

Modellierung der Femtosekunden-Spektroskopie nichtadiabatischer Moleküldynamik mit klassischen periodischen Orbits

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich
Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Stefan Dilthey

aus Speyer

Frankfurt am Main

Juni 2002

(DF1)

vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen

Dekan: Prof. Dr. Walter E. Müller

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Stock

2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Kopietz

Datum der Disputation:

Der Mensch muß bei dem Glauben verharren, daß das Unbegreifliche begreiflich sei; er würde sonst nicht forschen.

Johann Wolfgang von Goethe

Alle Geheimnisse liegen in vollkommener Offenheit vor uns. Nur wir stufen uns gegen sie ab, vom Stein bis zum Seher. Es gibt keine Geheimnisse an sich, es gibt nur Uneingeweihte aller Grade.

Christian Morgenstern

“Forty-two,” said Deep Thought [...]

“I checked it very thoroughly [...] and that quite definitely is the answer. I think the problem [...] is that you’ve never actually known what the question is.”

Douglas Adams

(aus „The Hitchhiker’s Guide to the Galaxy“)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Überblick über Modelle und Phänomene	5
1.1 Modelle	5
1.2 Zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektroskopie	9
1.3 Zeitabhängige Observable	11
2 Franck-Condon-Approximation für zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektren	13
2.1 Theorie	15
2.1.1 Interne Übergänge	16
2.1.2 Externe Übergänge	19
2.2 Numerische Resultate	23
2.2.1 Nichtadiabatische Photoisomerisierung	23
2.2.2 $S_2 \rightarrow S_1$ interne Konversion in Pyrazin	27
2.2.3 Einfluss endlicher Pump-Pulse	34
3 Klassische Beschreibung nichtadiabatischer Quantendynamik	37
3.1 Mapping-Formalismus	40
3.2 Integrierte Zustandsdichte $N(E)$	43
4 Phasenraum-Untersuchung der klassischen Dynamik	53
4.1 Poincaré-Schnitte	55
4.2 Vibronische Periodische Orbits	59
4.2.1 Berechnung quantenmechanischer Observablen	65
4.2.2 Simulation von Populationswahrscheinlichkeiten	66
4.2.3 Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren	73
4.2.4 Weitere Untersuchungen	78
5 Klassische Analyse nichtadiabatischer Photoisomerisierung	85
5.1 Einteilung in klassische Bewegungsmuster	85
5.2 Diskussion eines vereinfachten eindimensionalen Modells	89
5.3 Diskussion eines realistischeren dreidimensionalen Modells	92

Zusammenfassung	99
Anhang	103
A.1 Franck-Condon-Approximation für dispergiertes Pump-Probe-Signal	104
A.2 Franck-Condon-Approximation für mehrere externe Übergänge	106
A.3 Bestimmung des energetisch zugänglichen Phasenraums	108
Literaturverzeichnis	111

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung diabatischer Potentialkurven V_n für verschiedene Modellsysteme mit vibronischer Kopplung	15
2.2	Zeit- und frequenz aufgelöstes Pump-Probe-Spektrum in einem Modell für nichtadiabatische Photoisomerisierung.	24
2.3	Frequenzschnitte bei $\omega = 2.75$ eV in Pump-Probe-Signalen für das Photoisomerisierungs-Modell	25
2.4	Wie in Abb. 2.3 nur für $\omega=4.75$ eV	26
2.5	Zeit- und frequenz aufgelöstes Pump-Probe-Spektrum für stimulierte Emission in einem Drei-Moden-Modell des $S_2 \rightarrow S_1$ internen Konversionsprozesses in Pyrazin	28
2.6	Frequenzschnitte bei $\omega = 3.3$ eV in Pump-Probe-Signalen für das Drei-Moden-Modell von Pyrazin	29
2.7	Wie in Abb. 2.6 nur für $\omega=4.8$ eV	30
2.8	Zeitabhängige Observable, die den Prozess interner Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ im Pyrazin-Modell widerspiegeln	31
2.9	Ionisationssignal im Pyrazin-Modell bei einer Energie $E_k = 0.56$ eV	32
2.10	Totale Ionenausbeute im Drei-Moden-Modell von Pyrazin	33
2.11	Einfluss endlicher Pump-Pulse	35
3.1	Integrierte Zustandsdichte $N(E)$ für ein eindimensionales Modell (a) ohne Energiebias $\varepsilon = 0$ sowie (b) mit $\varepsilon = 0.25$ eV	46
3.2	Integrierte Zustandsdichte $N(E)$ für (a) ein zweidimensionales und (b) ein vierdimensionales Modell	48
3.3	Integrierte Zustandsdichte $N(E)$ für ein zweidimensionales Modell mit Kopplungsmode	51
4.1	Diabatische und adiabatische Potentialkurven für das betrachtete eindimensionale Zwei-Zustand-Modell	54
4.2	Poincaré-Schnitte für das gemappte Zwei-Zustand-System bei der Energie $E = 0.65$ eV	56
4.3	Poincaré-Schnitte für das gemappte Zwei-Zustand-System bei $q=0$ und den Energien $E =$ (a) 0.1 eV, (b) 0.2 eV, (c) 0.3 eV, (d) 0.65 eV, (e) 1.0 eV und (f) 1.5 eV.	58

4.4	Fixpunkte der Poincaré-Abbildung bei einer Energie von $E = 0.65$ eV. In (b) ist eine Vergrößerung der wichtigsten integrablen Insel um $(x, p) = (3.33, 0)$ herum gezeigt.	60
4.5	Vibronische periodische Orbits eines gekoppelten elektronischen Zwei-Zustand-Systems mit einer harmonischen Schwingungsmode	62
4.6	Andere Darstellung der vibronischen periodischen Orbits des Zwei-Zustand-Systems. Zusätzlich zur klassischen Trajektorie in der (N, x) -Ebene werden die POs auch noch in die diabatischen Potentiale V_1, V_2 sowie die entsprechenden adiabatischen Potentiale eingezeichnet.	63
4.7	Periodendauer von Orbit Ia in Abhängigkeit der Energie E	64
4.8	Diabatische (a) und adiabatische (b) elektronische Populationswahrscheinlichkeit in einem vibronisch gekoppelten Zwei-Zustand-System nach impulsiver Anregung - Vergleich QM und PO	67
4.9	Diabatische elektronische Populationswahrscheinlichkeit in einem vibronisch gekoppelten Zwei-Zustand-System, wobei auf dem elektronischen Niveau $ \psi_1\rangle$ bei $x = 3$ mit einem Anfangsimpuls von $p = -2.45$ gestartet wird - Vergleich QM und PO	69
4.10	Zeitliche Entwicklung der Populationswahrscheinlichkeit $P_2(x, t)$ für die exakte quantenmechanische und approximative klassische Rechnung (Kontur-Plot).	72
4.11	Schematische Darstellung der Potentialkurven für die Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren.	73
4.12	Zeit- und frequenz aufgelöstes Spektrum für stimulierte Emission im eindimensionalen Modell für Elektrontransfer-Prozesse. Verglichen werden die exakten quantenmechanischen Resultate mit den Ergebnissen für die kürzesten klassischen periodischen Orbits (Kontur-Plot)	75
4.13	Frequenzschnitte durch das zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektrum bei $\omega = 3.7$ eV bzw. 4.7 eV und Probe-Puls-Dauern von 5 fs bzw. 10 fs. Dargestellt sind die Resultate für die exakte quantenmechanische Rechnung, die Franck-Condon-Approximation sowie die klassische Näherung mit den kürzesten periodischen Orbits	76
4.14	Autokorrelationsfunktion $ C(t) ^2$ im eindimensionalen Modell . . .	79
4.15	Poincaré-Schnitt für das Zwei-Zustand-System bei $q = 0$ und einer Energie von $E = 0.65$ eV. Dargestellt sind diesmal <i>beide</i> Durchstossrichtungen von \dot{q} . (vgl. Abb. 4.4a)	83
4.16	Husimi-Dichte der quantenmechanischen Eigenfunktion zum 13. Energieeigenwert bei ≈ 0.62 eV als Funktion der nuklearen Koordinaten x, p	83

5.1	Typische Trajektorie mit verschiedenen Bewegungstypen wie z.B. Oszillationen oder Rotationen in einem dreidimensionalen Isomerisierungsmodell	86
5.2	Periodendauern T der typischen Bewegungstypen wie Oszillation im <i>cis</i> - bzw. <i>trans</i> - Potentialminimum oder Rotation des Moleküls im dreidimensionalen Isomerisierungsmodell	88
5.3	Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Torsionsmode ϕ im eindimensionalen Isomerisierungsmodell für quantenmechanische und quasiklassische Rechnungen bei verschiedenen Energien	90
5.4	Observable P_{cis} im eindimensionalen Isomerisierungsmodell bei verschiedenen Startbedingungen ($E < 0$, $E = 0$ und $E > 0$)	91
5.5	Besetzungswahrscheinlichkeit der Torsionsmode auf dem oberen adiabatischen Zustand $ \psi_2^{ad}\rangle$ für das dreidimensionale Isomerisierungsmodell	93
5.6	Besetzungswahrscheinlichkeit der Torsionsmode auf dem unteren adiabatischen Zustand $ \psi_1^{ad}\rangle$ für das dreidimensionale Isomerisierungsmodell	94
5.7	Observable P_{cis} im dreidimensionalen Isomerisierungsmodell bei verschiedenen Startbedingungen ($E < 0$, $E = 0$ und $E > 0$)	96
5.8	Besetzungswahrscheinlichkeit P_2 des diabatischen Potentials V_2 im dreidimensionalen Isomerisierungsmodell bei verschiedenen Startbedingungen ($E < 0$, $E = 0$ und $E > 0$)	97

Einleitung

Seit langem gibt es ein großes Interesse daran, den zeitlichen Ablauf von chemischen Reaktionen zu untersuchen. Ein wichtiges Instrument hierfür ist die Kurzzeitspektroskopie, wobei sich die zugänglichen Zeitskalen in letzter Zeit dramatisch verändert haben: Wurden in den Anfängen noch Experimente mit Blitzlampen durchgeführt [1] und dafür 1967 der Chemie-Nobelpreis an Norrish und Porter zusammen mit Eigen für Arbeiten zu „extrem schnellen chemischen Reaktionen“ im Mikrosekunden-Bereich vergeben, so hat dieses Forschungsgebiet in jüngerer Vergangenheit parallel zum rasanten technischen Fortschritt mit immer kürzeren Laserpulsen bis hinein in den Femtosekunden-Bereich einen neuen Boom erlebt. Durch die extrem hohe Zeitauflösung ist es heutzutage möglich geworden, die Reaktionsdynamik eines Moleküls quasi in Echtzeit zu verfolgen, weil man durch die Femtosekunden-Pulse die Bewegung der Atomkerne wie mit einer schnellen Kamera beobachten kann. [2, 3] Dabei geht man in der zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektroskopie davon aus, dass der Pump-Puls das System in einen kohärenten Nichtgleichgewichts-Zustand präpariert, dessen anschließende Dynamik durch einen verzögerten Probe-Puls abgefragt wird.

Neben Anwendungen in vielen anderen Gebieten wie Atomphysik, Halbleiterforschung bis hin zur Biologie und Medizin [4–6] gilt das Hauptaugenmerk der Molekülspektroskopie. Hier wird die gesamte Bandbreite abgedeckt, was die Größe der untersuchten Systeme angeht: Begonnen bei Experimenten zur Photodissoziation kleinerer Moleküle wie *NaI* oder *ICN* in der Gasphase [7, 8] über größere (Bio-)Moleküle in Lösung [9, 10], werden auch einfache bimolekulare Reaktionen in Clustern [11, 12] oder Elektrontransfer-Prozesse in Photoreaktionszentren [13, 14] betrachtet. So gibt es z.B. Arbeiten zur ultraschnellen Photoisomerisierung des Chromophors Retinal in dem Membranprotein Rhodopsin, was den ersten Schritt beim Sehprozess von Wirbeltieren darstellt [15, 16]. Das große allgemeine Interesse an der „Femtochemie“ zeigt sich nicht zuletzt darin, dass A. Zewail 1999 für seine Arbeiten auf diesem Gebiet der Nobelpreis in Chemie verliehen wurde [3, 17].

Mit wachsender Anzahl der Experimente gibt es gleichzeitig einen steigenden Bedarf, die Vielzahl der gemessenen und in vielen Aspekten noch unverstandenen Signale auf mikroskopischer Ebene theoretisch zu beschreiben und zu erklären. Besonders interessant dabei ist, dass dies u.a. für komplexe Systeme möglich wird, weil auf den extrem kurzen Zeitskalen auch in sehr großen Molekülen nur einige

wenige Freiheitsgrade eine Rolle spielen.

Grundlage der theoretischen Modellierung ist das Bild von elektronischen Potentialflächen, die man in der Born-Oppenheimer-Näherung von entkoppelter elektronischer und nuklearer Dynamik durch quantenchemische Rechnungen erhalten kann. In Abhängigkeit von der Kernkonfiguration entsteht so eine hochdimensionale Potentiallandschaft. Die Dynamik einer chemischen Reaktion wird dabei durch ein Wellenpaket beschrieben, das sich auf diesen Potentialen bewegt - dazu berechnet man die zeitliche Entwicklung eines nichtstationären Zustands gemäß der Schrödinger-Gleichung. In der zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektroskopie kann diese Bewegung des Wellenpakets in Echtzeit gemessen werden.

Allerdings hat sich herausgestellt, dass ultraschnelle Photoprozesse häufig nicht durch separierte Born-Oppenheimer-Potentialflächen verstanden werden können. Neuere theoretische Arbeiten [18–21] haben vielmehr gezeigt, dass die Korrekturen zur Born-Oppenheimer-Näherung, die sogenannten nichtadiabatischen Kopplungen, in vielen Fällen sehr groß werden und daher nicht mehr vernachlässigt werden können. Aufgrund dieser vibronischen Kopplung entstehen neben vermiedenen Kreuzungen insbesondere sogenannte konische Durchschneidungen [22], d.h. Entartungspunkte der adiabatischen elektronischen Zustände, an denen die Potentialflächen derart verformt sind, dass sie als „photochemischer Trichter“ interne Konversion, d.h. strahlungslose Relaxation in den elektronischen Grundzustand, erzwingen. Ein geeignetes Modell zur Simulation solcher ultraschneller Elementarprozesse wie z.B. Elektron-Transfer [23] sind also vibronisch gekoppelte elektronische Potentialflächen, so dass die übliche Vorstellung von entkoppelter Bewegung der Kerne und Elektronen modifiziert werden muss.

Exakte quantenmechanische Rechnungen für solche Modelle sind jedoch einerseits unanschaulich und daher nur schwer zu interpretieren und werden andererseits mit steigender Anzahl zu berücksichtigender Schwingungsmoden bei wachsender Molekülgröße sehr schnell aufwändig bis unmöglich. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Gesamtwellenfunktion eines Systems üblicherweise als ein direktes Produkt aus den Wellenfunktionen von elektronischen Zuständen und nuklearen Zustandsvektoren dargestellt wird. Muss man für jeden der f Freiheitsgrade n Basisvektoren berücksichtigen, werden insgesamt n^f benötigt. Die Größe der Basis und damit der Rechenaufwand nimmt also mit wachsendem f exponentiell zu. Deshalb gibt es ein großes Interesse an geeigneten Näherungsverfahren.

