 und Abbildung 7.3 die Ortserwartungswerte für die Tuningmoden ν_{6a} und ν_1 , so fällt neben ihren verschie-

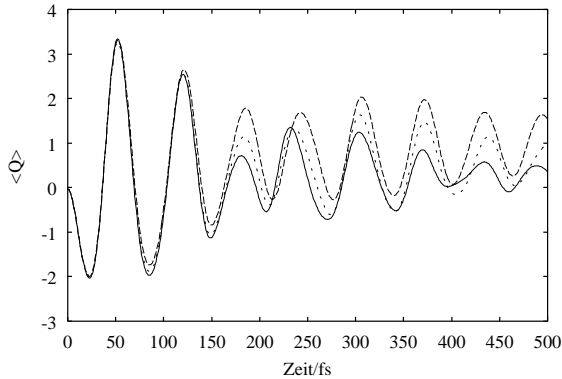


Abbildung 7.2: Ortserwartungswert der Tuningmode ν_{6a} (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.05$ (gestrichelte Linie).

denen Frequenzen direkt ihr prinzipiell andersartiges Verhalten hinsichtlich der Dämpfung auf. Für die Tuningmode ν_{6a} ergibt sich nach einem anfänglichem Verlust der Schwingungskohärenz in den ersten 200 fs eine Zunahme der Schwingungsamplitude mit steigender Dämpfung. Für die höherfrequente Mode ν_1 liegt der Phasenzерfall auf einer Zeitskala von etwa 300 fs und wird durch Hinzunahme der Dämpfung sogar noch verstärkt.

Schließlich sind in den Abbildungen 7.4, 7.5 und 7.6 die eindimensionalen Dichteverteilungen der drei Moden für beide Zustände mit und ohne Dämpfung dargestellt. Für die Ortskoordinaten wurden hier, wie bei den Zwei-Moden-Beispielen von Pyrazin, der Bereich $[-7 \dots 7]$ gewählt. Der betrachtete Zeitraum reicht von 0 bis 200 fs, und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist für alle Abbildungen auf eins normiert.

Allen Abbildungen gemeinsam ist das quantitative Verlassen der oberen adiabatischen Fläche, sobald das Wellenpaket die konische Durchscheidung nach einer wenige Femtosekunden dauernden Bewegung trifft. Die im ungedämpften Fall bei 100 und 180 fs noch sichtbaren Rekurrenzen verschwinden bei Berücksichtigung der Dämpfung fast völlig. Die Bewegung des Wellenpaketes in den Tuningmoden auf der unteren adiabatischen Fläche entspricht der in den Zwei-Moden-Fällen, mit der Einschränkung, daß wie schon bei den Ortserwartungswerten, die Amplitude der Bewegung

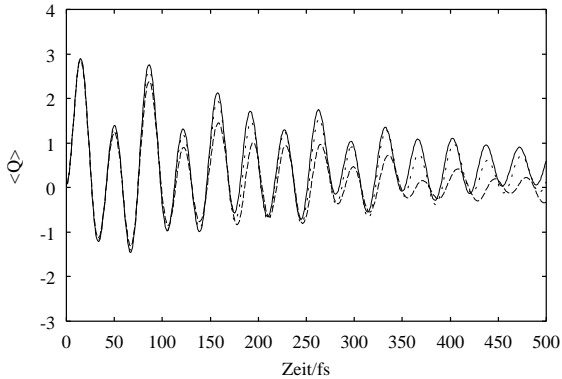


Abbildung 7.3: Ortserwartungswert der Tuningmode v_1 (Pyrazin, $v_{10a}v_1v_{6a}$, $\eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$). Kopplungsstärke $\eta = 0$ (durchgezogene Linie), $\eta = 0.01$ (gepunktete Linie) und $\eta = 0.05$ (gestrichelte Linie).

deutlich abgenommen hat. Dies ist leicht einsichtig, wenn man sich klar macht, daß die elektronische Überschussenergie nun auf drei Moden, statt auf zwei verteilt werden kann. Dies bedingt weiterhin, daß das Wellenpaket besser im unteren Zustand gehalten werden kann, da es in den einzelnen Moden nicht mehr genügend Schwingungsenergie besitzt, um die konischen Durchschneidung zu erreichen und damit die obere adiabatische Fläche wieder zu bevölkern.

Auch anhand der Darstellung der Kopplungsmode wird eine geringere Anregung deutlich, da sich um die Gleichgewichtsgeometrie eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit erkennbar ist. Insgesamt erscheinen die Dichteverteilungen der Tuningmoden im gedämpften Fall auch zu längeren Zeiten kompakter, ihre Amplituden variieren nicht so stark. Dies läßt, nachdem das Wellenpaket die Durchschneidung passiert hat, auf eine kohärente harmonische Schwingung schließen.

7.2 Absorptionsspektrum

In Abbildung 7.7 sind das experimentelle und das mit dem Drei-Moden-Modell berechnete S_2 -Absorptionsspektrum von Pyrazin dargestellt. Die Badkopplung η wurde für alle Moden zu 0.05 gewählt. Das in Abbildung 7.7

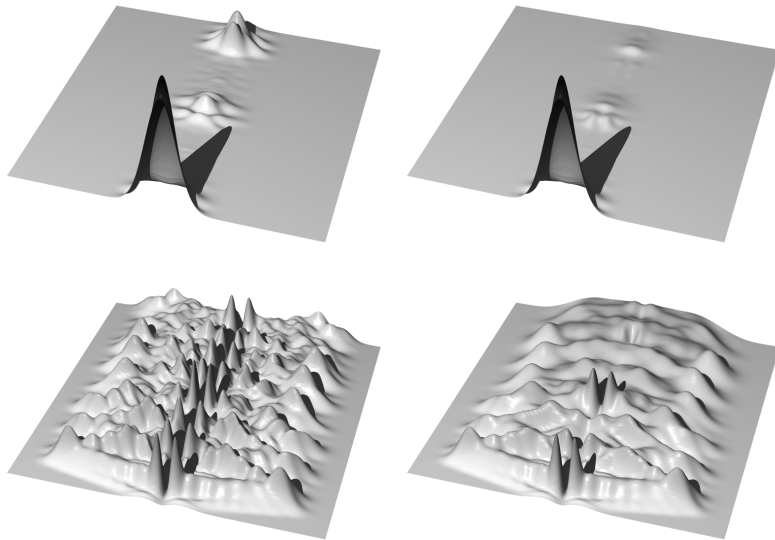


Abbildung 7.4: Dichteverteilung der Kopplungsmode v_{10a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $v_{10a}v_{1v_{6a}}$, $\eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände S_2 (oben) und S_1 (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

unten gezeigte theoretische Spektrum wurde ohne die Annahme zusätzlicher Verbreiterungsmechanismen (reines optisches Dephasing [112, 120]) erhalten.