Ein solches ist z.B. die Franck-Condon-Approximation [24], mit der man zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektren simulieren kann. Dabei vernachlässigt man die nukleare Dynamik während des kurzen Laserpulses und fasst den induzierten elektronischen Übergang als instantane Projektion auf. Dies führt zu einem einfachen physikalischen Bild, in dem der zeitabhängige Überlapp zwischen nichtstationärem Anfangszustand und Detektorzustand in der Franck-Condon-Region durch das Pump-Probe-Experiment abgefragt wird. Neben der besseren Interpretation

tation sorgt diese Näherung vor allem für eine drastische Reduzierung der benötigten Rechenzeit, was erstmals die Berechenbarkeit größerer Moleküle ermöglicht. Die Wellenpaketdynamik kann auch auf eine andere Art und Weise vereinfacht und leichter interpretierbar gemacht werden, indem anstatt der Quantenmechanik die klassische Mechanik als Näherung verwendet wird. Die Formulierung eines solchen klassischen Ansatzes ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung etabliert: Es werden einfach Trajektorien gemäß klassischer Bewegungsgleichungen auf einer Potentialfläche propagiert. Im Fall der hier interessierenden gekoppelten Potentiale taucht aber die Frage auf, wie die auf unterschiedlichen elektronischen Potentialflächen umherlaufenden Wellenpakete zu behandeln sind. Dazu gibt es in der Literatur zahlreiche Vorschläge, die man als „gemischt quanten-klassische“ Modelle bezeichnet und bei denen die leichten Elektronen quantenmechanisch und die sehr viel schwereren Kerne durch klassische Trajektorien beschrieben werden. Entlang eines solchen klassischen Pfades wird die Schrödinger-Gleichung für die Elektronen gelöst. Die Rückwirkung auf die nuklearen Freiheitsgrade kann bei diesen „classical path“-Verfahren entweder durch einen mean-field-Ansatz nach Ehrenfest [25] oder das sogenannte „Surface-Hopping“ [26, 27] erreicht werden. Einen vollkommen anderen Lösungsansatz dieses Problems bietet der Mapping-Formalismus [28], weil er die Abbildung der diskreten elektronischen Koordinaten auf kontinuierliche Variablen ermöglicht. Diese Bosonisierungstechnik stimmt im Spezialfall von zwei elektronischen Zuständen mit der Drehimpuls-Theorie von Schwinger überein [29]. Da der klassische Limes wohldefiniert ist, öffnet sich nun das weite Feld aller klassischen Analyseverfahren, die auf das dem Quantensystem „äquivalenten“ klassischen System angewandt werden können [30]. Durch die Verknüpfung von Methoden aus dem Bereich der nichtlinearen klassischen Dynamik mit nichtadiabatisch gekoppelten Molekülmodellen können dann neue Erkenntnisse gewonnen werden, indem man z.B. wie in dieser Arbeit Poincaré-Schnitte und periodische Orbits des Systems untersucht. Die Bedeutung von periodischen Orbits, also Lösungen der Bewegungsgleichungen, die nach einer gewissen Zeit wieder zu ihren Anfangskoordinaten zurückkehren, wurde bereits im ausgehenden 19. Jahrhundert erkannt [31]. Seit der berühmten Spurformel von Gutzwiller [32, 33] ist überdies bekannt, dass periodische Orbits den Übergang von klassischer Mechanik und Quantenmechanik beschreiben können, da quantenmechanische Korrelationsfunktionen in einer (semi-)klassischen Theorie durch eine Summe über die periodischen Bahnen ausgedrückt werden können. Im hier betrachteten Fall nichtadiabatisch gekoppelter Potentiale handelt es sich dabei um eine neue Art von vibronischen periodischen Orbits, die sowohl aus einem nuklearen als auch einem elektronischen Freiheitsgrad bestehen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Im ersten Kapitel wird eine kurze Einführung in die verwendeten Modelle und zu untersuchenden Phänomene gegeben. Repräsentative Beispiele für hier interessierende Systeme sind Modelle zur Beschreibung nichtadiabatischer Photoisomerisierung z.B. in Stilben oder

Rhodopsin, sowie die Modellierung interner $S_2 \rightarrow S_1$ Konversion in aromatischen Systemen wie Pyrazin. Dazu benutzt man vibronisch gekoppelte Potentialflächen, wobei die Kerndynamik durch harmonische Schwingungsmoden bzw. Torsionsmoden bei Isomerisierungs-Prozessen ausgedrückt wird. Als messbare Größen spielen zeitabhängige Observablen wie z.B. Populationswahrscheinlichkeiten für die Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren eine große Rolle.

Im zweiten Kapitel wird dann mit der Franck-Condon-Approximation eine Kurzzeitnäherung zur Berechnung von Pump-Probe-Spektren vorgestellt, mit deren Hilfe der Rechenaufwand im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren [34, 35] erheblich reduziert werden kann. Bei der theoretischen Herleitung muss unterschieden werden zwischen internen Übergängen innerhalb der vibronisch gekoppelten Niveaus einerseits, sowie externen Übergängen in einen weiteren Detektorzustand andererseits. Numerische Studien belegen in beiden Fällen eine sehr gute Qualität der Näherung bei kurzen Laserpulsdauern [36].

Das dritte Kapitel widmet sich zunächst einigen grundlegenden Fragen, die bei der Formulierung des klassischen Analogons auftreten. In diesem Zusammenhang wird der Mapping-Formalismus [28] eingeführt, der in manchen Aspekten bessere Ergebnisse als ältere Ansätze erzielt. Als erste Anwendung wird die integrierte Niveaudichte $N(E)$ diskutiert, die eine wichtige Größe für die Berechnung von Reaktionsraten in der „transition state theory“ darstellt [37, 38]. Dabei kommt auch ein besonderes Problem klassischer Rechnungen zur Sprache, nämlich inwieweit der ungehinderte Fluss der quantenmechanischen Nullpunktsenergie berücksichtigt werden muss.

Hat man ein geeignetes klassisches Modell für das interessierende Quantensystem gefunden, kann man die zugehörige klassische Dynamik mit Verfahren der nichtlinearen Dynamik analysieren, was im vierten Kapitel erstmals für ein nichtadiabatisch gekoppeltes Quantensystem geschieht [39]. Nach einer Diskussion der Poincaré-Schnitte, die einen gemischt regulär/chaotischen Phasenraum zeigen, und der vibronischen periodischen Orbits stellt sich heraus, dass für die Beschreibung der Kurzzeitdynamik bereits wenige kurze Orbits ausreichend sind, um z.B. quantenmechanische Besetzungswahrscheinlichkeiten zu reproduzieren [40]. Schließlich wird eine klassische Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren mit Hilfe periodischer Orbits vorgestellt [41].

Im letzten Kapitel soll dann aufgezeigt werden, wie die am Beispiel eines einfachen, stark idealisierten Modells vorgestellten Methoden auch auf realistischere, komplizierte Modelle erweitert werden können. Dies geschieht durch die Untersuchung der klassischen Dynamik von Isomerisierungs-Modellen. Dabei muss das Konzept der periodischen Orbits auf allgemeine Bewegungstypen ausgedehnt werden. Außerdem werden die Grenzen der klassischen Approximation diskutiert, die manche quantenmechanischen Phänomene wie Tunnelprozesse nicht berücksichtigen kann. Dies bietet die Möglichkeit, eine Unterscheidung zwischen eher klassischen und typischen Quanteneigenschaften zu treffen, was sich bei der Interpretation der Wellenpaketdynamik als hilfreich herausstellt.

Kapitel 1

Überblick über Modelle und Phänomene

1.1 Modelle

Mit wachsender Größe und Komplexität der Moleküle stellt man schnell fest, dass man bei ihrer quantenmechanischen Beschreibung an die Grenzen der exakten Berechenbarkeit stößt und daher gezwungen ist, mittels physikalischer Überlegungen das Gesamtsystem auf ein einfacheres Modell zu reduzieren, das die wesentlichen Aspekte für die entsprechende Fragestellung richtig wiedergibt. Bei der hier vorliegenden Arbeit liegt das Hauptinteresse in der Kurzzeitdynamik, bei der i.A. nur wenige Freiheitsgrade eines Moleküls angeregt sind. Daher ist es naheliegend, die theoretische Modellierung auf diese wenigen die Bewegung dominierenden Schwingungsmoden zu beschränken. Üblicherweise sind dies die Normalmoden des Moleküls; allerdings kann es sich auch genausogut um kollektive Bewegungen vieler Atome handeln, weshalb man sie allgemein als „effektive“ Koordinaten bezeichnet. Die übrigen Freiheitsgrade können dann u.U. zur Diskussion von Relaxationsprozessen als allgemeines Bad angekoppelt werden, in das Energietransfer stattfinden kann.

Bei der theoretischen Modellierung ultraschneller Photoprozesse hat sich herausgestellt, dass die experimentellen Resultate nicht mit separierten Born-Oppenheimer-Potentialflächen verstanden werden können. In dieser traditionellen Näherung wird angenommen, die Kern- und Elektronenbewegung sei aufgrund des großen Massenunterschieds entkoppelt und die elektronische Wellenfunktion hänge lediglich parametrisch von der Kernkonfiguration ab. Insbesondere sind die einzelnen Potentialenergieflächen nicht gekoppelt. Durch zahlreiche theoretische Arbeiten in jüngerer Zeit [18–21] hat sich ein weitergehender Ansatz etabliert, in dem von vibronisch gekoppelten Potentialflächen ausgegangen wird. Dies bedeutet einfach gesprochen, dass aufgrund der nun komplett berücksichtigten Wech-

selwirkung von Kernen und Elektronen bestimmte nukleare Schwingungsmoden zu einem elektronischen Übergang führen können. Besonders auffällig sind dabei die sogenannten konischen Durchschneidungen an den Entartungspunkten der adiabatischen elektronischen Potentiale, durch die ultraschnelle interne Konversion erzwungen wird. Aufgrund der charakteristischen Verformung der Potentialflächen an dieser Stelle hat sich hierfür auch der Begriff „photochemischer Trichter“ eingebürgert. Für weitere Informationen bezüglich allgemeiner Konzepte über die Born-Oppenheimer-Dynamik hinaus sei auf die Literatur [18,20,21,42] verwiesen.

Die adiabatischen Potentialenergieflächen W_n erhält man durch Diagonalisierung der Potentialmatrix - sie entsprechen also den Energieeigenwerten bei der jeweiligen Kernkonfiguration. Der Modell-Hamiltonian kann damit in der adiabatischen Darstellung als

$$H_{\text{ad}} = \sum_n |\psi_n^{\text{ad}}\rangle [T + W_n(x)] \langle \psi_n^{\text{ad}}| + \Lambda \quad (1.1)$$

geschrieben werden, mit der adiabatischen Basis $|\psi_n^{\text{ad}}\rangle$ und dem Operator T der kinetischen Energie. Der Operator Λ ist verantwortlich für die nichtadiabatischen Übergänge im Molekül, d.h. die übliche Born-Oppenheimer-Näherung entspräche $\Lambda = 0$.

Für numerische Zwecke ist es sinnvoll, in eine *diabatische* Darstellung zu wechseln, in der dieses komplizierte Λ mit seinen nichtlokalen Termen eliminiert werden kann. Dazu verwendet man eine unitäre Basis-Transformation gemäß

$$|\psi_n\rangle = \sum_k S_{nk} |\psi_k^{\text{ad}}\rangle. \quad (1.2)$$

Der Hamiltonian transformiert sich mit Hilfe der gleichen unitären Matrix S zu $H = SH_{\text{ad}}S^\dagger$, wobei die Potentialmatrix nun nichtverschwindende Außerdiagonalelemente $V_{nm}(\mathbf{x})$ enthält, die die Kopplung der elektronischen Zustände berücksichtigen.

In dieser diabatischen Basis lässt sich der Modell-Hamiltonian demnach schreiben als [18]

$$H = \sum_n |\psi_n\rangle h_n \langle \psi_n| + \sum_{n \neq m} |\psi_n\rangle V_{nm}(\mathbf{x}) \langle \psi_m| \quad (1.3)$$

mit den Diagonalelementen $h_n = T + V_n(\mathbf{x})$, die den Schwingungs-Hamiltonian im elektronischen Zustand $|\psi_n\rangle$ bezeichnen.¹ Außerdem steht $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_f)$ für alle f berücksichtigten Schwingungsmoden.

Es stellt sich nun die Frage, wie die genaue Abhängigkeit der Potentialmatrix von den Kernkoordinaten \mathbf{x} aussieht. Dabei soll die Darstellung einerseits möglich einfach sein, aber andererseits notwendigerweise alle wesentlichen Merkmale der Dynamik richtig wiedergeben. Daher entwickelt man die durch quantenchemische *ab initio*-Verfahren erhaltenen Potentialflächen in eine Taylor-Reihe um die

¹In dieser Arbeit wird als Kurznotation für die diabatische Darstellung $|\psi_n\rangle \equiv |\psi_n^{\text{di}}\rangle$ gewählt.

Gleichgewichtslage \mathbf{x}_0 herum. Für kleine Auslenkungen kann man dann in guter Näherung alle Terme nach der zweiten Ordnung vernachlässigen, d.h. man approximiert die Schwingungsmoden durch harmonische Oszillatoren. Damit erhält man

$$V_n(\mathbf{x}) = E_n + \sum_k \kappa_k^{(n)} x_k + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k x_k^2, \quad (1.4)$$

wobei ω_k für die Oszillationsfrequenz der k -ten Schwingungsmode steht und E_n die Energiedifferenz zwischen dem n -ten elektronischen Niveau und dem Grundzustand angibt. Die $\kappa_k^{(n)}$ tragen der Tatsache Rechnung, dass die Gleichgewichtslagen der Oszillatoren in den elektronisch angeregten Zuständen relativ zum Grundzustand verschoben sein können. Das führt dazu, dass bei vertikaler optischer Anregung ein Nicht-Gleichgewichtszustand erreicht wird, bei dem gleichzeitig auch Kernschwingungen angeregt werden, weshalb man die betreffenden Moden als „Condon-aktiv“ bezeichnet. Ein anderer gebräuchlicher Begriff ist „Tuning-Mode“, weil durch die veränderte Gleichgewichtsgeometrie eine Variation der Energielücke zwischen den elektronischen Zuständen in Abhängigkeit von den nuklearen Freiheitsgraden erreicht wird.

Neben der bisher diskutierten Diagonalen der Potentialmatrix ist auch eine nähere Spezifikation der Nebendiagonalelemente erforderlich, die für die vibronische Kopplung verantwortlich sind. Dabei muss zunächst durch gruppentheoretische Überlegungen geklärt werden, welche Schwingungsmoden prinzipiell zur Kopplung in Frage kommen. Damit nämlich zwei elektronische Zustände S_1 und S_2 miteinander wechselwirken können, müssen sie derselben Symmetriegruppe angehören. Die dafür erforderliche Reduktion der Symmetrie ist nur durch die Auslenkung entlang einer solchen „Kopplungsmode“ x_c möglich. Der entsprechende Kopplungsoperator ist dann $V_{12} = V_{21} = \lambda x_c$, wobei die Kopplungsstärke durch die Konstante λ angegeben wird. Der diagonale Anteil der Kopplungsmode x_c sieht analog zu (1.4) aus.

Außer diesen Schwingungen des Moleküls entlang der Normalkoordinaten x_i sind häufig photoinduzierte Isomerisierungsprozesse, d.h. Drehungen um Molekülbindungen von einer Gleichgewichtskonfiguration in eine andere, von Interesse. Für diese kollektive Bewegung, an der zahlreiche Atome beteiligt sein können, wird eine sogenannte Reaktionskoordinate ϕ eingeführt [43, 44]. Somit lassen sich die Potentialflächen durch ein periodisches Torsionspotential $V(\phi)$ beschreiben:

$$V^{(0)}(\phi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos \phi), \quad (1.5)$$

$$V^{(1)}(\phi) = E_1 - \frac{1}{2} U_1 (1 - \cos \phi). \quad (1.6)$$

Hier bezeichnet E_1 wiederum die vertikale Energielücke zwischen den beiden elektronischen Zuständen, und U_i gibt den energetischen Unterschied der beiden Gleichgewichtskonfigurationen an, die man häufig mit dem *cis*- bzw. *trans*-Zustand identifiziert. Man beachte, dass das Potential $V^{(1)}(\phi)$ invertiert ist, weshalb periodisch wiederkehrend um 180° phasenverschobene Potentialminima in

den beiden Zuständen auftreten. Um eine Kopplung dieser beiden elektronischen Niveaus zu berücksichtigen, ist allerdings eine weitere (harmonische) Schwingungsmode notwendig, da aus Symmetriegründen eine Kopplung über die Torsionsmode nicht möglich ist.