Man erkennt eine wenig strukturierte breite Absorptionsbande, die dem experimentellen Spektrum bereits sehr nahe kommt. Prinzipiell repräsentiert die Breite des Absorptionsspektrums die ultraschnellen Zerfallsprozesse im Bereich von wenigen Femtosekunden. Die zum einen diffuse Struktur des Spektrums und zum anderen die unregelmäßigen Abstände der noch sichtbaren Banden zeigen auf das Deutlichste, daß dieses Spektrum nicht in der Näherung harmonischer Oszillatoren hätte berechnet werden können. Hier wird erneut die wichtige Rolle starker nicht-adiabatischer Effekte deutlich.

Der Vergleich mit dem experimentellen Spektrum dient als guter An-

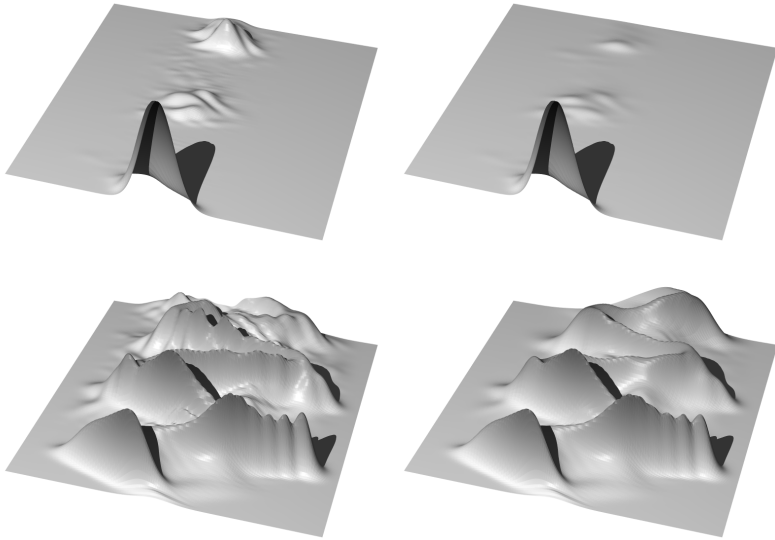


Abbildung 7.5: Dichteverteilung der Tuningmode v_{6a} mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $v_{10a}v_1v_{6a}$, $\eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände S_2 (oben) und S_1 (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

haltungspunkt, für die Wahl der Badkopplungsparameter η . Der Wert $\eta = 0.05$ entspricht einer System-Bad-Kopplung, die hinreichend schwach ist, um die Gültigkeit von Störungstheorie und Markoff-Näherung zu gewährleisten. Zumindest für das Beispiel des Pyrazin-Modells können wir schließen, daß die in dieser Arbeit betrachteten System-Bad-Kopplungen in etwa der Realität entsprechen.

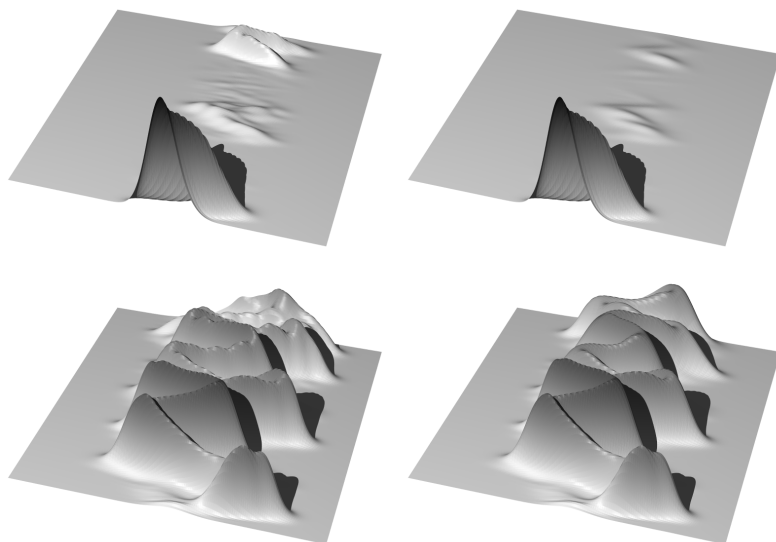


Abbildung 7.6: Dichteverteilung der Tuningmode ν_1 mit und ohne Dämpfung (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_1\nu_{6a}$, $\eta_k = \eta_1 = \eta_2 = \eta$). $\eta = 0$ (links) und $\eta = 0.03$ (rechts). Dargestellt sind die adiabatischen Zustände S_2 (oben) und S_1 (unten). Ortskoordinate (x-Achse): $-7 \dots 7$, Zeitkoordinate (y-Achse): $0 \dots 200$ fs

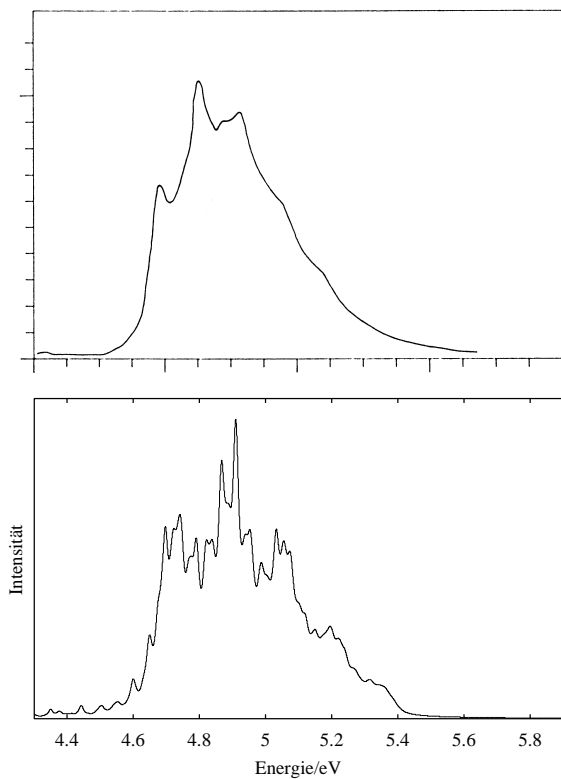


Abbildung 7.7: S_2 -Absorptionsspektrum (Pyrazin, $\nu_{10a}\nu_{1\nu_{6a}}$, $\eta_k = \eta_1 = \eta_2 = 0.05$). Oben experimentelles Spektrum [146] und unten das berechnete Spektrum.

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein Modell zur Beschreibung der ultraschnellen Dynamik an konischen Durchschneidungen unter Berücksichtigung der Kopplung an eine dissipative Umgebung vorgestellt und seine Möglichkeiten an den Beispielen Pyrazin und Ethen-Kation demonstriert. Die vollen Redfield-Gleichungen ohne Einführung der säkularen Näherung wurden für Systeme mit bis zu drei stark gekoppelten Schwingungsfreiheitsgraden implementiert und gelöst. Durch Abschneiden der Eigenzustandsbasis des System-Hamilton-Operators konnte die Dimension des Problems verringert werden. Der Rechenaufwand für die numerische Lösung der Redfield-Gleichungen blieb damit in einem vertretbaren Rahmen. Damit steht nun ein universell einsetzbares Werkzeug zur Verfügung, das auf viele chemische Systeme anwendbar ist. Es wurde dabei gezeigt, daß die säkulare Näherung zur Beschreibung dieser ultraschnellen Zerfallsprozesse ungeeignet ist.