1.2 Zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektroskopie

Das Grundprinzip der zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektroskopie lässt sich folgendermaßen beschreiben: Zunächst wird das molekulare System mittels eines Laserpulses (*Pump*-Puls) in einen Nicht-Gleichgewichtszustand $|\Psi_0\rangle$ elektronisch angeregt. Die anschließende Photodynamik wird dann nach einer gewissen Delay-Zeit t_d durch einen zweiten Laserpuls (*Probe*-Puls) abgefragt. Durch Variation von Verzögerungszeit t_d und Laserfrequenz erhält man ein zeit- und frequenz-aufgelöstes Spektrum. Auf diese Art und Weise bekommt man Informationen über die zugrunde liegende Wellenpaketdynamik. Dies ist besonders interessant für nichtadiabatisch gekoppelte Potentialflächen, wie sie z.B. zur Beschreibung von Elektrontransfer-Prozessen verwendet werden. So konnte die Photodissoziation von *NaI* im Pump-Probe-Experiment quasi wie mit einer schnellen Kamera beobachtet werden [3].

Für die theoretische Modellierung solcher Pump-Probe-Spektren muss neben dem Modell-Hamiltonian auch noch die Wechselwirkung des Moleküls mit dem elektrischen Feld $\mathcal{E}(t)$ des Laserpulses im Detail beschrieben werden. Dabei geht man gewöhnlich von gaußförmigen Laserpulsen aus. Der Probe-Puls wird dann durch

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-(t-t_d)^2/(4\alpha\tau^2)} e^{-i\omega(t-t_d)} + \text{k.k.} \quad (1.7)$$

beschrieben und ist durch die Laserfrequenz ω , die Pulsdauer (FWHM) τ und die Delay-Zeit t_d charakterisiert. Die Amplitude \mathcal{E}_0 wird so gewählt, dass die Normierung $\int dt \mathcal{E}(t) = 1$ mit $1/\alpha = 16 \ln 2$ erfüllt ist.

Im Rahmen der elektronischen Dipol-Näherung gilt für den Wechselwirkungs-Operator $H_{int}(t)$

$$H_{int}(t) = -\hat{\mu}\mathcal{E}(t), \quad (1.8)$$

wobei der Übergangs-Dipol-Operator

$$\hat{\mu} = \sum_{n \neq m} |\psi_n\rangle \mu_{nm} \langle \psi_m| \quad (1.9)$$

in der diabatischen Darstellung definiert ist. Dadurch wird gewährleistet, dass die Matrixelemente μ_{nm} nur schwach von den nuklearen Koordinaten abhängen, also die Condon-Näherung gültig ist.

Benutzt man nun die zeitabhängige Störungstheorie zur Beschreibung der Feld-Materie-Wechselwirkung, so lässt sich die Wellenfunktion nach der Wechselwirkung mit dem Probe-Puls als

$$\begin{aligned} |\Psi_P(t)\rangle &= i \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathcal{E}(t') e^{-iH(t-t')} \hat{\mu} |\Psi_0(t')\rangle \\ &= i e^{-iH(t-t_d)} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathcal{E}(t') e^{-iH(t_d-t')} \hat{\mu} e^{iH(t_d-t')} |\Psi_0(t_d)\rangle \end{aligned} \quad (1.10)$$

darstellen. Im Weiteren wird es sich als geschickt erweisen, Gleichung (1.10) umzuschreiben als

$$|\Psi_P(t_d)\rangle = P |\Psi_0(t_d)\rangle \quad \text{mit} \quad (1.11)$$

$$P = i \int_{-\infty}^{\infty} dt' \mathcal{E}(t') e^{-iH(t_d-t')} \hat{\mu} e^{iH(t_d-t')}. \quad (1.12)$$

Man beachte, dass der Propagator P die Feld-Materie- Wechselwirkung störungstheoretisch beschreibt, während die (möglicherweise starke) innermolekulare Wechselwirkung exakt, also in allen Ordnungen der Kopplung V , behandelt wird. Insbesondere sei noch darauf hingewiesen, dass im Grenzfall δ -förmiger Laserpulse vom Ausdruck (1.12) nur noch der Übergangs-Dipol-Operator $\hat{\mu}$ übrig bleibt. Da dieser in der diabatischen Darstellung definiert ist, erkennt man, dass die entsprechenden *diabatischen* Populationswahrscheinlichkeiten in der Kurzzeitspektroskopie gemessen werden können und daher wichtige Observable für die theoretische Modellierung darstellen.

1.3 Zeitabhängige Observable

Zentraler Bestandteil einer theoretischen Beschreibung dieser zeitaufgelösten Pump-Probe-Experimente ist die zeitliche Entwicklung des elektronisch angeregten nichtstationären Wellenpakets, das durch den Pump-Puls präpariert wurde. Um das Verhalten dieses Wellenpakets ohne äußere Einflüsse durch das restliche elektrische Feld diskutieren zu können, geht man zunächst von einer instantanen Anregung durch Wechselwirkung mit dem Übergangs-Dipol-Operator $\hat{\mu}$ aus: $|\Psi(t=0)\rangle = \hat{\mu}|\Psi_0\rangle$. Dieser Zustand wird dann feldfrei propagiert und währenddessen werden geeignete Observablen untersucht. Dazu muss die zeitabhängige Schrödingergleichung (mit $\hbar = 1$)

$$i\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle \quad (1.13)$$

numerisch gelöst werden. Es stellt sich hierfür als geschickt heraus, die Wellenfunktion als Produkt aus elektronischen Zuständen und nuklearen Zustandsvektoren darzustellen. Dabei werden letztere für die harmonischen Schwingungsmoden in der üblichen Oszillator-Basis entwickelt, während sich die Torsionsfreiheitsgrade gut durch die Basisfunktionen des freien Rotors ausdrücken lassen [45]. Weil der Hamiltonian in dieser Darstellung eine besonders einfache Gestalt² annimmt, wird die numerische Propagation von (1.13) erleichtert.

Als zeitabhängige Observable ist die Populationswahrscheinlichkeit eines diabatischen Zustands von besonderem Interesse, da dies genau die Größe ist, die man in einem Pump-Probe-Experiment direkt misst. Deshalb führt man den Projektionsoperator $\hat{P}_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ auf den n -ten diabatischen elektronischen Zustand ein, mit dem man dann die jeweilige Besetzungswahrscheinlichkeit über

$$P_n(t) = \langle\Psi(t)|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\Psi(t)\rangle \quad (1.14)$$

berechnen kann. Ganz analog ergibt sich die entsprechende adiabatische Populationswahrscheinlichkeit zu

$$P_n^{\text{ad}}(t) = \langle\Psi(t)|\psi_n^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_n^{\text{ad}}|\Psi(t)\rangle, \quad (1.15)$$

mit dem Projektor $\hat{P}_n^{\text{ad}} = |\psi_n^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_n^{\text{ad}}|$ auf den n -ten adiabatischen Zustand, den man aus den diabatischen Zuständen durch die Transformationsmatrix S erhält [siehe Gl.(1.2)].

Für die Modellierung der Photoisomerisierung untersucht man eine weitere Observable, nämlich die Wahrscheinlichkeit, mit der sich das System in der *cis*- oder *trans*-Konfiguration befindet. Hierzu definiert man die Projektionsoperatoren

$$\hat{P}_{\text{trans}} = \Theta(|\phi| - \pi/2), \quad -\frac{\pi}{2} \leq \phi \leq \frac{3\pi}{2} \quad (1.16)$$

$$\hat{P}_{\text{cis}} = 1 - \hat{P}_{\text{trans}}, \quad (1.17)$$

²Er ist tridiagonal innerhalb der Schwingungsmoden, weil die Operatoren \hat{x} und \hat{p} durch a und a^\dagger ausgedrückt werden können.

wobei Θ für die heavysidesche Stufenfunktion steht und der Winkel $\phi = 0$ dem *cis*-Isomer sowie $\phi = \pi$ dem *trans*-Isomer zugeordnet wird. Die entsprechende Observable erhält man wiederum als Erwartungswert bezüglich der Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die hier vorgestellten Projektionsoperatoren in unterschiedlichen Räumen operieren und daher miteinander vertauschen, weshalb man durch Kombination von \hat{P}_n und $\hat{P}_{cis,trans}$ eine noch bessere Auflösung und damit mehr Information über die Wellenpaketdynamik bekommen kann.

Eine weitere Observable von Interesse ist schließlich die Autokorrelationsfunktion, die quantenmechanisch durch

$$C(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle \quad \text{bzw.} \quad C(t) = \text{Tr}[\rho(t)\rho(0)] \quad (1.18)$$

gegeben ist. Diese Größe ist deshalb so wichtig, weil man das Absorptionsspektrum direkt durch Fourier-Transformation von $C(t)$ erhalten kann.

Kapitel 2

Franck-Condon-Approximation für zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektren

In diesem Kapitel wird mit der Franck-Condon-Approximation (FCA) eine Kurzzeitnäherung vorgestellt, durch die der Rechenaufwand für die Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren erheblich reduziert und damit die theoretische Beschreibung auch größerer Systeme ermöglicht wird. Dazu nimmt man an, dass die nukleare Bewegung während des Laserpulses vernachlässigt werden kann, was auf $e^{-ih_2t}e^{ih_1t} \approx e^{-i(h_2-h_1)t}$ führt und ein einfaches, physikalisch intuitives Bild von elektronischen Übergängen zur Folge hat: Für das Spektrum ist die Resonanzbedingung $\omega = V_2 - V_1$ entscheidend, wobei $V_2 - V_1$ gerade die Energiedifferenz der elektronischen Zustände in der Franck-Condon-Region ist [19, 24, 46, 47]. Da diese Kurzzeitnäherung im klassischen Limes exakt wird, bezeichnet man diesen Ansatz auch als semiklassische Franck-Condon-Approximation [24].

Die FCA ist bereits seit längerem etabliert [46, 48–54], wird aber im Rahmen dieser Arbeit erstmals auf nichtadiabatisch gekoppelte Potentialflächen angewendet [36]. Dazu soll im Weiteren der einfachste Fall diskutiert werden, in dem lediglich zwei elektronische Zustände vibronisch gekoppelt sind. Dann lässt sich der allgemeine diabatische Hamiltonian (1.3) in die kompakte Form

$$H = h\mathbb{I} + \Delta\sigma_z + V\sigma_x \quad (2.1)$$

bringen, wobei die Definitionen $h = T + \frac{1}{2}(V_1 + V_2)$, $\Delta = \frac{1}{2}(V_2 - V_1)$ und $V = V_{12} = V_{21}$ verwendet werden. Um die Schreibweise zu vereinfachen, werden außerdem noch die Pauli-Matrizen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ und die Einheitsmatrix \mathbb{I} eingeführt. Für diesen hier interessierenden Fall eines Zwei-Zustand-Problems lassen sich sowohl die adiabatischen Potentiale $W_n(x)$ als auch die dafür notwendige unitäre Transformations-Matrix $S = S_{nm}$ explizit angeben.

Mit der Abkürzung $W = \sqrt{\Delta^2 + V^2}$ erhält man [18]

$$W_{1/2} = \frac{1}{2}(V_1 + V_2) \mp W, \quad (2.2)$$

$$S_{11} = S_{22} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta}{W} \right)}, \quad (2.3)$$

$$S_{12} = -S_{21} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta}{W} \right)}. \quad (2.4)$$

Bei der Modellierung des elektrischen Laserfelds wird zunächst von einem δ -förmigen Pump-Puls ausgegangen, der das molekulare System zum Zeitpunkt $t = 0$ anregt und zum nichtstationären Zustand $|\Psi_0(t)\rangle$ führt, dessen Wechselwirkung mit dem Probe-Puls dann untersucht werden soll. Die Verallgemeinerung der Theorie für Pump-Pulse endlicher Dauer wird in Kap.2.2.3 diskutiert. Eine weitere plausible Annahme ist, dass sich die beiden Pulse nicht überlappen, d.h. die Reihenfolge von Pump- und Probe-Puls festliegt.

2.1 Theorie

Bei der theoretischen Beschreibung von Pump-Probe-Spektren in vibronisch gekoppelten Systemen müssen zwei prinzipiell verschiedene Fälle, wie sie in Abb. 2.1 dargestellt sind, getrennt behandelt werden. Entweder werden durch den Probe-Puls elektronische Übergänge innerhalb der beiden gekoppelten Zustände [Fall (a)] oder aber von den gekoppelten Potentialen hin zu einem weiteren „Detektor-Zustand“ [Fall (b)] induziert. Letzteres schließt auch die Ionisationsspektroskopie ein, da das Kontinuum formal als ein höherliegender externer Zustand angesehen werden kann.

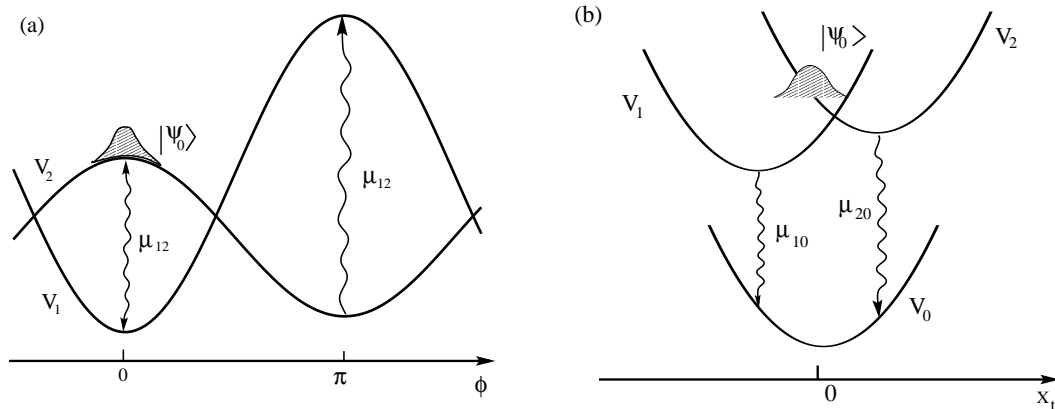


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung diabatischer Potentialkurven V_n für verschiedene Modellsysteme mit vibronischer Kopplung. Zur Zeit $t = 0$ wird das System durch einen impulsiven Pump-Puls in den nichtstationären Zustand $|\Psi_0\rangle$ angeregt, dessen zeitliche Entwicklung durch einen zeitverzögerten Probe-Puls abgefragt wird, der sowohl interne als auch externe elektronische Übergänge induzieren kann. (a) Interner Fall, d.h. das Laserfeld induziert Übergänge zwischen den beiden gekoppelten elektronischen Zuständen. Gezeigt sind hier Torsionspotentiale zur Beschreibung von *cis-trans*-Photoisomerisationsprozessen [55]. (b) Externer Fall, d.h. das Laserfeld induziert Übergänge von den gekoppelten Zuständen zu einem weiteren „Detektor-Zustand“ mit dem Potential V_0 . Dargestellt sind hier die Potentialkurven entlang einer total-symmetrischen Schwingungsmodus zur Beschreibung der $S_2 \rightarrow S_1$ internen Konversion in Pyrazin [56].

2.1.1 Interne Übergänge

Zunächst wird das diabatische Zwei-Zustand-System (2.1) für den Fall interner Übergänge betrachtet, d.h. das äußere Laserfeld induziert Übergänge zwischen den beiden vibronisch gekoppelten Potentialen V_1 und V_2 wie in Abb. 2.1(a) angedeutet. Dann läßt sich der Übergangs-Dipol-Operator in der entsprechenden diabatischen Basis $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ schreiben als

$$\hat{\mu} = \mu \sigma_x = \mu |\psi_1\rangle\langle\psi_2| + \text{h.k.} \quad (2.5)$$

mit $\mu = \mu_{12} = \mu_{21}$. Nun soll der Propagator (1.12) im Rahmen der semiklassischen Franck-Condon-Approximation berechnet werden. Dieser Ansatz beinhaltet die Kurzzeitnäherung $e^{-ih_2t}e^{ih_1t} \approx e^{-i(h_2-h_1)t}$, die auf den vorliegenden Fall nichtadiabatisch gekoppelter elektronischer Zustände durch folgende Annahmen erweitert werden kann:

$$[h_n, h_m] = 0, \quad (2.6)$$

$$[h_n, V_{nm}] = 0. \quad (2.7)$$

Zusätzlich zu (2.6) geht man also noch davon aus, dass die Schwingungs-Hamiltonian h_n mit den vibronischen Kopplungs-Operatoren V_{nm} vertauschen. Da diese Kommutatoren i.A. von den nuklearen Impulsen abhängen, bedeutet diese Näherung eine Vernachlässigung der Bewegung des Wellenpakets entlang der Schwingungskordinaten während des Probe-Pulses. Daher ist es verständlich, dass diese Näherung nur für ausreichend kurze Pulsdauern geeignet sein wird.

Um die Approximationen (2.6) auf den Dipol-Operator $\hat{\mu}(t) = e^{-iHt} \hat{\mu} e^{iHt}$ im Heisenberg-Bild anzuwenden, der in Gleichung (1.12) auftaucht, benutzt man die bekannte Operator-Entwicklung

$$e^{-\alpha\hat{A}} \hat{B} e^{\alpha\hat{A}} = \hat{B} - \alpha[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{\alpha^2}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] - \frac{\alpha^3}{3!}[\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] + \dots \quad (2.8)$$

Die explizite Berechnung der ersten Summanden liefert

$$[H, \hat{\mu}] = -2i\mu\Delta\sigma_y, \quad (2.9)$$

$$[H, [H, \hat{\mu}]] = 4\mu\Delta(\Delta\sigma_x + V\sigma_z), \quad (2.10)$$

$$[H, [H, [H, \hat{\mu}]]] = -8i\mu W^2\Delta\sigma_y \quad (2.11)$$

$$= 4W^2[H, \hat{\mu}], \quad (2.12)$$

wobei der lineare Term exakt ist und die Terme höherer Ordnung eine Näherung gemäß (2.6) darstellen. Die unendliche Summe auf der rechten Seite von (2.8) läßt sich damit in geschlossener Form schreiben als

$$\hat{\mu}(t) = \mu \left\{ \sigma_x - \frac{\Delta}{W} \sin(2Wt) \sigma_y + \frac{\Delta}{W} [\cos(2Wt) - 1] \left[\frac{\Delta}{W} \sigma_x + \frac{V}{W} \sigma_z \right] \right\}. \quad (2.13)$$

Man beachte, dass sich dies im Fall fehlender vibronischer Kopplung ($V = 0$) zum bekannten Resultat

$$\begin{aligned}\hat{\mu}(t) &= \mu \{ \cos(2\Delta t) \sigma_x - \sin(2\Delta t) \sigma_y \} \\ &= \mu e^{-i2\Delta t} |\psi_2\rangle \langle \psi_1| + \text{h.k.}\end{aligned}\quad (2.14)$$

vereinfacht. Das gleiche Ergebnis kann man auch durch direktes Exponentieren von iHt erhalten. Mit den Näherungen (2.6) ergibt sich

$$e^{\pm iHt} = e^{\pm i(h_1+h_2)t/2} \left\{ \cos(Wt) \mathbf{1} \mp i \sin(Wt) \left(\frac{\Delta}{W} \sigma_z - \frac{V}{W} \sigma_x \right) \right\}, \quad (2.15)$$

was den exakten Propagator eines gekoppelten Zwei-Niveau-Systems (d.h. für $h_n = \text{const.}$) darstellt. Für nichtadiabatisch gekoppelte Systeme [also für $h_n = h_n(x, p)$] stellt (2.15) einen Kurzzeit-Propagator dar, der in erster Ordnung exakt ist.

Nun kann die Zeit-Integration in Gl. (1.12) leicht ausgeführt werden. Betrachtet man den $e^{i\omega t}$ - und den $e^{-i\omega t}$ -Anteil getrennt, erhält man

$$\begin{aligned}P_{\pm} &= \frac{1}{4} \mu e^{-\alpha\tau^2(\omega-2W)^2} \frac{\Delta}{W} \left\{ \frac{V}{W} \sigma_z + \frac{\Delta}{W} \sigma_x \mp i\sigma_y \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \mu e^{-\alpha\tau^2\omega^2} \frac{V}{W} \left\{ \frac{V}{W} \sigma_x - \frac{\Delta}{W} \sigma_z \right\}.\end{aligned}\quad (2.16)$$

Dabei beschreiben die Operatoren $P_+ \equiv A$ und $P_- \equiv E$ die Absorption bzw. Emission eines Photons im Rahmen der Rotating-Wave-Approximation (RWA). Da beide Prozesse im hier diskutierten Fall von internen Übergängen auftreten können, ergibt sich das gemessene spektroskopische Signal als Differenz von Emission und Absorption:¹

$$I(t) = \langle \Psi_0(t) | (E^\dagger E - A^\dagger A) | \Psi_0(t) \rangle \quad (2.17)$$

mit

$$\begin{aligned}E^\dagger E - A^\dagger A &= -\frac{1}{4} \mu^2 e^{-2\alpha\tau^2(\omega-2W)^2} \frac{\Delta^2}{W^2} \left\{ \frac{\Delta}{W} \sigma_z - \frac{V}{W} \sigma_x \right\} \\ &\quad - \frac{1}{2} \mu^2 e^{-\alpha\tau^2[(\omega-2W)^2+\omega^2]} \frac{V\Delta}{W^2} \left\{ \frac{V}{W} \sigma_z + \frac{\Delta}{W} \sigma_x \right\}.\end{aligned}\quad (2.18)$$

Der erste Term enthält die Resonanzbedingung $\omega = 2W = W_2 - W_1$, während der zweite aufgrund von $e^{-\alpha\tau^2\omega^2}$ nicht resonant werden kann. Im Grenzfall eines δ -förmigen Probe-Pulses ($\tau = 0$) verschwinden die gaußschen Vorfaktoren und beide Terme können einen Beitrag liefern. Es sei außerdem bemerkt, dass sich (2.18) bei

¹Die gemischten Terme $E^\dagger A$ und $A^\dagger E$ werden weggelassen, da sie in Standard-Pump-Probe-Experimenten, in denen über die Phase des elektrischen Felds gemittelt wird, keine Rolle spielen.

fehlender Kopplung ($V = 0$) zu dem bekannten Ergebnis $-\frac{1}{4}\mu^2 e^{-2\alpha\tau^2(\omega-2\Delta)^2} \sigma_z$ vereinfacht [48–54].

Zur besseren Interpretation bietet sich ein Wechsel von der diabatischen zur adiabatischen Darstellung mittels $P_{\text{ad}} = S^\dagger P S$ an. Dies führt zu folgenden Ausdrücken für die adiabatischen Absorptions- bzw. Emissions-Operatoren:

$$A_{\text{ad}} = -\frac{\mu}{2} \left\{ \frac{\Delta}{W} e^{-\alpha\tau^2(\omega-2W)^2} |\psi_2^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_1^{\text{ad}}| + \frac{V}{W} e^{-\alpha\tau^2\omega^2} (|\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_1^{\text{ad}}| - |\psi_2^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}|) \right\}, \quad (2.19)$$

$$E_{\text{ad}} = -\frac{\mu}{2} \left\{ \frac{\Delta}{W} e^{-\alpha\tau^2(\omega-2W)^2} |\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}| + \frac{V}{W} e^{-\alpha\tau^2\omega^2} (|\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_1^{\text{ad}}| - |\psi_2^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}|) \right\}. \quad (2.20)$$

Wie in der diabatischen Basis gibt es auch hier in der adiabatischen Darstellung zwei verschiedene Beiträge. Der erste Term beschreibt den Laser-induzierten Populationstransfer zwischen den beiden adiabatischen Zuständen, d.h. Absorption in (2.19) und Emission in (2.20). Man sieht, dass diese Übergänge resonant sind, wenn die Laserfrequenz ω dem energetischen Abstand der adiabatischen Potentialflächen $2W = W_2(x) - W_1(x)$ entspricht. Dabei entsteht noch eine weitere Koordinatenabhängigkeit durch den Vorfaktor Δ/W , der ein Maß für das Verhältnis von diabatischem und adiabatischem Energieabstand ist. Der zweite Term verursacht eine Laser-induzierte Niveau-Verschiebung der adiabatischen Zustände, die proportional zu $\mu V/W$ ist, weshalb er in Abwesenheit der vibronischen Kopplung verschwindet. Da er aber niemals resonant wird, kann man ihn in allen interessierenden Fällen vernachlässigen.

Betrachtet man also nur die resonanten Terme, erhält man schließlich für das spektroskopische Signal in der adiabatischen Darstellung das einfache Resultat

$$E_{\text{ad}}^\dagger E_{\text{ad}} - A_{\text{ad}}^\dagger A_{\text{ad}} = \frac{1}{4}\mu^2 \frac{\Delta^2}{W^2} e^{-2\alpha\tau^2(\omega-2W)^2} (|\psi_2^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}| - |\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_1^{\text{ad}}|), \quad (2.21)$$

d.h. der Laser induziert Übergänge zwischen den *adiabatischen* Zuständen [57]. Zum Schluß sollen noch ein paar Worte zur Interpretation der ständig auftauchenden Vorfaktoren Δ/W und V/W gesagt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass sie direkt mit dem diabatisch/adiabatischen Mischungswinkel φ aus der Transformations-Matrix S in (1.2) bzw. (2.3) und (2.4) über $\Delta/W = \cos 2\varphi$ und $V/W = \sin 2\varphi$ verknüpft sind [18]. Deshalb nehmen beide Ausdrücke Werte zwischen -1 und 1 an und genügen der Bedingung $(\Delta/W)^2 + (V/W)^2 = 1$. Außerdem ist es interessant, dass der Übergangs-Dipol-Operator in der *adiabatischen* Darstellung $\hat{\mu}_{\text{ad}} = S^\dagger \hat{\mu} S$ durch

$$\hat{\mu}_{\text{ad}} = \mu \frac{\Delta}{W} (|\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}| + |\psi_2^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_1^{\text{ad}}|) - \mu \frac{V}{W} (|\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_1^{\text{ad}}| - |\psi_2^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}|) \quad (2.22)$$

gegeben ist, und daher deutlich die Struktur der Gleichungen (2.19) und (2.20) widerspiegelt.

2.1.2 Externe Übergänge

In diesem Abschnitt werden nun externe Übergänge von den gekoppelten Zuständen $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ zu einem (oder mehreren) „Detektor-Zuständen“ $|\psi_d\rangle$ betrachtet [siehe Abb. 2.1(b)]. Dabei sollen interne Strahlungs-Übergänge $|\psi_1\rangle \leftrightarrow |\psi_2\rangle$ zwischen den beiden gekoppelten Niveaus Dipol-verboden sein. Dann läßt sich der Hamiltonian und Übergangs-Dipol-Operator schreiben als

$$H = \sum_{n=1,2,d} |\psi_n\rangle h_n \langle \psi_n| + \{|\psi_1\rangle V \langle \psi_2| + \text{h.k.}\}, \quad (2.23)$$

$$\hat{\mu} = \sum_{n=1,2} |\psi_d\rangle \mu_{dn} \langle \psi_n| + \text{h.k.} \quad (2.24)$$

Die weiteren Untersuchungen werden für den Spezialfall $\mu_{d1} = 0$ durchgeführt, so dass lediglich elektronische Übergänge zwischen $|\psi_2\rangle \leftrightarrow |\psi_d\rangle$ erlaubt sind. Der allgemeine Fall wird im Anhang A.2 diskutiert.

Die blockartige Struktur des Hamiltonian (2.23) ermöglicht das direkte Exponenzieren von iHt im Rahmen der semiklassischen Franck-Condon-Approximation (2.6). Die Erweiterung von Gleichung (2.15) für ein Drei-Zustand-Modell lautet dann

$$e^{\pm iHt} = e^{\pm i t h_d} |\psi_d\rangle \langle \psi_d| + e^{\pm i(h_1+h_2)t/2} \times \left\{ \cos(Wt) \mathbb{I} \mp i \sin(Wt) \left(\frac{\Delta}{W} \sigma_z - \frac{V}{W} \sigma_x \right) \right\}, \quad (2.25)$$

wobei wiederum Pauli-Matrizen verwendet werden, um den Unterraum der beiden gekoppelten Zustände in der diabatischen Basis zu beschreiben. Mit Hilfe dieses Resultats kann nun der entsprechende Übergangs-Dipol-Operator im Heisenberg-Bild berechnet werden:

$$\hat{\mu}(t) = e^{-itH} \hat{\mu} e^{itH} = \sum_{n=1,2} |\psi_d\rangle M_{dn}(t) \langle \psi_n| + \text{h.k.} \quad (2.26)$$

mit

$$M_{d1}(t) = \mu e^{i\delta t} i \frac{V}{W} \sin(Wt), \quad (2.27)$$

$$M_{d2}(t) = \mu e^{i\delta t} \left\{ \cos(Wt) + i \frac{\Delta}{W} \sin(Wt) \right\} \quad (2.28)$$

und $\delta := \frac{1}{2}(V_1 + V_2) - V_d$.

Nimmt man weiterhin an, dass der „Detektor-Zustand“ $|\psi_d\rangle$ energetisch tiefer liegt als die beiden gekoppelten Zustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$, also Laser-induzierte

Emission von den Niveaus $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ nach $|\psi_d\rangle$ auftritt, so kann man in direkter Analogie zur Herleitung im letzten Abschnitt den entsprechenden Projektor P für die Emission berechnen:

$$\begin{aligned}
P^\dagger P = \frac{1}{16}\mu^2 \left\{ e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_2-V_d)]^2} \left(1 + \frac{\Delta}{W}\right) \left(\mathbf{1} - \frac{\Delta}{W}\sigma_z + \frac{V}{W}\sigma_x\right) \right. \\
+ e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_1-V_d)]^2} \left(1 - \frac{\Delta}{W}\right) \left(\mathbf{1} + \frac{\Delta}{W}\sigma_z - \frac{V}{W}\sigma_x\right) \\
\left. - e^{-\alpha\tau^2([\omega-(W_2-V_d)]^2 + [\omega-(W_1-V_d)]^2)} 2 \frac{V}{W} \left(\frac{V}{W}\sigma_z + \frac{\Delta}{W}\sigma_x\right) \right\}. \quad (2.29)
\end{aligned}$$

Liegt der „Detektor-Zustand“ $|\psi_d\rangle$ dagegen höher als die beiden anderen Niveaus, erhält man den entsprechenden Ausdruck für die Absorption in den angeregten Zustand durch Vertauschen der Resonanzterme $(W_n - V_d)$ zu $(V_d - W_n)$. Im Grenzfall eines δ -förmigen Probe-Pulses ($\tau = 0$) verschwinden die gaußschen Resonanzfaktoren und es ergibt sich das einfache Ergebnis

$$P^\dagger P = \frac{1}{4}\mu^2 |\psi_2\rangle\langle\psi_2|. \quad (2.30)$$

Im δ -Limes wird also gerade die *diabatische* Populationswahrscheinlichkeit $\langle\Psi(t)|\psi_2\rangle\langle\psi_2|\Psi(t)\rangle$ des „bright state“ gemessen [21, 57, 58].