Dieses Verfahren gibt die Möglichkeit, sowohl die Definition des angekoppelten Bades durch diverse Badfunktionen und Badparameter wie „cutoff“-Frequenz, Temperatur oder die Badkopplung zu variieren. Speziell bei den hier untersuchten chemischen Systemen Pyrazin und Ethen-Kation zeigte sich, daß Badtemperatur und „cutoff“-Frequenz der Badoszillatoren nur eine untergeordnete Rolle spielen. Daher wurde lediglich der Einfluß der Stärke der Badkopplung systematisch untersucht.

Prinzipiell konnte durch die Einführung der Dissipation eine quantitative Entleerung des angeregten S_2 -Zustandes beim Pyrazin, bzw. des \bar{A} -Zustandes beim Ethen-Kation, auf einer Femtosekunden-Zeitskala demonstriert werden. Die Betrachtung der Ortserwartungswerte und der eindimensionalen Dichteverteilungen im Ortsraum lieferten tiefere Einblicke in die Bewegung des Wellenpaketes im Einflußbereich der konischen Durchschneidung. Dabei zeigte sich am Beispiel von Pyrazin, daß sich die beiden Tuningmoden ν_1 und ν_{6a} in ihrer Dynamik deutlich unterscheiden. Als Grund konnte hierfür die besondere Lage der konischen Durchschneidung in bezug auf die Minima in den Potentialkurven der beiden Tuningmoden identifiziert werden. Für die Tuningmode ν_{6a} liegt dieses Minimum weiter von der

konischen Durchschneidung entfernt als für die Tuningmode ν_1 . Je weiter das Wellenpaket sich von der konischen Durchschneidung entfernen kann, und je stärker die Kopplungsmode durch das Bad gedämpft wird, desto ungestörter kann sich das Wellenpaket bewegen. Eine entsprechende Voraussage für die Dynamik am Ethen-Kation-Modell konnte bestätigt werden.

Als Demonstration der technischen Machbarkeit wurde eine Rechnung für das Pyrazin-Modell mit drei gedämpften Moden durchgeführt. Bei diesem Modell zeigen die beiden Tuningmoden ebenfalls das erwähnte unterschiedliche Verhalten. Das Modell zeigt zusätzlich eine quantitative Relaxation des angeregten S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand und eine effiziente Unterdrückung der im ungedämpften Fall auftretenden Rekurrenzen. Beides zusammengenommen führt in den berechneten Absorptionsspektren zu der für den S_2 -Zustand von Pyrazin charakteristischen breiten und unstrukturierten Bandenform. Dies war bis jetzt nur mit einer zusätzlichen phänomenologischen Zerfallskonstante oder mit einer vollen 24-Moden-Rechnung erreicht worden.

Die hier gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Unterschiede im dynamischen Verhalten einzelner Schwingungsmoden unterstreichen die besondere Rolle der konischen Durchschneidung in der Relaxationsdynamik. Man erkennt ein Wechselspiel aus vibronischer Kopplung und Dissipation, die einen gleichgerichteten Einfluß auf die Dämpfung des Systems haben können, aber nicht müssen. Diese Effekte sind mit herkömmlichen gedämpften harmonischen Oszillatoren ohne vibronische Kopplung nicht zu beschreiben.

Das vorgestellte Modell ist prinzipiell, aufgrund seiner möglichst allgemein gehaltenen Definition, auf zahlreiche photochemische Problemstellungen anwendbar. Speziell für die Simulation von Photoisomerisierung und Photodissoziation, die z. B. bei der Photodynamik von Doppelbindungen eine große Rolle spielen, kann der Hamilton-Operator entsprechend erweitert werden [111]. Bei der Photodissoziation wird es nötig, den Redfield-Operator in die Ortsdarstellung zu transformieren, da für dissoziative Systeme die Eigenzustandsbasis des gebundenen Moleküls keine passende Darstellung ist. Weiterhin ist es möglich, z. B. mit einem Modell der konstanten Kopplung zwischen diabatischen Zuständen, ultraschnelle Elektrontransfer-Prozesse zu studieren [142]. Auch die Anfangsbedingungen für die Dynamik des Wellenpaketes lassen sich variieren. So kann man das initiale Wellenpaket mit einem zusätzlichen Impuls versehen, um es gezielt zu der konischen Durchschneidung hin oder von ihr weg zu führen. Damit sollten sich interessante

Einblicke in die Reaktionsdynamik spezieller Systeme gewinnen lassen, wie es bereits für Elektronentransferprozesse in [56] untersucht wurde.

Neben der Absorptionsspektroskopie können mit den vorliegenden numerischen Methoden auch nichtlineare und transiente Spektren simuliert werden [26, 55, 143]. Im speziellen sind dabei zu nennen: die Femtosekunden-„pump-probe“-Spektroskopie, die zeitaufgelöste Fluoreszenz und die Femtosekunden-Photoelektronen-Spektroskopie. Diese spektroskopischen Methoden stellen ein allgemeines Werkzeug zur Analyse der Relaxationsdynamik angeregter Zustände in Molekülen dar. Durch den Vergleich der theoretisch erhaltenen Spektren mit den experimentellen Signalen wird sich ein tieferer Einblick in die ultraschnellen Zerfallsprozesse großer Moleküle ergeben.

Mathematischer Anhang

A.1 Die Redfield-Gleichungen

Im folgenden sollen die Redfield-Gleichungen abgeleitet werden. Ausgangspunkt ist die Bewegungsgleichung für ρ_{SI} einschließlich der Markoff-Näherung (Gleichung (3-57) auf Seite 35):

$$\dot{\rho}(t)_{SI} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \int_0^{\infty} dt'' \left\{ [O(t)_i, O(t-t'')_j \rho(t)_{SI}] \langle P(t'')_i P_j \rangle \right. \\ \left. - [O(t)_i, \rho(t)_{SI} O(t-t'')_j] \langle P_j P(t'')_i \rangle \right\}. \quad (\text{A-1})$$

Durch Einführung der Eigenzustände $|k\rangle, |l\rangle, |m\rangle$ und $|n\rangle$ des System-Hamiltons H_S , die die Vollständigkeitsrelation erfüllen,

$$\sum_k |k\rangle \langle k| = 1, \quad (\text{A-2})$$

und Ausschreiben der Kommutatoren, erhält man folgende Gleichung:

$$\dot{\rho}(t)_{SI} = \sum_{klmn} \left\{ -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \int_0^{\infty} dt'' \left\{ |m\rangle \langle m| O(t)_i |k\rangle \langle k| |l\rangle \langle l| O(t-t'')_j |n\rangle \langle n| \rho(t)_{SI} \right. \right. \\ \left. - |l\rangle \langle l| O(t-t'')_j |n\rangle \langle n| \rho(t)_{SI} |m\rangle \langle m| O(t)_i |k\rangle \langle k| \right\} \langle P(t'')_i P_j \rangle \\ \left. + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \int_0^{\infty} dt'' \left\{ |m\rangle \langle m| O(t)_i |k\rangle \langle k| \rho(t)_{SI} |l\rangle \langle l| O(t-t'')_j |n\rangle \langle n| \right. \right. \\ \left. - \rho(t)_{SI} |l\rangle \langle l| O(t-t'')_j |n\rangle \langle n| |m\rangle \langle m| O(t)_i |k\rangle \langle k| \right\} \langle P_j P(t'')_i \rangle \right\}. \quad (\text{A-3})$$