Für den allgemeinen Fall mit endlicher Probe-Puls-Dauer wird die Interpretation der Formel (2.29) wiederum einfacher, wenn man in die adiabatische Darstellung wechselt. Hier lautet der zeitabhängige Übergangs-Dipol-Operator

$$\hat{\mu}_{\text{ad}}(t) = S^\dagger \hat{\mu} S = \sum_{n=1,2} |\psi_d^{\text{ad}}\rangle M_{dn}^{\text{ad}}(t) \langle\psi_n^{\text{ad}}| + \text{h.k.} \quad (2.31)$$

mit

$$M_{d1}^{\text{ad}}(t) = -\mu \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta}{W}\right)} e^{i(W_1-V_d)t}, \quad (2.32)$$

$$M_{d2}^{\text{ad}}(t) = \mu \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta}{W}\right)} e^{i(W_2-V_d)t}, \quad (2.33)$$

und es ergibt sich

$$\begin{aligned}
P_{\text{ad}}^\dagger P_{\text{ad}} = \frac{1}{8}\mu^2 \left\{ e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_2-V_d)]^2} \left(1 + \frac{\Delta}{W}\right) |\psi_2^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}| \right. \\
+ e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_1-V_d)]^2} \left(1 - \frac{\Delta}{W}\right) |\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_1^{\text{ad}}| \\
\left. - e^{-\alpha\tau^2([\omega-(W_2-V_d)]^2 + [\omega-(W_1-V_d)]^2)} \frac{V}{W} (|\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}| + \text{h.k.}) \right\}. \quad (2.34)
\end{aligned}$$

Die ersten beiden Summanden beschreiben die Laser-induzierte Emission der Zustände $|\psi_1\rangle$ bzw. $|\psi_2\rangle$ nach $|\psi_d\rangle$. Diese Übergänge werden jeweils resonant, wenn die Laserfrequenz ω mit der entsprechenden Energiedifferenz $W_n - V_d$ übereinstimmt. Da der letzte Summand gleichzeitig beide Resonanzbedingungen enthält, ist sein Beitrag i.A. zu vernachlässigen. Man beachte, dass für den Fall ohne Kopplung ($V = 0$) nur der erste Summand übrig bleibt, da $\mu_{01} = 0$ angenommen wurde. erinnert man sich daran, dass die Vorfaktoren $(1 \pm \frac{\Delta}{W})$ in den Transformationsmatrix-Elementen S_{nm} auftauchen, die in (2.3) definiert worden sind, kann man das Ergebnis (2.34) umschreiben als

$$P_{\text{ad}}^\dagger P_{\text{ad}} = \frac{1}{4} \mu^2 \sum_{n,m=1,2} e^{-\alpha\tau^2[\omega-(W_n-V_d)]^2} e^{-\alpha\tau^2[\omega-(W_m-V_d)]^2} S_{2n} |\psi_n^{\text{ad}}\rangle \langle \psi_m^{\text{ad}}| S_{2m}. \quad (2.35)$$

Vernachlässigt man noch die nichtresonanten Terme, vereinfacht sich das Resultat letztlich zu

$$P_{\text{ad}}^\dagger P_{\text{ad}} = \frac{1}{4} \mu^2 \sum_{n=1,2} e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_n-V_d)]^2} S_{2n}^2 |\psi_n^{\text{ad}}\rangle \langle \psi_n^{\text{ad}}|. \quad (2.36)$$

Ionisation

Zum Schluss sei noch der Fall der Ionisation angesprochen, für den die Berechnungen mit Hilfe des hier vorgestellten Verfahrens besonders vorteilhaft werden. Dazu muss der Modell-Hamiltonian \tilde{H} erweitert werden, denn er muss nicht nur die diskreten elektronischen Niveaus wie H in (1.3), sondern zusätzlich noch das Ionisations-Kontinuum enthalten:

$$\tilde{H} = H + \sum_n \int_0^\infty dE_k |\psi_n^{(k)}\rangle (\tilde{h}_n + E_k) \langle \psi_n^{(k)}|, \quad (2.37)$$

wobei $\tilde{h}_n = T + \tilde{V}_n(\mathbf{x})$ den Schwingungs-Hamiltonian des ionischen Zustands $|\psi_n^{(k)}\rangle$ darstellt und der Index k zur entsprechenden Energie E_k der Elektronen im Kontinuum gehört. Der Übergangs-Dipol-Operator lautet dann

$$\hat{\mu} = \sum_{n,m} \int_0^\infty dE_k |\psi_n^{(k)}\rangle \mu_{nm}(E_k) \langle \psi_m| + \text{h.k.} \quad (2.38)$$

Bei der zeitaufgelösten Ionisations-Spektroskopie erhält man ein Energie-Spektrum der Photoelektronen, das durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kontinuums-Zustände beschrieben werden kann [48, 59]

$$I_{\text{Ion}}(E_k, t_d) = \sum_n \langle \Psi_P(t_d) | \psi_n^{(k)} \rangle \langle \psi_n^{(k)} | \Psi_P(t_d) \rangle. \quad (2.39)$$

Für die totale Ionenausbeute integriert man über alle Energien E_k

$$I_{\text{Ion}}(t_d) = \int_0^\infty dE_k I_{\text{Ion}}(E_k, t_d). \quad (2.40)$$

Nachdem die Ionisation also formal einer (externen) Absorption in einen ionischen Zustand im Kontinuum entspricht [vgl. Gl. (2.38)], kann der soeben entwickelte Formalismus direkt angewendet werden, um ein zeitaufgelöstes Photoelektronenspektrum zu berechnen. Dabei muss das Kontinuum nicht diskretisiert werden, sondern taucht lediglich in den gaußschen Resonanzfaktoren auf, die nun

$$\exp \left\{ -2\alpha\tau^2 [\omega - (E_k + \tilde{V}_I - W_n)]^2 \right\} \quad (2.41)$$

lauten. Damit die Resonanzbedingung erfüllt ist, muß also ein Photon der Frequenz ω sowohl die Energiedifferenz zwischen adiabatischem Zustand $|\psi_n^{\text{ad}}\rangle$ und ionischem Zustand $|\psi_I^{(k)}\rangle$ sowie die Elektronenenergie E_k aufbringen. Um die totale Ionenausbeute (2.40) direkt zu berechnen, wird über E_k integriert und (2.41) ersetzt durch

$$\sqrt{\frac{\pi}{8\alpha}} \frac{1}{\tau} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\omega - [\tilde{V}_I - W_n]}{\sqrt{2\alpha} \tau} \right) \right], \quad (2.42)$$

wobei $\operatorname{erf}(x) = 2\pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ für die Error-Funktion steht.

Da prinzipiell jeder neutrale elektronische Zustand ionisiert werden kann, müssen Strahlungsübergänge von beiden gekoppelten Niveaus $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ berücksichtigt werden. Für das hier betrachtete Zwei-Zustand-System sind die beiden einfachsten Auswahlregeln, dass (i) beide Zustände in *ein* Kontinuum ionisiert werden oder dass (ii) jeder Zustand in ein anderes Kontinuum übergeht. Fall (i) wird im Anhang diskutiert [vgl. Gl. (A.8)]. Nimmt man dagegen an, dass die Übergänge $|\psi_1\rangle \rightarrow |\psi_1^{(k)}\rangle$ und $|\psi_2\rangle \rightarrow |\psi_2^{(k)}\rangle$ Dipol-erlaubt sind und vernachlässigt die nichtresonanten Terme, ergibt sich der zweite Fall als direkte Erweiterung von (2.36)

$$P_{\text{ad}}^\dagger P_{\text{ad}} = \frac{1}{4} \sum_{n,m=1,2} \mu_{nn}^2 e^{-2\alpha\tau^2 [\omega - (E_k + \tilde{V}_n - W_m)]^2} S_{nm}^2 |\psi_m^{\text{ad}}\rangle \langle \psi_m^{\text{ad}}|. \quad (2.43)$$

Im Vergleich zu Gl. (A.8), die im Fall (i) gilt, fehlen hier in (2.43) die Interferenz-Terme.

2.2 Numerische Resultate

2.2.1 Nichtadiabatische Photoisomerisierung

Ein typisches Beispiel für ein System, das *innere* Übergänge aufweist, ist ein Zwei-Zustand-Modell mit drei Moden zur Beschreibung nichtadiabatischer *cis-trans* Photoisomerisierung [vgl. Abb. 2.1(a)]. Das hier untersuchte Modell besteht aus einer Reaktionskoordinate, entlang derer die Isomerisierung des Moleküls stattfindet (die sogenannte „Torsionsmode“ ϕ), einer Schwingungsmode, die elektronischen Grundzustand und angeregten Zustand koppelt (die sogenannte „Kopplungsmode“ x_c), sowie einer total-symmetrischen Schwingungsmode (die sogenannte „Tuning-Mode“ x_t), welche den Energieabstand der beiden Niveaus moduliert. In der diabatischen Darstellung besteht der Modell-Hamiltonian (1.3) in der Diagonalen aus den Potentialmatrix-Elementen

$$V_n(\phi, x_t, x_c) = \sum_{j=t,c} \frac{1}{2} \omega_j x_j^2 + \kappa^{(n)} x_t + V^{(n)}(\phi), \quad (2.44)$$

wobei ω_j die Frequenz der j -ten Schwingungsmode und $\kappa^{(n)}$ der Gradient der Potentialfläche im angeregten Zustand entlang der „Tuning-Mode“ ist. In der Nebendiagonalen von H steht die Kopplung $V_{12} = V_{21} = \lambda x_c$. Die chemischen Aspekte des Modells werden durch die Potentiale entlang der Torsionsmode beschrieben:

$$V^{(n)}(\phi) = E_n \pm \frac{1}{2} U_n (1 - \cos \phi). \quad (2.45)$$

Man beachte, dass das Potential $V^{(2)}(\phi)$ invertiert ist, d.h. der obere diabatische Zustand für $\phi = 0$ (*cis*-Konfiguration) wird der untere für $\phi = \pi$ (*trans*-Konfiguration). Die entsprechenden Potentialflächen in der adiabatischen Darstellung weisen eine konische Durchschneidung auf, welche als Auslöser für Isomerisierungs-Dynamik und interne Konversion auf Femtosekunden-Zeitskalen gilt [21, 44]. Außerdem haben zahlreiche Simulationen von zeit- und frequenz aufgelösten Experimenten gezeigt, dass die Beobachtung dieser elementaren photochemischen Reaktion für dieses Modell quasi in Echtzeit möglich ist [43, 55]. Für weitere Details bezüglich dieses Modells und seiner Relaxationsdynamik sei auf die Literatur [21, 44, 55] verwiesen.

Um die ultraschnelle Photoisomerisierung in diesem Modell zu veranschaulichen, wird in Abb. 2.2(a) das Spektrum von interner Absorption und Emission in Abhängigkeit von Delay-Zeit und Laserfrequenz gezeigt. In der Simulation wurde ein δ -förmiger Pump-Puls und ein gaußförmiger Probe-Puls der Länge $\tau = 10$ fs angenommen. Der ultraschnelle Anfangszerfall des Signals zeigt die rasche Delokalisierung des Wellenpakets auf der angeregten elektronischen Potentialfläche. Nach ungefähr 100 fs wird die konische Durchschneidung erreicht, was sich

in der Aufspaltung des Pump-Probe-Spektrums in zwei Komponenten äußert, die jeweils dem Energieabstand der elektronischen Zustände in der *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration entsprechen. Die erste Komponente beschreibt die stimulierte Emission der Reaktanten während die zweite der Absorption der Photoprodukte zuzuordnen ist. Eine genauere Untersuchung des Pump-Probe-Signals zeigt, dass sowohl Absorptions- als auch Emissions-Spektrum quasiperiodische Rekurrenzen aufweisen, die eine kohärente Wellenpaketdynamik im Grundzustand und angeregten Zustand widerspiegeln.

Wie in Abb. 2.2 ersichtlich, werden alle diese Eigenschaften des exakt berechneten Spektrums (a) durch die Franck-Condon-Approximation (b) sehr gut wiedergegeben.

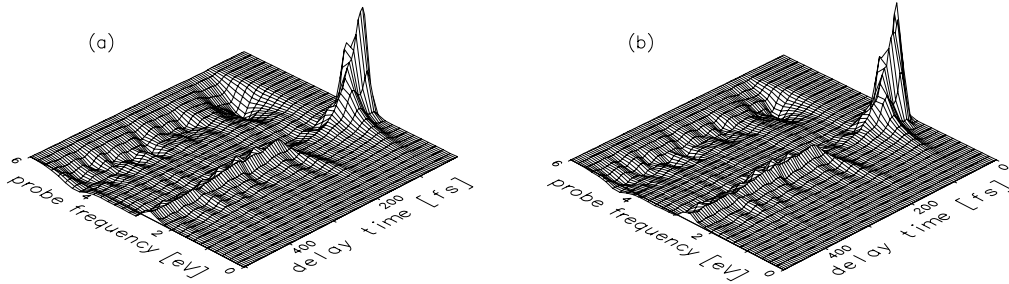


Abbildung 2.2: Zeit- und frequenz aufgelöstes Pump-Probe-Spektrum eines dreidimensionalen Zwei-Zustand-Modells für nichtadiabatische Photoisomerisierung. Das Spektrum wurde (a) exakt und (b) im Rahmen der semiklassischen Franck-Condon-Approximation berechnet. Dabei wurden impulsive Anregung (δ -förmiger Pump-Puls) und gaußförmige Probe-Pulse der Länge 10 fs angenommen.

Um die Genauigkeit dieser Näherung besser studieren zu können, zeigen die Abb. 2.3 und 2.4 Schnitte für die Frequenzen $\omega = 2.75$ eV und $\omega = 4.75$ eV, in denen jeweils die exakten Daten (gepunktete Linie) mit denen der Näherung (durchgezogene Linie) verglichen werden. Dargestellt sind die Ergebnisse für Probe-Pulse der Länge (a) $\tau = 10$ fs, (b) $\tau = 20$ fs und (c) $\tau = 40$ fs.² Wie zu erwarten wird die Franck-Condon-Approximation für längere Pulsdauer schlechter: Man erhält eine nahezu perfekte Übereinstimmung der Kurven bei $\tau = 10$ fs und eine immer noch sehr gute Näherung bei $\tau = 20$ fs, aber bei $\tau = 40$ fs erscheinen in der Approximation unechte Strukturen und Peaks, die zeigen, dass die

²In allen Rechnungen wurden die exakten und approximativen Daten mit einem konstanten Faktor skaliert, der so gewählt wurde, dass die Signale bei maximaler Delay-Zeit übereinstimmen.

natürliche Mittelung über die endliche Pulslänge, die zu einer Verschmierung des Signals führen würde, durch den Kurzzeit-Projektor nicht richtig wiedergegeben werden kann. Es sei hierbei erwähnt, dass die kürzeste Schwingungsperiode des Systems ≈ 40 fs beträgt. Eine Vernachlässigung der nuklearen Dynamik während des Laserpulses - und genau darin besteht die semiklassische Franck-Condon-Approximation - muss deshalb zwangsläufig scheitern, wenn das Wellenpaket in dieser Zeitspanne eine signifikante Bewegung macht [48–50, 54]. Außerdem zeigt sich, dass die Wahl der Laserfrequenz keinen nenneswerten Einfluss auf die Qualität der Näherung hat.

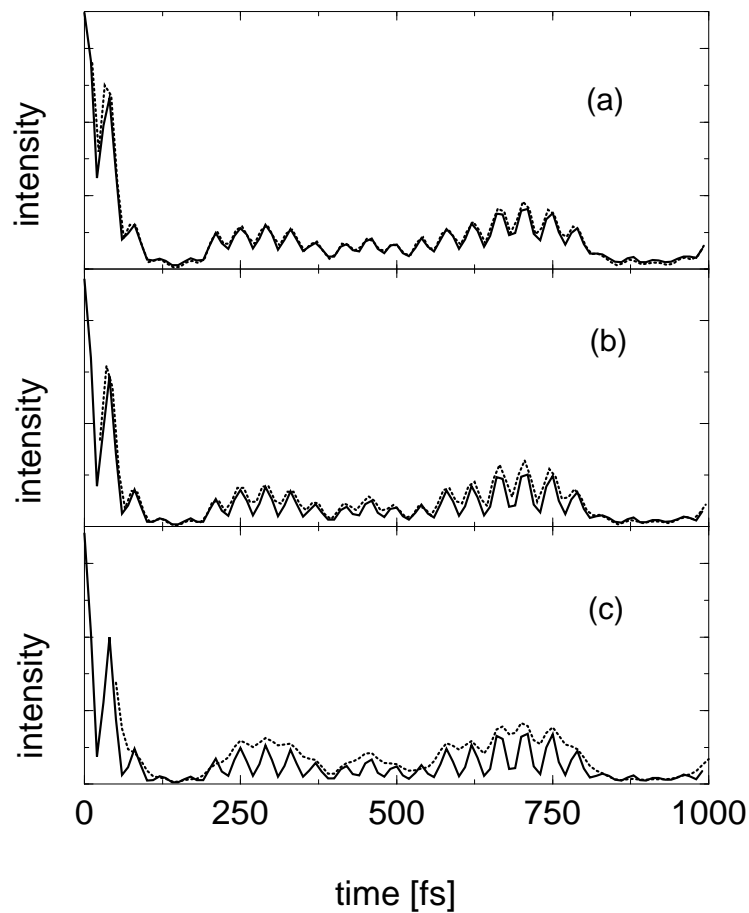


Abbildung 2.3: Vergleich von genäherten (durchgezogene Linien) und exakten (gepunktete Linien) Pump-Probe-Signalen für das Photoisomerisierungs-Modell. Die Frequenz des Probe-Lasers beträgt $\omega = 2.75$ eV, die Dauer der Probe-Pulse ist (a) $\tau = 10$ fs, (b) $\tau = 20$ fs und (c) $\tau = 40$ fs. Die exakten Rechnungen berücksichtigen nur nichtüberlappende Laserpulse.

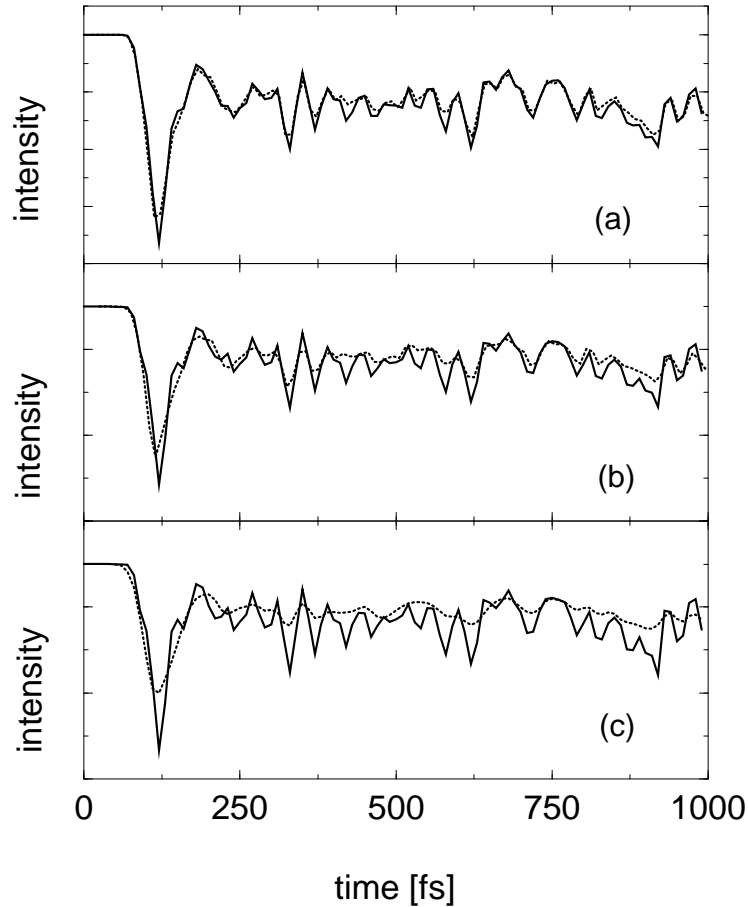


Abbildung 2.4: Wie in Abb. 2.3 nur für $\omega=4.75$ eV.

Auf jeden Fall sei auf einen großen Vorteil der Näherungsmethode hingewiesen, nämlich die massive Verkürzung der benötigten Rechenzeit. Um beispielsweise die Daten für Abb. 2.2(b) zu erhalten, war etwa 50 mal weniger CPU-Zeit erforderlich als für die exakte Rechnung gemäß [34]. Dadurch wird die Simulation solcher Pump-Probe-Spektren auch für kompliziertere größere Systeme erstmals praktikabel. Darüberhinaus erleichtern die hergeleiteten Ausdrücke der Näherung die Interpretation von zeitaufgelösten Spektren nichtadiabatisch gekoppelter Molekülmodelle. So macht Gleichung (2.21) deutlich, dass der Laser im hier behandelten „internen“ Fall Übergänge zwischen den gekoppelten *adiabatischen* Zuständen induziert, moduliert mit dem Resonanzfaktor $e^{-2\alpha\tau^2(\omega-2W)^2}$.

Im konkreten Isomerisierungsmodell kann diese Resonanz in zwei Situationen erzielt werden: In der *cis*-Konfiguration beträgt der adiabatische Energieabstand $2W_{cis} = 2.75$ eV, während in der *trans*-Konfiguration $2W_{trans} = 4.75$ eV gilt. Stimmt man daher den Laser auf diese Frequenzen ab, liefert das Pump-Probe-

Signal die zeitabhängigen Populationswahrscheinlichkeiten

$$\mathcal{P}_{\text{ad}}^{\text{trans}}(t) = \langle \Psi_0(t) | P_{\text{trans}} P_{\text{ad}} | \Psi_0(t) \rangle, \quad (2.46)$$

$$\mathcal{P}_{\text{ad}}^{\text{cis}}(t) = \langle \Psi_0(t) | P_{\text{cis}} P_{\text{ad}} | \Psi_0(t) \rangle, \quad (2.47)$$

mit $P_{\text{ad}} = |\psi_2^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_2^{\text{ad}}| - |\psi_1^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_1^{\text{ad}}|$ und den Projektoren P_{trans} aus (1.16) und P_{cis} aus (1.17) auf die *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration. Dieses theoretische Resultat konnte durch numerische Studien in [55] bestätigt werden.

2.2.2 $S_2 \rightarrow S_1$ interne Konversion in Pyrazin

Ein Standard-Beispiel für ultraschnelle elektronische Relaxationsprozesse und typisch für den Fall *äußerer* Strahlungsübergänge ist ein Drei-Moden-Modell der $S_1(n\pi^*)$ und $S_2(\pi\pi^*)$ Zustände in Pyrazin [56], über das man in der Literatur eine Vielzahl theoretischer Studien finden kann. Zum einen gibt es Untersuchungen zur exakten [60, 61] und näherungsweise [62, 63] zeitabhängigen nicht-Born-Oppenheimer-Dynamik, zum anderen Simulationen von cw- [64] und zeitaufgelösten elektronischen Spektren [58, 59]. Das Modell mit seinen beiden Tuning-Moden und einer Kopplungsmode zeigt eine konische Durchschneidung der S_1 und S_2 Zustände. Der diabatische Hamiltonian wird in harmonischer Näherung benutzt - die Parameter finden sich in [56].

Um die interne $S_2 \rightarrow S_1$ Konversion in Pyrazin in Echtzeit beobachten zu können, wurde vorgeschlagen (i) die transiente stimulierte Emission in den elektronischen Grundzustand S_0 zu messen [58], oder (ii) das Molekül zu ionisieren und ein zeitaufgelöstes Photoelektronen-Spektrum aufzunehmen. Im ersten Fall besagen die Auswahlregeln, dass der S_2-S_0 Übergang Dipol-erlaubt ist, während S_2-S_1 verboten und der S_0-S_1 Übergang so schwach erlaubt ist, dass man ihn in guter Näherung vernachlässigen kann. Es liegt also die Situation eines „externen“ Strahlungs-Übergangs ($S_2 \rightarrow S_0$) vor, wie er von Gl. (2.35) beschrieben wird. Im zweiten Fall führt die Photoionisation von S_1 zum ionischen Grundzustand I_0 während man von S_2 in den angeregten ionischen Zustand I_1 gelangt [59]. Dies entspricht einer Situation von zwei „externen“ Übergängen ($S_1 \rightarrow I_0$ and $S_2 \rightarrow I_1$) und damit Gl. (2.43).

Zunächst soll das Pump-Probe-Spektrum für stimulierte Emission im dreidimensionalen Modell von Pyrazin untersucht werden. Abbildung 2.5 zeigt ein zeit- und frequenz aufgelöstes Spektrum, das durch Auswertung von Gl. (2.29) entstanden ist. Dabei wurde ein δ -förmiger Pump-Puls sowie ein Probe-Puls von 10 fs Dauer angenommen. Man erkennt, dass das Pump-Probe-Signal bereits innerhalb der ersten ungefähr 20 fs einen schnellen Anfangszerfall zeigt, der von einer deutlichen Rotverschiebung der Emission gefolgt wird. Für größere Delay-Zeiten zeigt das Spektrum eine Aufspaltung in zwei Emissions-Bänder, die etwa um die Frequenzen $\omega = 3.3$ und 4.8 eV herum liegen. Im weiteren Zeitverlauf kann man

charakteristische Rekurrenzen des Emission-Signals erkennen, was die Wellenpaketdynamik auf den gekoppelten Potentialflächen widerspiegelt.

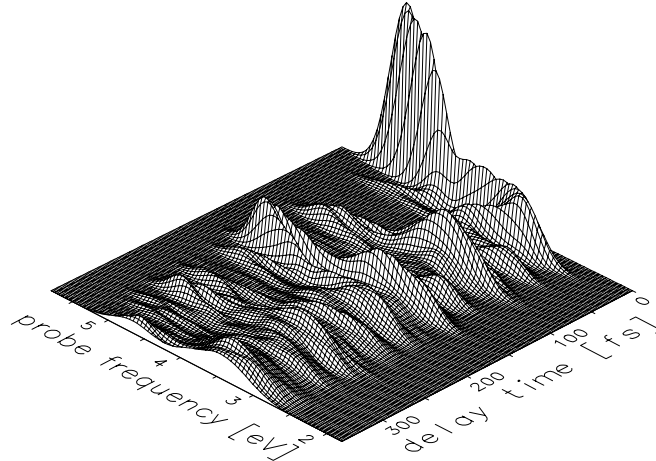


Abbildung 2.5: Zeit- und frequenz aufgelöstes Pump-Probe-Spektrum für stimulierte Emission in einem Drei-Moden-Modell des $S_2 \rightarrow S_1$ internen Konversionsprozesses in Pyrazin.

Da das Übersichts-Spektrum für die exakte und näherungsweise Berechnung praktisch ununterscheidbar ist, werden wieder Schnitte durch das Spektrum untersucht. Für Probe-Pulse der Länge (a) 10 fs, (b) 20 fs und (c) 30 fs vergleichen Abb. 2.6 und 2.7 die exakten Rechnungen mit den Resultaten, die im Rahmen der Franck-Condon-Approximation erhalten worden sind, jeweils bei Frequenzen von $\omega = 3.3$ eV bzw. $\omega = 4.8$ eV. Wie auch schon im letzten Abschnitt diskutiert, ist die Übereinstimmung für kurze Pulse von 10 fs exzellent und für $\tau = 20$ fs wenigstens noch qualitativ korrekt. Erhöht man die Probe-Puls-Dauer allerdings auf 30 fs, so treten wieder irreguläre und artifizielle Strukturen auf, so dass die exakten Referenzdaten durch die Näherung nur noch sehr grob wiedergegeben werden können. Dieses Verhalten ist erneut direkt mit der kürzesten Schwingungsperiode des Systems von $T \approx 32$ fs verbunden.

Um die komplexen Strukturen in Abb. 2.5 interpretieren zu können, wird die Theorie aus dem letzten Kapitel herangezogen. Da nichtresonante Beiträge in diesem Fall vernachlässigt werden können, ist es möglich, das Spektrum durch den einfachen Ausdruck (2.36) zu erklären, der aus einer Summe ($n = 1, 2$) über Produkte von Resonanzfaktoren $e^{-2\alpha\tau^2[\omega - (W_n - V_d)]^2}$ und Projektoren $S_{2n}|\psi_n^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_n^{\text{ad}}|S_{2n}$ besteht. Aufgrund der Resonanzbedingung $\omega = W_n - V_d$ ist sofort klar, dass die beiden spektralen Bänder bei $\omega = 3.3$ und 4.8 eV als Emission aus den *adiabati-*

schen Zuständen S_1 bzw. S_2 zu identifizieren sind. Verwendet man also resonante Probe-Frequenzen, sollte das zeitliche Verhalten der Emission mit dem Erwartungswert des entsprechenden Projektors

$$\mathcal{P}_n(t) = \langle \Psi_0(t) | S_{2n} | \psi_n^{\text{ad}} \rangle \langle \psi_n^{\text{ad}} | S_{2n} | \Psi_0(t) \rangle \quad (2.48)$$

übereinstimmen, dessen Zeitentwicklung in Abb. 2.8(a) gezeigt wird. Es stellt sich heraus, dass $\mathcal{P}_1(t)$ sehr gut mit dem Pump-Probe-Signal für $\omega = 3.3$ eV (vgl. Abb. 2.6) übereinstimmt, das Signal bei $\omega = 4.8$ eV (vgl. Abb. 2.7) allerdings mehr Strukturen zeigt als $\mathcal{P}_2(t)$.

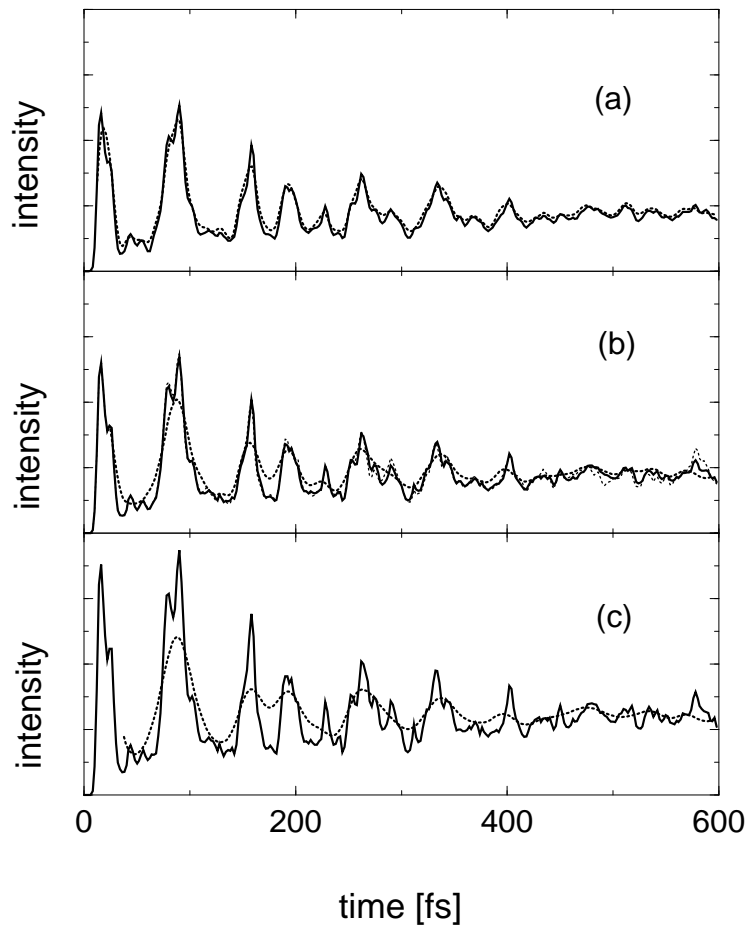


Abbildung 2.6: Vergleich von genäherten (durchgezogene Linien) und exakten (gepunktete Linien) Pump-Probe-Signalen für das drei-Moden Modell von Pyrazin. Die Frequenz des Probe-Lasers beträgt $\omega = 3.3$ eV, die Dauer der Probe-Pulse ist (a) $\tau = 10$ fs, (b) $\tau = 20$ fs und (c) $\tau = 30$ fs.