Da Eigenzustände des System-Hamilton-Operators betrachtet werden, kann mit Gleichung (3-6) auf Seite 22 und Gleichung (3-47) auf Seite 32 jeder

System-Operator $O(t)$ wieder in das Schrödinger-Bild überführt werden, z. B.:

$$\begin{aligned}\langle m|O(t)_i|k\rangle &= \langle m|e^{\frac{i}{\hbar}H_S t} O_i e^{-\frac{i}{\hbar}H_S t}|k\rangle \\ &= \langle m|e^{\frac{i}{\hbar}E_m t} O_i e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}|k\rangle \\ &= \langle m|O_i|k\rangle \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_k)t},\end{aligned}\tag{A-4}$$

so daß man zeitunabhängige Matrixelemente $\langle m|O_i|k\rangle$, die aus dem Integral-kern in Gleichung (A-3) herausgezogen werden können und einen zeitabhängigen Exponentialterm, der im Integranden verbleibt, erhält.

$$\begin{aligned}\dot{\rho}(t)_{SI} &= - \sum_{klmn} \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle m|O_i|k\rangle \langle l|O_j|n\rangle \int_0^\infty dt'' \{ |m\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_k)t} \langle k| \right. \\ &\quad \left. |l\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_l - E_n)(t - t'')} \langle n| \rho(t)_{SI} \langle P(t'')_i P_j \rangle \} \right\} \\ &+ \sum_{klmn} \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle l|O_j|n\rangle \langle m|O_i|k\rangle \int_0^\infty dt'' \{ |l\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_l - E_n)(t - t'')} \langle n| \right. \\ &\quad \left. \rho(t)_{SI} |m\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_k)t} \langle k| \langle P(t'')_i P_j \rangle \} \right\} \\ &+ \sum_{klmn} \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle m|O_i|k\rangle \langle l|O_j|n\rangle \int_0^\infty dt'' \{ |m\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_k)t} \langle k| \right. \\ &\quad \left. \rho(t)_{SI} |l\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_l - E_n)(t - t'')} \langle n| \langle P_j P(t'')_i \rangle \} \right\} \\ &- \sum_{klmn} \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle l|O_j|n\rangle \langle m|O_i|k\rangle \int_0^\infty dt'' \{ \rho(t)_{SI} |l\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_l - E_n)(t - t'')} \langle n| \right. \\ &\quad \left. |m\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_k)t} \langle k| \langle P_j P(t'')_i \rangle \} \right\}.\end{aligned}\tag{A-5}$$

Im ersten und letzten der vier Summanden fällt je eine Summation aufgrund der Orthogonalität der Eigenzustände weg. Beim ersten Summanden ergibt sich ein δ_{kl} (Kronecker-Symbol) und beim vierten Summanden ergibt sich ein

δ_{nm} . Faßt man nun noch alle Exponentialterme weitestgehend zusammen und zieht alle Faktoren, die nicht von der Integrationsvariablen t'' abhängig sind, vor das Integral, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}(t)_{SI} = & - \sum_{k\ mn} \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle m|O_i|k\rangle \langle k|O_j|n\rangle |m\rangle \langle n| \rho(t)_{SI} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_k + E_k - E_n)t} \right. \\
& \cdot \left. \int_0^\infty dt'' \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_n)t''} \langle P(t'')_i P_j \rangle \right\} \right\} \\
& + \sum_{klmn} \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle l|O_j|n\rangle \langle m|O_i|k\rangle |l\rangle \langle n| \rho(t)_{SI} |m\rangle \langle k| e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_k + E_l - E_n)t} \right. \\
& \cdot \left. \int_0^\infty dt'' \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}(E_l - E_n)t''} \langle P(t'')_i P_j \rangle \right\} \right\} \\
& + \sum_{klmn} \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle m|O_i|k\rangle \langle l|O_j|n\rangle |m\rangle \langle k| \rho(t)_{SI} |l\rangle \langle n| e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_k + E_l - E_n)t} \right. \\
& \cdot \left. \int_0^\infty dt'' \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}(E_l - E_n)t''} \langle P_j P(t'')_i \rangle \right\} \right\} \\
& - \sum_{klm} \left\{ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle l|O_j|m\rangle \langle m|O_i|k\rangle \rho(t)_{SI} |l\rangle \langle k| e^{\frac{i}{\hbar}(E_l - E_m + E_m - E_k)t} \right. \\
& \cdot \left. \int_0^\infty dt'' \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}(E_l - E_n)t''} \langle P_j P(t'')_i \rangle \right\} \right\}.
\end{aligned} \tag{A-6}$$

In Gleichung (A-6) sind die vier Summen voneinander unabhängig, was bedeutet, daß die Summationsindizes beliebig austauschbar sind. Weiterhin handelt es sich bei allen Termen in Gleichung (A-6) außer $\dot{\rho}(t)_{SI}$ und $\rho(t)_{SI}$ um Matrixelemente, also Zahlen, so daß sie mit den „Bras“ und „Kets“ vertauscht werden können. Durch Wechsel der Indizes in den vier

Summen:

1. Summe: $m \rightarrow m', \quad n \rightarrow n'$
2. Summe: $k \rightarrow m, \quad l \rightarrow m', \quad m \rightarrow n, \quad n \rightarrow n'$
3. Summe: $k \rightarrow n', \quad l \rightarrow n, \quad m \rightarrow m', \quad n \rightarrow m$
4. Summe: $k \rightarrow m, \quad l \rightarrow m', \quad m \rightarrow k,$

sowie der Multiplikation der gesamten Gleichung mit $|m\rangle$ von rechts und $\langle m'|$ von links, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \langle m' | \dot{\rho}(t)_{SI} | m \rangle &= - \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_{SI} | n \rangle \sum_k \delta_{mn} \Gamma_{m'kkn'}^+ e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_k + E_k - E_n)t} \\
 &+ \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_{SI} | n \rangle \Gamma_{nmm'n'}^+ e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_{n'} + E_m - E_n)t} \\
 &+ \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_{SI} | n \rangle \Gamma_{nmm'n'}^- e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_{n'} + E_m - E_n)t} \\
 &- \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_{SI} | n \rangle \sum_k \delta_{m'n'} \Gamma_{nkkm}^- e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_k + E_k - E_m)t}
 \end{aligned} \tag{A-7}$$

mit

$$\Gamma_{nmm'n'}^+ = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle n | O_i | m \rangle \langle m' | O_j | n' \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_{n'})t''} \langle P(t'')_i P_j \rangle \tag{A-8}$$

$$\Gamma_{nmm'n'}^- = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} \langle n | O_j | m \rangle \langle m' | O_i | n' \rangle \int_0^\infty dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t''} \langle P_j P(t'')_i \rangle. \tag{A-9}$$