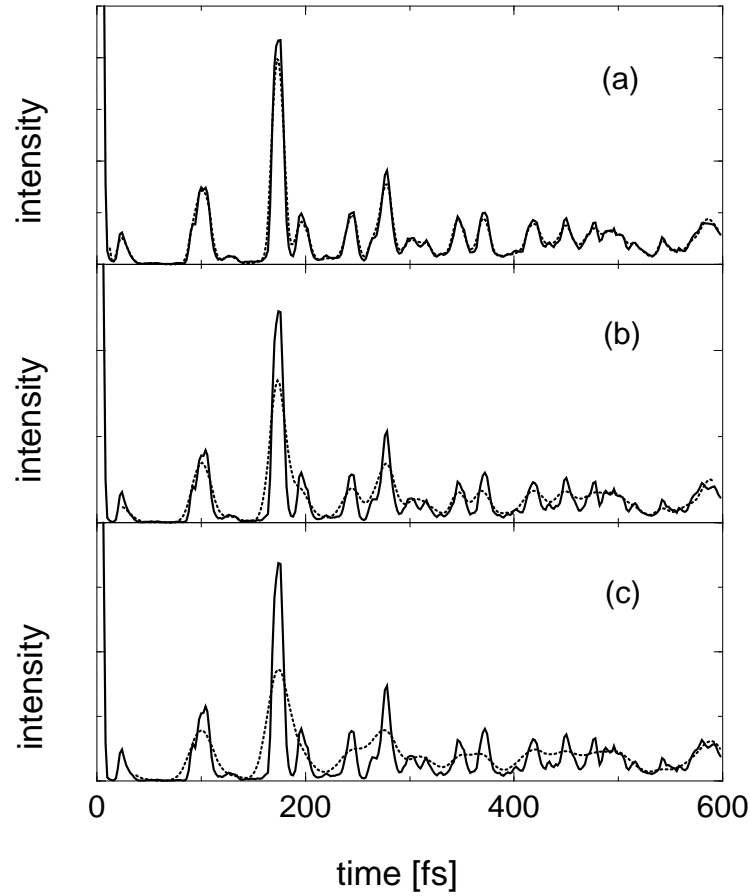


Abbildung 2.7: Wie in Abb. 2.6 nur für $\omega=4.8$ eV

Um eine Erklärung hierfür zu finden, ist es hilfreich, alle in Kap. 1.3 eingeführten Observablen zu untersuchen. So werden die Besetzungswahrscheinlichkeit des oberen diabatischen Zustands $|\psi_2\rangle$, des oberen adiabatischen Zustands $|\psi_2^{\text{ad}}\rangle$ und das Betragsquadrat der Autokorrelationsfunktion $C(t)$ des Anfangszustands in Abb. 2.8(b) gezeigt. Die große Wichtigkeit dieser zeitabhängigen Observablen bei der Diskussion nichtadiabatischer Prozesse in angeregten Zuständen wurde ausführlich in der Literatur [18, 21, 57, 58, 60, 61] diskutiert. In unserem Fall zeigt die adiabatische Population $P_{\text{ad}}(t)$ einen schnellen Anfangszerfall innerhalb der ersten ≈ 20 fs und anschließend nur noch wenige Rekurrenzen. Für größere Zeiten erkennt man Fluktuationen um den Langzeit-Limes von 0.05, d.h. das System befindet sich fast ausschließlich im *adiabatischen* Grundzustand. Die elektronische Autokorrelationsfunktion $|C(t)|^2$ folgt der adiabatischen Besetzung zumindest qualitativ. Im Gegensatz dazu zeigt die diabatische Population $P_{\text{di}}(t)$ nach dem Anfangszerfall ausgeprägte Rekurrenzen, die die Schwingungsdynamik des Wellenpakets widerspiegeln. Im Vergleich erkennt man, dass $\mathcal{P}_2(t)$ die adiabati-

sche Population $P_{\text{ad}}(t)$ sehr gut wiedergibt, während $\mathcal{P}_1(t)$ für Zeiten $\gtrsim 20$ fs mit der diabatische Population $P_{\text{di}}(t)$ übereinstimmt. Das erste Resultat konnte in dieser Form erwartet werden, das zweite stellt zunächst jedoch eine Überraschung dar, kann aber damit erklärt werden, dass das obere adiabatische Niveau praktisch vollständig unbesetzt ist und daher die Emission aus dem unteren *adiabatischen* Zustand gerade die Population des oberen *diabatischen* Zustands liefert. Auf der anderen Seite beschreibt die zeitaufgelöste Emission aus dem oberen adiabatischen Zustand die Zeitentwicklung der Autokorrelationsfunktion $|C(t)|^2$. Dies liegt daran, dass der gaußsche Resonanzfaktor für $\omega = 4.8$ eV wie ein Projektor auf den anfänglichen Schwingungszustand wirkt.

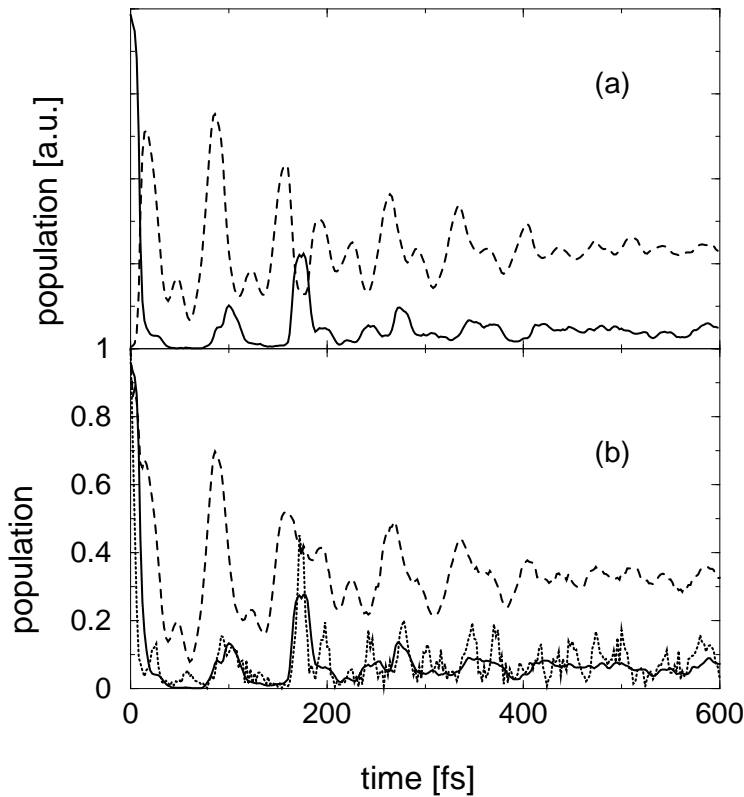


Abbildung 2.8: Zeitabhängige Observable, die den Prozess interner Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ im Pyrazin-Modell widerspiegeln. Dargestellt sind (a) die Erwartungswerte der Projektoren \mathcal{P}_1 (gestrichelte Kurve) und \mathcal{P}_2 (durchgezogene Kurve), sowie (b) das Betragsquadrat der Autokorrelationsfunktion (gepunktete Kurve) und die Populationswahrscheinlichkeit des diabatisch (gestrichelte Kurve) bzw. adiabatisch (durchgezogene Kurve) oberen elektronischen Zustands.

Alternativ kann man durch zeitaufgelöste Ionisations-Spektroskopie Kenntnisse über die nichtadiabatische Dynamik des Pyrazin-Modells gewinnen. Wie bereits erwähnt, entspricht diese Ionisation formal einer „externen“ Absorption in den ionischen Zustand $|\psi_n^{(k)}\rangle$, wobei der Index k zur entsprechenden kinetischen Energie E_k des emittierten Elektrons gehört. Aufgrund dieser formalen Äquivalenz verwundert es nicht, dass die Resultate für das Photoelektronen-Spektrum sowohl bei exakter Rechnung, wie auch in der Franck-Condon-Approximation (2.43), den soeben besprochenen Emissions-Spektren ähneln. Als ein repräsentatives Beispiel wird in Abb. 2.9 der zeitliche Verlauf eines Photoelektronen-Spektrums bei $E_k = 0.56$ eV für Probe-Pulse von 10 fs gezeigt. Bei dieser Energie der Photoelektronen ist der Probe-Laser gerade resonant zum $S_2 \rightarrow I_1$ Übergang und das Signal liefert daher die diabatische Populationswahrscheinlichkeit $P_{\text{di}}(t)$. Die Qualität der Franck-Condon-Näherung ist ähnlich gut wie in Abb. 2.6, wengleich schon erste artifizielle Strukturen auftauchen.

Es ist interessant, diese Ergebnisse mit der totalen Ionen-Ausbeute $I_{\text{Ion}}(t_d)$ zu vergleichen, die aus dem Photoelektronen-Spektrum $I_{\text{Ion}}(t_d, E_k)$ durch Integration über E_k erhalten werden kann. Unter der Annahme von Probe-Pulsen der Länge (a) 4 fs, (b) 16 fs und (c) 32 fs vergleicht Abb. 2.10 die exakten mit den genäherten Berechnungen von $I_{\text{Ion}}(t_d)$. Es stellt sich heraus, dass die totale Ionenausbeute durch die Franck-Condon-Approximation besser reproduziert werden kann als die energieaufgelöste Größe $I_{\text{Ion}}(t_d, E_k)$, weil sich durch die zusätzliche Integration bei der Berechnung von $I_{\text{Ion}}(t_d)$ erwartungsgemäß einzelne Fehler der Näherung wegmitteln.

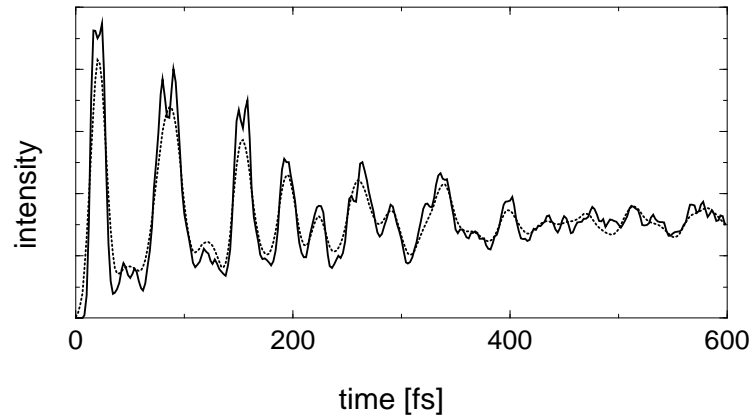


Abbildung 2.9: Vergleich des genäherten (durchgezogene Kurve) und exakten (gepunktete Kurve aus [59]) Ionisations-Signals des Pyrazin-Modells für eine Energie $E_k = 0.56$ eV der Photoelektronen und 16 fs Probe-Pulse.

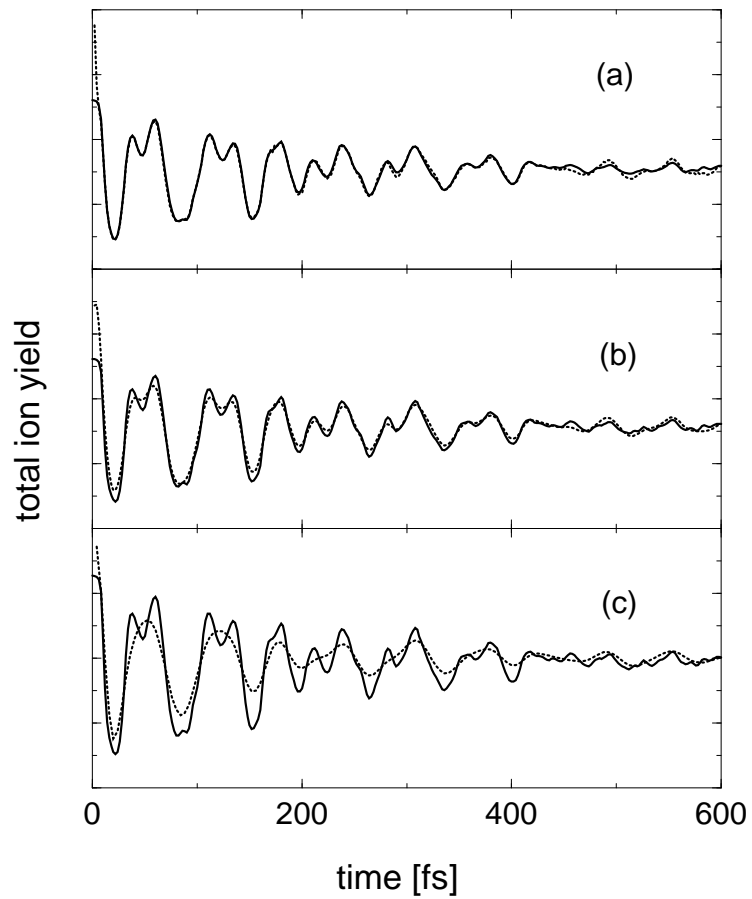


Abbildung 2.10: Vergleich der genäherten (durchgezogene Kurve) und exakten (gepunktete Kurve aus [59]) totalen Ionenausbeute im Drei-Moden-Modell von Pyrazin. Die Dauer der Probe-Pulse beträgt (a) $\tau = 4$ fs, (b) $\tau = 16$ fs und (c) $\tau = 32$ fs.

2.2.3 Einfluss endlicher Pump-Pulse

Bis jetzt hat sich die gesamte Diskussion auf den Fall impulsiver Anregung, d.h. δ -förmiger Pump-Pulse reduziert. Insbesondere ist die Länge des Pump-Pulses damit viel kürzer als jede Schwingungsbewegung des Moleküls. Aus diesem Grund stellt die anfänglich präparierte Wellenfunktion $|\Psi_0(t)\rangle$ ein kohärentes Schwingungs-Wellenpaket dar, welches für die oszillatorischen Pump-Probe-Signale verantwortlich ist. Betrachtet man dagegen Pump-Pulse, deren Länge über den Zeitskalen für Schwingungsbewegungen des Systems liegt, so kann keine kohärente Wellenpaketdynamik induziert werden und die kohärenten Transienten im zeitaufgelösten Signal verschwinden.

Im Fall δ -förmiger Pump-Pulse hat sich herausgestellt, dass die Franck-Condon-Approximation immer dann gut ist, wenn die nukleare Dynamik während des Probe-Pulses tatsächlich vernachlässigt werden kann. Im Folgenden soll nun untersucht werden, inwieweit Pump-Pulse endlicher Länge die Anwendbarkeit dieser Näherung beeinflussen. Hierzu wird der Pump-Puls exakt beschrieben und für den Probe-Puls wie bisher die Franck-Condon-Approximation verwendet. Dabei sollen nur nichtüberlappende Pulse untersucht werden, wobei man diese Einschränkung z.B. für „two-color“-Experimente fallen lassen kann, wenn also gewährleistet ist, dass die Wechselwirkung des Systems mit dem Pump-Laser immer vor der mit dem Probe-Laser erfolgt.

Als repräsentatives Beispiel soll wiederum das Pump-Probe-Signal der stimulierten Emission im Drei-Moden-Modell für Pyrazin betrachtet werden. In Abb. 2.6 und 2.7 hat man feststellen können, dass die Franck-Condon-Näherung im Fall impulsiver Anregung dann deutlich schlechter wird, wenn die Dauer des Probe-Pulses in den Bereich der schnellsten Schwingungsperiode ($T \approx 32$ fs) des Systems kommt. Unter der Annahme eines resonanten Pump-Lasers ($\omega_{\text{Pu}} = 4.8$ eV) und Pulsdauern von (a) $\tau_{\text{Pu}} = 20$ fs, (b) $\tau_{\text{Pu}} = 30$ fs bzw. (c) $\tau_{\text{Pu}} = 40$ fs vergleicht Abb. 2.11 die Ergebnisse von exakter Rechnung und Näherung für einen Probe-Puls der Länge 30 fs mit der Frequenz $\omega = 4.8$ eV. Interessanterweise wird die Qualität der Franck-Condon-Approximation beträchtlich besser, wenn man endliche Pump-Pulse betrachtet. Genauer gesagt, die unechten hochfrequenten Oszillationen, die im Fall impulsiver Anregung dominant waren [vgl. Abb.2.7(c)] sind bereits bei einem 20 fs Pump-Puls größtenteils unterdrückt und bei $\tau_{\text{Pu}} = 40$ fs überhaupt nicht mehr vorhanden. Dies ist ein Indiz dafür, dass die hier benutzte Näherung sehr sensitiv auf die Schwingungsbewegungen ist, die durch den Pump-Puls kohärent angeregt worden sind. Auf der anderen Seite muss allerdings auch angemerkt werden, dass es keine perfekte Übereinstimmung mit der exakten Referenz gibt. So werden z.B. die relativen Höhen der Peaks in Abb. 2.11 nur qualitativ richtig wiedergegeben. Ähnliche Untersuchungen für andere Modellsysteme haben gezeigt, dass endliche Pump-Pulse i.A. die Qualität der Franck-Condon-Approximation verbessern, indem sie die artifiziellen Oszillationen verhindern. Die Näherung kann aber durchaus trotzdem nur qualitative Übereinstimmung

aufweisen, wenn die Probe-Pulse länger als die kürzesten Schwingungsperioden des Systems sind. Diese Tatsache lässt sich mit Hilfe der Baker-Hausdorff Formel $e^A e^B = e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]+\dots}$ verstehen, wenn man sich vor Augen führt, dass die in unserem Fall vernachlässigten Kommutator-Terme proportional zu den nuklearen Impulsen p_j sind [48]. Obwohl die Mittelwerte $\langle p_j \rangle_t$ für Pump-Pulse, die länger als die Schwingungsdauer des Systems sind, gegen 0 gehen, verschwindet der Erwartungswert der Exponentialfunktion $\langle e^{\alpha p_j} \rangle_t$ im Allgemeinen nicht. Um dieses Problem zu umgehen und die Qualität der Näherung zu verbessern, könnte man zusätzlich den ersten Korrektur-Term der Baker-Hausdorff-Entwicklung berücksichtigen.