Durch Einführen des sogenannten *Redfield-Tensors* $R_{m'mn'n}$:

$$R_{m'mn'n} = - \sum_k \delta_{mn} \Gamma_{m'kkn'}^+ + \Gamma_{nmm'n'}^+ + \Gamma_{nmm'n'}^- - \sum_k \delta_{m'n'} \Gamma_{nkkm}^- \tag{A-10}$$

erhält man schließlich die *Redfield-Gleichung*:

$$\langle m' | \dot{\rho}(t)_{SI} | m \rangle = \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_{SI} | n \rangle \cdot R_{m'mn'n} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m + E_{m'} - E_{n'})t}. \tag{A-11}$$

Erneutes Anwenden der Gleichung (3-47) auf Seite 32 und Gleichung (3-6) auf Seite 22 transformiert $\dot{\rho}(t)_{SI}$ und $\rho(t)_{SI}$ zurück ins Schrödinger-Bild:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{i}{\hbar} E_{m'} t} \langle m' | \dot{\rho}(t)_{SI} | m \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \right) &= \sum_{n'n} e^{\frac{i}{\hbar} E_{n'} t} \langle n' | \rho(t)_{SI} | n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\
 &\cdot R_{m'mn'n} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m + E_{m'} - E_{n'})t}.
 \end{aligned} \tag{A-12}$$

Durch Bildung der Ableitung und kleinerer Umformungen fallen alle Exponentialterme weg und man erhält:

$$\langle m' | \dot{\rho}(t)_S | m \rangle = -\frac{i}{\hbar} (E_{m'} - E_m) \langle m' | \rho(t)_S | m \rangle + \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_S | n \rangle \cdot R_{m'mn'n} . \quad (\text{A-13})$$

Mit Gleichung (3-6) auf Seite 22 kann Gleichung (A-13) verallgemeinert werden und es ergibt sich die in der Literatur übliche Form für die Redfield-Gleichungen im Schrödinger-Bild [8]:

$$\langle m' | \dot{\rho}(t)_S | m \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle m' | [H_S, \rho(t)_S] | m \rangle + \sum_{n'n} \langle n' | \rho(t)_S | n \rangle \cdot R_{m'mn'n} . \quad (\text{A-14})$$

A.2 Berechnung der Redfield-Tensor-Elemente

Für die explizite Darstellung der Kopplung ans Bad mit der Definition der Wechselwirkung aus Abschnitt 3.8 auf Seite 40:

$$V = \left\{ \sum_j g_j (a^\dagger b_j + a b_j^\dagger) \right\} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A-15})$$

müssen die Integrale in Gleichung (A-8) und Gleichung (A-9) berechnet werden. Durch einfaches Einsetzen kann gezeigt werden, daß folgendes gilt:

$$(\Gamma_{nmm'n'}^+)^* = \Gamma_{n'm'mn}^- . \quad (\text{A-16})$$

Wir führen eine vereinfachte Schreibweise für Operatoren ein, die in der Eigenzustandsbasis dargestellt werden:

$$\langle m | O | m' \rangle = (O)_{mm'} \quad (\text{A-17})$$

Damit können Gleichung (A-8) und Gleichung (A-9) folgendermaßen zusammengefaßt werden:

$$\Gamma_{nmm'n'} = \int_{-\infty}^{\infty} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{m'} - E_n) t''} \langle P(t'') P \rangle \quad (\text{A-18})$$

mit

$$P = (a^\dagger)_{nm} \sum_j g_j b_j + (a)_{m'n'} \sum_j g_j b_j^\dagger \quad (\text{A-19})$$

$$P(t'') = e^{\frac{i}{\hbar} H_B t''} \left((a^\dagger)_{nm} \sum_j g_j b_j + (a)_{m'n'} \sum_j g_j b_j^\dagger \right) e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t''} . \quad (\text{A-20})$$

Gleichung (A-20) entspricht einer Darstellung im Wechselwirkungsbild. Der Erwartungswert im Integral wird über die Badfreiheitsgrade gebildet. Mit

$$e^{\frac{i}{\hbar} H_B t''} b_j e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t''} = b_j e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t''} \quad (\text{A-21})$$

$$e^{\frac{i}{\hbar} H_B t''} b_j^\dagger e^{-\frac{i}{\hbar} H_B t''} = b_j^\dagger e^{+\frac{i}{\hbar} E_j t''} \quad (\text{A-22})$$

folgt

$$\begin{aligned} \Gamma_{nmm't'n'} = & \int_{-\infty}^{\infty} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{m'} - E_{n'}) t''} \\ & \left\langle \left\{ (a^\dagger)_{nm} \sum_j g_j b_j e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t''} + (a)_{m'n'} \sum_j g_j b_j^\dagger e^{+\frac{i}{\hbar} E_j t''} \right\} \right. \\ & \left. \cdot \left\{ (a^\dagger)_{nm} \sum_j g_j b_j + (a)_{m'n'} \sum_j g_j b_j^\dagger \right\} \right\rangle . \end{aligned} \quad (\text{A-23})$$

Durch einfache Operator-Algebra kann gezeigt werden, daß folgendes gilt:

$$\langle b_j b_{j'} \rangle = 0 \quad (\text{A-24})$$

$$\langle b_j^\dagger b_{j'}^\dagger \rangle = 0 \quad (\text{A-25})$$

$$\langle b_j^\dagger b_{j'} \rangle = \delta_{jj'} \bar{n}_j , \quad (\text{A-26})$$

wobei \bar{n}_j die *Bose-Einstein-Verteilungsfunktion* für die Badoszillatoren im thermischen Gleichgewicht ist:

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_j}{kT}} - 1} . \quad (\text{A-27})$$

Mit

$$\langle b_j b_{j'}^\dagger \rangle = 1 + \langle b_j^\dagger b_{j'} \rangle = 1 + \bar{n}_j \quad (\text{A-28})$$

wird aus Gleichung (A-23)

$$\begin{aligned} \Gamma_{nmm'n'} &= (a^\dagger)_{nm}(a)_{m'n'} \sum_j g_j^2 (1 + \bar{n}_j) \int_{-\infty}^{\infty} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_{n'} + E_j)t''} \\ &\quad + (a)_{nm}(a^\dagger)_{m'n'} \sum_j g_j^2 \bar{n}_j \int_{-\infty}^{\infty} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_{n'} - E_j)t''} \quad (\text{A-29}) \end{aligned}$$

Ausführung der Integrale liefert δ -Funktionen und damit die Spektralfunktion:

$$J(\omega_{m'n'}) = \sum_j g_j^2 \delta(\omega_{m'n'} - E_j) \quad , \quad \omega_{m'n'} = E_{m'} - E_{n'} \quad . \quad (\text{A-30})$$

Dies führt zu

$$\Gamma_{nmm'n'} = (a^\dagger)_{nm}(a)_{m'n'}(1 + \bar{n}_j) \int_{-\infty}^{\infty} dt'' J(-\omega_{nm}) + (a)_{nm}(a^\dagger)_{m'n'} \bar{n}_j J(\omega_{nm}) \quad . \quad (\text{A-31})$$

Schließlich unterscheidet man anhand der Eigenzustandsenergien insgesamt vier Fälle:

$$\Gamma_{nmm'n'}^+ = \begin{cases} \frac{1}{2}(a^\dagger)_{nm}(a)_{m'n'} \cdot J(\omega_{n'm'}) \cdot (1 + \bar{n}(\omega_{n'm'})) & \text{falls } E_{n'} > E_{m'} \\ \frac{1}{2}(a)_{nm}(a^\dagger)_{m'n'} \cdot J(\omega_{n'm'}) \cdot \bar{n}(\omega_{n'm'}) & \text{falls } E_{n'} < E_{m'} \end{cases} \quad (\text{A-32})$$

$$\Gamma_{nmm'n'}^- = \begin{cases} \frac{1}{2}(a^\dagger)_{nm}(a)_{m'n'} \cdot J(\omega_{nm}) \cdot (1 + \bar{n}(\omega_{nm})) & \text{falls } E_n > E_m \\ \frac{1}{2}(a)_{nm}(a^\dagger)_{m'n'} \cdot J(\omega_{nm}) \cdot \bar{n}(\omega_{nm}) & \text{falls } E_n < E_m \end{cases} \quad (\text{A-33})$$

A.3 Numerische Implementierung

Für die numerische Berechnung der Redfield-Gleichung (A-14) ist es nicht nötig den vierfach indizierten Redfield-Tensor $R_{m'mn'n}$ explizit aufzustellen. Ausgehend von Gleichung (A-3) und der Definition in (A-17) kann Gleichung (A-14) wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 \langle m' | \dot{\rho}(t)_S | m \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \langle m' | [H_S, \rho(t)_S] | m \rangle + \\
 &\sum_{ij} \sum_{n'n} \left(-\sum_k \delta_{mn}(O_i)_{m'k} (O_j)_{kn'} (\rho(t)_S)_{n'n} \right. \\
 &\quad + (O_j)_{m'n'} (\rho(t)_S)_{n'n} (O_i)_{nm} \\
 &\quad + (O_i)_{m'n'} (\rho(t)_S)_{n'n} (O_j)_{nm} \\
 &\quad \left. - \sum_k \delta_{m'n'} (\rho(t)_S)_{n'n} (O_j)_{nk} (O_i)_{km} \right). \tag{A-34}
 \end{aligned}$$

Alle Operatoren dieser Gleichung haben die Dimension N^2 , mit N als Dimension des Hilbertraums. Die Operatoren O_i ergeben sich je nach gewählter Badkopplung (vergleiche Abschnitt 3.8 auf Seite 40). Für die Berechnung ihrer Matrixelemente müssen die Aufsteige- und Absteige-Operatoren a_k^\dagger und a_k für jeden ans Bad gekoppelten Schwingungsfreiheitsgrad k in der Eigenzustandsbasis dargestellt werden. Der Eigenzustand $|m\rangle$ ist wie folgt definiert:

$$|m\rangle = \sum_{j,v_k,v_1,v_2} c_{j,v_k,v_1,v_2}^{(m)} |\Phi_j\rangle |v_k\rangle |v_1\rangle |v_2\rangle. \tag{A-35}$$

Die Koeffizienten $c^{(m)}$ erhält man aus den Eigenvektoren $|m\rangle$ des Hamilton-Operators gemäß:

$$c_{j,v_k,v_1,v_2}^{(m)} = \langle v_2 | \langle v_1 | \langle v_k | \langle \Phi_j | m \rangle. \tag{A-36}$$

Nach trivialen Umformungen ergibt sich für die Matrixelemente:

$$(a_k^\dagger)_{mm'} = \langle m | a_k^\dagger | m' \rangle = c_{j,v_k+1,v_1,v_2}^{(m)} \cdot c_{j,v_k,v_1,v_2}^{(m')} \cdot \sqrt{v_k+1} \tag{A-37}$$

$$(a_k)_{mm'} = \langle m | a_k | m' \rangle = c_{j,v_k,v_1,v_2}^{(m)} \cdot c_{j,v_k+1,v_1,v_2}^{(m')} \cdot \sqrt{v_k+1}. \tag{A-38}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (A-32) und (A-33) ergibt sich gemäß der Fallunterscheidung z. B. für den zweiten Summanden in Gleichung (A-34):

$$\begin{aligned}
 (O_j)_{m'n'}(\rho)_{n'n}(O_i)_{nm} &= \underbrace{\frac{1}{2}(a_k)_{m'n'}(\rho(t)_S)_{n'n}(a_k^\dagger)_{nm} \cdot J(\omega_{nm}) \cdot (1 + \bar{n}(\omega_{nm}))}_{\text{falls } E_n > E_m} \\
 &= + \underbrace{\frac{1}{2}(a_k^\dagger)_{m'n'}(\rho(t)_S)_{n'n}(a_k)_{nm} \cdot J(\omega_{nm}) \cdot \bar{n}(\omega_{nm})}_{\text{falls } E_n < E_m} .
 \end{aligned}
 \tag{A-39}$$

Literaturverzeichnis

- [1] L. Allen und J.H. Eberly: *Optical resonance and two-level atoms*. Dover Publications, INC., New York, 1987.
- [2] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, J. Demmel, J. Dongarra, J.D. Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sorensen. *A portable linear algebra library for high-performance computers*. Technischer Bericht, Computer Science Dept., University of Tennessee, Knoxville, 1990.
- [3] P.W. Atkins: *Physical Chemistry*. 3. Auflage. Oxford University Press, 1986.
- [4] C.J. Ballhausen und A.E. Hansen, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **23** (1972), 15.
- [5] P.F. Barbara, W.H. Knox, G.A. Mourou und A.H. Zewail, Herausgeber. *Ultrafast Phenomena IX*. Springer, Berlin, 1994.
- [6] F. Bernardi, M. Olivucci und M.A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* (1996), 321.
- [7] J.B. Birks: *Photophysics of aromatic molecules*. Wiley-Interscience, London, 1970.
- [8] K. Blum: *Density Matrix Theory and Applications*. Plenum Press, New York, 1981.
- [9] M. Born, *Nachr. Akad. Wiss Göttingen Math.-Physik Kl.* **IIa** (1951).
- [10] M. Born und K. Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, New York, 1954.
- [11] J. Brickmann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **83** (1979), 70.
- [12] L.S. Cederbaum und W. Domcke, *Adv. Chem. Phys.* **36** (1977), 205.

- [13] L.S. Cederbaum, W. Domcke, H. Köppel und W. v. Niessen, *Chem. Phys.* **26** (1977), 169.
- [14] P.J. Chappell und I.G. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **43** (1976), 440.
- [15] H.R. Christen: *Grundlagen der organischen Chemie*. Sauerländer, Diesterweg-Salle, Frankfurt am Main, 1970.
- [16] C. Cohen-Tannoudji, *Ann. Phys. (Paris)* **7** (1962), 423.
- [17] C. Cohen-Tannoudji: *Atoms in strong resonant Fields. Atoms in strong resonant Fields*, In *Frontiers in Laser Spectroscopy*, herausgegeben von R. Balian, S. Haroche und S. Liberman, Band 1 von *Les Houches*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1977).
- [18] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë: *Quantum Mechanics*, Band 1. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [19] F.A. Cotton: *Chemical Applications of Group Theory*. John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [20] M. Dantus, M.J. Rosker und A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 6128.
- [21] A.S. Dawydow: *Quantenmechanik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1978.
- [22] W. Demtröder: *Laserspektroskopie*. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [23] W. Domcke, L.S. Cederbaum, H. Köppel und W. von Niessen, *Mol. Phys.* **34** (1977), 1759.
- [24] W. Domcke und H. Köppel, *Chem. Phys. Lett.* **140** (1987), 133.
- [25] W. Domcke, H. Köppel und L.S. Cederbaum, *Mol. Phys.* **43** (1981), 851.
- [26] W. Domcke und G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* **100** (1997), 1.
- [27] J.J. Dongarra, J. du Croz, S. Hammarling und I. Duff, *ACM Trans. Math. Software* **16** (1990), 1.
- [28] J.J. Dongarra, J. du Croz, S. Hammarling und R.J. Hanson, *ACM Trans. Math. Software* **14** (1988), 1.

- [29] K. Dressler, E. Umlauf, S. Schmidt, P.Hamm, W. Zinth, S. Buchanan und H. Michel, *Chem. Phys. Lett.* **183** (1991), 270.
- [30] U. Fano, *Rev. Mod. Phys.* **29** (1957), 74.
- [31] R.P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **20** (1948), 367.
- [32] R.P. Feynman: *Statistical Mechanics; A set of lectures*. Frontiers in physics. Addison-Wesley, 1972.
- [33] R.P. Feynman und A.R. Hibbs: *Quantum mechanics and path integrals*. McGraw-Hill, New York, 1965.
- [34] G. Fischer: *Vibronic Coupling*, Band 9 von *Theoretical Chemistry*. Academic Press, 1984.
- [35] R.L. Fulton und M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **35** (1961), 1059.
- [36] R.L. Fulton und M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 2280.
- [37] C.W. Gardinger: *Quantum noise*. Springer, Berlin, 1991.
- [38] Y. Gu, A. Widom und P.M. Champion, *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 2547.
- [39] F. Haake: *Springer tracts of modern physics*, Band 66. Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [40] Y. Haas, M. Klessinger und S. Zilberg, Herausgeber. *Conical intersections in photochemistry, spectroscopy and chemical dynamics. Chemical Physics 259, special issue*, Band 259. Elsevier Science B.V, Amsterdam, 2000.
- [41] S. Hahn und G. Stock, *Chem. Phys.* **259** (2000), 257.
- [42] D.C. Harris und M.D. Bertolucci: *Symmetry and Spectroscopy*. Dover Publications, INC., New York, 1978.
- [43] N. Heider und S.F. Fischer, *Chem. Phys.* **88** (1984), 209.
- [44] E.J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 1544.
- [45] E.J. Heller, *J. Chem. Phys.* **68** (1987), 2066.
- [46] W.H. Henneker, A.P. Penner, W. Siegbrand und M.Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **69** (1978), 258.

- [47] G. Herzberg: *Molecular spectra and molecular structure*. 2. Auflage. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1989.
- [48] G. Herzberg und H.C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* **35** (1963), 77.
- [49] G. Herzberg und E. Teller, *Z. Phys. Chem. B* **21** (1933), 410.
- [50] S. Hogiu, W. Werncke, M. Pfeiffer, J. Dreyer und T. Elsaesser, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 1587.
- [51] J. Honerkamp: *Stochastic dynamical systems; Concepts, numerical methods, data analysis*. Wiley-VCH, New York, 1994.
- [52] H.K. Hong und C.W. Jacobsen, *J. Chem. Phys.* **68** (1978), 1170.
- [53] D.K. Hsu, D.L. Monts und R.N. Zare: *Spectral atlas of nitrogen dioxide*. Academic Press, New York, 1978.
- [54] K.K. Innes, I.G. Ross und W.R. Moomaw, *J. Mol. Spectroscop.* **132** (1988), 492.
- [55] J.M. Jean, *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 10464.
- [56] J.M. Jean, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 7549.
- [57] J.M. Jean und G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 2092.
- [58] E.B.W. Jr., J.C. Decius und P.C. Cross: *Molecular Vibrations*. Dover Publications, Inc., New York, 1955.
- [59] K. Kamogawa und M. Ito, *J. Mol. Spec.* **60** (1976), 277.
- [60] N.G. van Kampen: *Stochastic processes in physics and chemistry*. North-holland, Amsterdam, 1992.
- [61] N. Kanamaru und E.C. Lim, *Chem. Phys.* **10** (1975), 141.
- [62] N. Kanamaru und E.C. Lim, *Chem. Phys. Lett.* **35** (1975), 303.
- [63] M. Kasha, *Discussions Faraday Soc.* **9** (1950), 14.
- [64] M. Klessinger und J. Michl: *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH, New York, 1995.

- [65] G.G. Kochendoerfer und R.A. Mathies, *Isr. J. Chem.* **35** (1995), 211.
- [66] H. Köppel, *Chem. Phys.* **77** (1983), 359.
- [67] H. Köppel, L.S. Cederbaum und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **77** (1982), 2014.
- [68] H. Köppel und W. Domcke: *Vibronic Dynamics of Polyatomic Molecules. Vibronic Dynamics of Polyatomic Molecules*, In *Encyclopedia of Computational Chemistry*, herausgegeben von P. Schleyer. Wiley, New York (1998).
- [69] H. Köppel, W. Domcke und L.S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57** (1984), 59.
- [70] H. Köppel, W. Domcke, L.S. Cederbaum und W. von Niessen, *J. Chem. Phys.* **69** (1978), 4252.
- [71] S. Krempel, M. Winterstetter, H. Plöhn und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 926.
- [72] R. Kubo, M. Toda und N. Hashitsume: *Statistical Physics II; Nonequilibrium statistical mechanics*, Band 31 von *Solid-state sciences*. Second edition. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [73] A. Kühl und W. Domcke, *Chem. Phys.* **259** (2000), 227.
- [74] C.L. Lawson, R.J. Hanson, D.R. Kincaid und F.T. Krogh, *ACM Trans. Math. Software* **5** (1979), 308.
- [75] R. Lefebvre und M.G. Sucre, *J. Quantum Chem.* **1S** (1967), 339.
- [76] A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M.P.A. Fisher, A. Garg und W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987), 1.
- [77] J.C. Light und T.C. Jr., *Adv. Chem. Phys.* (eingereicht, noch nicht publiziert).
- [78] W.H. Louisell: *Coupled mode and parametric electronics*. Wiley, New York, 1960.

- [79] W.H. Louisell: *Quantum theorie of noise. Quantum theorie of noise*, In *Proceedings of the International School of Physics - Enrico Fermi*, herausgegeben von R. J. Glauber, Band XLII. Academic Press, New York (1969) Seite 680.
- [80] W.H. Louisell. *Quantum Statistical Properties of Radiation*. John Wiley & Sons, New York, 1973. Kapitel 6, Seite 331.
- [81] U. Manthe und H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 1658.
- [82] U. Manthe und H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 345.
- [83] J. Manz und L. Wöste, Herausgeber. *Femtosecond Chemistry*. VCH, New York, 1994.
- [84] T.J. Martinez und R.D. Levine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997), 941.
- [85] D.B. McDonald und S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **74** (1981), 4893.
- [86] A. Messiah: *Quantum mechanics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1981.
- [87] H.D. Meyer, *Chem. Phys.* **82** (1983), 199.
- [88] D.M. Mintz und A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 3499.
- [89] S. Mukamel: *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [90] M.G. Müller, M. Hucke, M. Reus und A.R. Holzwarth, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 9527.
- [91] U. Müller und G. Stock, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 6230.
- [92] D.L. Narva und D.S. McClure, *Chem. Phys.* **11** (1975), 151.
- [93] F. Neugebauer, D. Malzahn und V. May, *Chem. Phys.* **201** (1995), 151.
- [94] J. von Neumann und E. Wigner, *Physik. Z.* **30** (1929), 467.
- [95] W.T. Ollard, A.K. Felts und R.A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.* **93** (1996), 77.

- [96] T. Pacher, L.S. Cederbaum und H. Köppel, *Adv. Chem. Phys.* **84** (1993), 293.
- [97] W. Pauli, *Hirzel, Leipzig* (1928).
- [98] W.T. Pollard und R.A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 5054.
- [99] M.D. Prasad, *Chem. Phys. Lett.* **194** (1992), 27.
- [100] A. Raab, G.A. Worth, H.D. Meyer und L.S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 936.
- [101] A.G. Redfield, *Adv. Magn. Res.* **1** (1965), 1.
- [102] G. Röpke: *Statistische Mechanik für das Nichtgleichgewicht*. Physik-Verlag, Weinheim, 1987.
- [103] T. Rose, M.J. Rosker und A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 6672.
- [104] M.J. Rosker, F.W. Wise und C.L. Tang, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986), 321.
- [105] R.G. Sadygov und D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 20.
- [106] W.T.V. Saul A. Teukolsky. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge Press, 1994. Kapitel 16, Integration of Ordinary Differential Equations.
- [107] R. Schneider und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **150** (1988), 235.
- [108] R. Schneider, W. Domcke und H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **92** (1990), 1045.
- [109] F. Schwabl: *Quantenmechanik*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [110] M. Seel und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 7806.
- [111] L. Seidner und W. Domcke, *Chem. Phys.* **186** (1994), 27.
- [112] L. Seidner, G. Stock, A.L. Sobolewski und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 5298.
- [113] Y.R. Shen: *The principles of nonlinear optics*. Wiley, New York, 1984.
- [114] V. Sidis, *Adv. Chem. Phys.* **82** (1992), 73.

- [115] C.P. Slichter: *Principles of magnetic resonance*. Harper & Row, New York, 1963.
- [116] A.L. Sobolewski und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **180** (1991), 381.
- [117] V. Stert, P. Farmanara und W. Radloff, *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 4460.
- [118] G. Stock, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 10015.
- [119] G. Stock, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 2888.
- [120] G. Stock und W. Domcke, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 12466.
- [121] G. Stock, R. Schneider und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 7184.
- [122] G. Stock, C. Woywod, W. Domcke, T. Swinney und B.S. Hudson, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 6851.
- [123] G. Stock, C. Woywod und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* (1992), 163.
- [124] M.G. Sucre, F. Geny und R. Lefebvre, *J. Chem. Phys.* **49** (1968), 458.
- [125] I. Suzuka, Y. Udagawa und M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **64** (1979), 333.
- [126] T. Takagahara, E. Hanamura und R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **44** (1978), 728.
- [127] T. Takagahara, E. Hanamura und R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **44** (1978), 742.
- [128] E. Teller, *J. Phys. Chem.* **41** (1937), 109.
- [129] M. Thoß: *Modellierung dissipativer Prozesse in Rydbergzuständen großer Moleküle sowie Elektron-Molekül-Stoßkomplexen*. Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München, Dissertation, 1998.
- [130] M. Thoss, W.H. Miller und G. Stock, *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 10282.
- [131] M.F. Trotter, *Proc. Am. Math. Soc.* (1959), 545.
- [132] M.O. Trulson und R.A. Mathies, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 5741.

- [133] D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle: *Molecular photoelectron spectroscopy*. Wiley, London, 1970.
- [134] Y. Udagawa und M. Ito, *Chem. Phys.* **46** (1980), 237.
- [135] Y. Udagawa, M. Ito, I. Suzuka, W. Siegrbrand und M.Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* **68** (1979), 258.
- [136] H. Vogel: *Gerthsen Physik*, Band 19. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [137] M.H. Vos, J. Lambry, S.J. Robles, D.C. Youvan, J. Breton und J. Martin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **88** (1991), 8885.
- [138] Q. Wang, R.W. Schoenlein, L.A. Peteanu, R.A. Mathies und C.V. Shank, *Science* **266** (1994), 422.
- [139] R.K. Wangsness und F. Bloch, *Phys. Rev.* **89** (1953), 728.
- [140] U. Weiss: *Quantum Dissipative Systems*. World Scientific, Singapore, 1993.
- [141] H.J. Werner und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74** (1981).
- [142] B. Wolfseder und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **259** (1996), 113.
- [143] B. Wolfseder, L. Seidner, G. Stock und W. Domcke, *Chem. Phys.* **217** (1997), 275.
- [144] C. Woywod: *Ab-initio-Potentialflächen für die quantenmechanische Beschreibung von nichtadiabatischer Kerndynamik in vielatomigen Molekülen*. Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München, Dissertation, 1998.
- [145] C. Woywod, W. Domcke, A.L. Sobolewski und H.J. Werner, *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 1400.
- [146] I. Yamazaki, T. Murao, T. Yamanaka und K. Yoshihara, *Faraday Discussions Chem. Soc.* **75** (1983), 395.
- [147] Y.J. Yan und S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 5160.
- [148] D.R. Yarkony, *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996), 985.

- [149] E.F. Zalewski, D.S. McClure und D.L. Narva, *J. Chem. Phys.* **61** (1974), 2964.