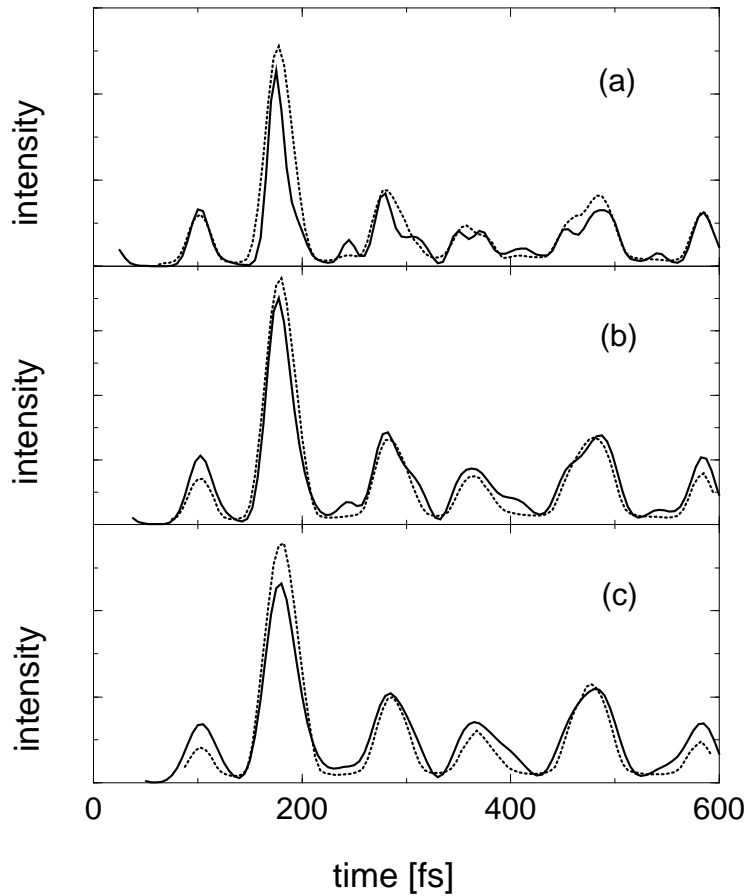


Abbildung 2.11: Einfluss endlicher Pump-Pulse der Länge (a) $\tau_{\text{Pu}} = 20$ fs, (b) $\tau_{\text{Pu}} = 30$ fs und (c) $\tau_{\text{Pu}} = 40$ fs. Verglichen werden genäherte (durchgezogene Kurven) und exakte (gepunktete Kurven) Pump-Probe-Signale für das Drei-Moden-Modell von Pyrazin bei Probe-Pulsen der Länge 30 fs mit der Laserfrequenz $\omega = 4.8$ eV.

Kapitel 3

Klassische Beschreibung nichtadiabatischer Quantendynamik

Besitzt ein quantenmechanisches System ein wohldefiniertes klassisches Analogon, so sind klassische Trajektorienrechnungen ein etabliertes Verfahren, um dynamische Prozesse zu simulieren. Dazu wird der zeitabhängige Erwartungswert einer klassischen Observablen A durch ein Phasenraum-Mittel

$$A_C(t) = \int \frac{d\mathbf{x}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^f} \rho_0(\mathbf{x}, \mathbf{p}) A[\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t)] \quad (3.1)$$

ausgedrückt. Hierbei wird A entlang einer klassischen Trajektorie $[\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t)]$ im $2f$ -dimensionalen Phasenraum ausgewertet, deren Startwerte bei $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_f)$ und $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_f)$ liegen. Diese Startpunkte werden gemäß einer klassischen Phasenraumdichte $\rho_0(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ ermittelt, mit der der quantenmechanische Anfangszustand modelliert wird.

Zur Wahl dieser klassischen Anfangsbedingungen existiert zahlreiche Literatur [65]. Die gebräuchlichsten Arten sind zum einen die klassische Wignerverteilung und zum anderen „action-angle“-Startbedingungen. Da die quantenmechanischen Anfangszustände häufig aus harmonischen Oszillatorzuständen gebildet werden, ist es oftmals sinnvoll, die Wignerfunktion

$$\rho_0(x, p) = \frac{\alpha}{2\pi} e^{-\frac{1}{2}\alpha(x^2+p^2)} \quad (3.2)$$

zu verwenden, bei der durch $\alpha = \tanh(\hbar\omega/2k_B T)$ noch thermische Effekte berücksichtigt werden können, und deren Verallgemeinerung auf mehrere Koordinaten durch einen einfachen Produktansatz erreicht wird. Andererseits stellt es sich heraus, dass man mit den action-angle Startwerten, bei denen die Wirkung $\mathcal{N} = \frac{1}{2}(x^2 + p^2)$ festgelegt wird, oft bessere Ergebnisse erzielt.

Ein grundlegendes Problem klassischer Trajektorienrechnungen ist die Berücksichtigung der quantenmechanischen Nullpunktsenergie (NPE). Anschaulich ist vollkommen klar, dass durch den vollständig ungehinderten Fluss von NPE in den Trajektorien plötzlich energetisch verbotene Bereiche des Phasenraums erreicht werden könnten, was als Artefakt angesehen werden muss. Andererseits kann die NPE auch nicht einfach ignoriert werden. Die Qualität einer klassischen Näherung zeigt sich also u.a. darin, wie gut die integrierte Niveaudichte $N(E)$ des quantenmechanischen Modells mit dem zugänglichen Phasenraum des klassischen Analogons übereinstimmt. Dieser Punkt wird in Abschnitt 3.2 genauer diskutiert werden.

Interessiert man sich für die Dynamik auf *nichtadiabatisch gekoppelten* Potentialflächen, muss das bisher beschriebene Konzept von Trajektorien auf einer einzigen Born-Oppenheimer-Fläche erweitert werden, da jetzt nukleare und elektronische Freiheitsgrade sowie deren Kopplung berücksichtigt werden müssen. In diesem Fall ist ein rein klassisches Analogon nicht mehr so einfach zu finden und man verwendet stattdessen gerne gemischt quanten-klassische Modelle. Dabei werden die leichteren Elektronen weiterhin quantenmechanisch behandelt, während die Dynamik der schwereren Kerne durch klassische Trajektorien beschrieben wird. Das bedeutet, dass die nuklearen Orts- und Impuls-Operatoren \hat{x}, \hat{p} durch Ort $x(t)$ und Impuls $p(t)$ einer Trajektorie ersetzt werden, und daher sämtliche nukleare Operatoren zu klassischen Funktionen werden, die nun parametrisch vom Pfad $x(t)$ abhängen. Deshalb wird dieses Verfahren auch als „classical path“-Näherung bezeichnet. Entlang dieses Pfades wird dann die elektronische Dynamik berechnet, d.h. es wird die Wirkung der klassischen nuklearen auf die noch quantenmechanischen elektronischen Freiheitsgrade beschrieben.

Die Rückwirkung der elektronischen auf die nuklearen Koordinaten kann auf verschiedene Arten erreicht werden. Eine Möglichkeit ist die selbstkonsistente „mean-field“ Methode nach Ehrenfest, bei der die Kerntrajektorie in einem „mittleren Potential“ propagiert wird [25, 66–68]. Dieses erhält man als quantenmechanischen Erwartungswert, indem z.B. die diabatischen Potentiale mit den entsprechenden elektronischen Besetzungen gemittelt werden.

Eine andere Möglichkeit elektronische und nukleare Koordinaten zu verknüpfen besteht darin, eine klassische Trajektorie für die Kernkoordinaten auf einer bestimmten elektronischen Potentialfläche zu berechnen, und die nichtadiabatische Kopplung der verschiedenen elektronischen Zustände dadurch zu berücksichtigen, dass die Trajektorie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch einen instantanen Sprung die Potentialfläche wechseln kann. Dieses Verfahren geht zurück auf Landau, Zener und Stückelberg [26]; neuere Arbeiten zu diesem sogenannten „Surface-Hopping“ stammen z.B. von Tully [27, 69, 70]. In der Praxis berechnet man zu jedem Zeitschritt der Propagation aufgrund der momentan Kopplungsstärke zwischen den vibronisch gekoppelten Potentialflächen eine Sprungwahrscheinlichkeit und vergleicht diese mit einer Zufallszahl. Ist ein Wechsel der elektronischen Potentialfläche im Rahmen der Energieerhaltung erlaubt, wird ein

solcher Sprung durchgeführt, wobei u.U. der nukleare Impuls angepasst werden muss. Auf diese Weise erhält man stochastische und unstetige Einzeltrajektorien, die aber bei ausreichender Anzahl im Ensemble-Mittel das quantenmechanische Verhalten beschreiben können.

All diesen Verfahren ist gemeinsam, dass die nuklearen und elektronischen Freiheitsgrade unterschiedlich behandelt werden. Ein vollständig anderer Ansatz besteht deshalb im sogenannten Mapping-Formalismus [28], bei dem der (semi-)klassische Limes sowohl für elektronische als auch für Kernkoordinaten wohldefiniert ist. Um dies erreichen zu können, müssen zunächst die quantenmechanischen diskreten Freiheitsgrade - hier die elektronischen Koordinaten - auf kontinuierliche Variablen abgebildet werden.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es in der Literatur auch alternative Abbildungen von diskreten auf kontinuierliche Freiheitsgrade gibt. Bekannt sind die Holstein-Primakoff-Transformation [71], bei der Spin-Operatoren auf nichtlineare Funktionen eines einzigen bosonischen Freiheitsgrads abgebildet werden, sowie die Drehimpuls-Theorie von Schwinger [29], wo ein Spin durch zwei unabhängige Bosonen dargestellt wird. Im Spezialfall von zwei Spins bzw. Zuständen stimmt das hier vorgestellte Mapping-Verfahren mit dem Schwinger-Formalismus überein. Für eine ausführlichere Diskussion verschiedener Bosonisierungstechniken und deren Zusammenhang mit dem Mapping sei auf [28] verwiesen.

Im Folgenden wird im Detail gezeigt, wie ein System mit N elektronischen Zuständen auf N gekoppelte harmonische Oszillatoren abgebildet werden kann. Dadurch wird es dann möglich, nichtadiabatische Prozesse physikalisch klar und einfach als Energietransfer zwischen verschiedenen Oszillatoren zu verstehen.

3.1 Mapping-Formalismus

Betrachtet man ein N -Zustand-System mit den (diabatischen) Basisvektoren $|\psi_n\rangle$, dem Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{n,m=1}^N h_{nm} |\psi_n\rangle \langle \psi_m| \quad (3.3)$$

und den Matrix-Elementen $h_{nm} = T(\hat{\mathbf{p}})\delta_{nm} + V_{nm}(\hat{\mathbf{x}})$ mit der in Kap. 1.1 beschriebenen Potentialmatrix, so kann man dieses System durch N harmonische Oszillatoren darstellen [28]. Dazu führt man folgende Mapping-Relationen für Operatoren und Basisvektoren ein:

$$|\psi_n\rangle \langle \psi_m| \rightarrow a_n^\dagger a_m, \quad (3.4)$$

$$|\psi_n\rangle \rightarrow |0_1, \dots, 1_n, \dots, 0_N\rangle. \quad (3.5)$$

Hierbei sind a_n^\dagger und a_m Erzeugungs- bzw. Vernichtungs-Operatoren für harmonische Oszillatoren, die den bekannten Kommutator-Beziehungen $[a_n^\dagger, a_m] = \delta_{nm}$ genügen. $|0_1, \dots, 1_n, \dots, 0_N\rangle$ beschreibt einen Oszillator-Eigenzustand, bei dem eine einzige Anregung in der n -ten Mode vorliegt. Gemäß Gl. (3.4) kann der Hamiltonian (3.3) dann durch

$$\hat{H} = \sum_{n,m=1}^N h_{nm} a_n^\dagger a_m \quad (3.6)$$

in dieser Oszillator-Darstellung ausgedrückt werden. Man kann leicht zeigen, dass durch das Mapping (3.4) der Operatoren die Kommutator-Beziehungen erhalten bleiben und auch für elektronische Matrix-Elemente des Propagators eine exakte Identität gilt:

$$\langle \psi_n | e^{-i\mathcal{H}t} | \psi_m \rangle = \langle 0_1 \dots 1_n \dots 0_N | e^{-i\hat{H}t} | 0_1 \dots 1_m \dots 0_N \rangle. \quad (3.7)$$

Man beachte dabei, dass durch das Mapping der N -Zustand-Hilbertraum formal zunächst in einen höherdimensionalen Hilbertraum für N harmonische Oszillatoren abgebildet wird. Allerdings beschränkt man sich auf den „physikalischen“ Unterraum, in dem sich nur jeweils *ein* Oszillator im ersten angeregten Zustand befinden kann. Dieser ebenfalls N -dimensionale Unterraum ist abgeschlossen bezüglich aller durch (3.4) gemappter Operatoren.

Nach Einführung von verallgemeinerten Orts- und Impuls-Operatoren

$$\hat{X}_n = (a_n^\dagger + a_n)/\sqrt{2}, \quad (3.8)$$

$$\hat{P}_n = i(a_n^\dagger - a_n)/\sqrt{2} \quad (3.9)$$

für die harmonischen Oszillatoren und der Benutzung des Kommutators

$$[\hat{X}_n, \hat{P}_m] = i\delta_{nm} \quad (3.10)$$

(mit $\hbar \equiv 1$) läßt sich (3.6) umschreiben in

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N h_{nm} (\hat{X}_n \hat{X}_m + \hat{P}_n \hat{P}_m - \delta_{nm}). \quad (3.11)$$

Um die Populationswahrscheinlichkeit des Zustands $|\psi_n\rangle$ beschreiben zu können, definiert man den elektronischen Besetzungsoperator

$$\hat{N}_n = \frac{1}{2} (\hat{X}_n^2 + \hat{P}_n^2 - 1). \quad (3.12)$$

Damit nimmt der Hamiltonian folgende Gestalt an:¹

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \hat{N}_n h_n + \sum_{n>m} (\hat{X}_n \hat{X}_m + \hat{P}_n \hat{P}_m) h_{nm}. \quad (3.13)$$

Außerdem sei bemerkt, dass durch die Transformation (3.4) die Identität im diskreten Hilbertraum auf eine Konstante der Bewegung abgebildet wird

$$\mathbf{1} = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \longrightarrow \sum_n \hat{N}_n. \quad (3.14)$$

Somit erhält man schließlich

$$\hat{H} = T(\hat{\mathbf{p}}) + \sum_{n=1}^N N_n V_n(\hat{\mathbf{x}}) + \sum_{n>m} (\hat{X}_n \hat{X}_m + \hat{P}_n \hat{P}_m) V_{nm}(\hat{\mathbf{x}}). \quad (3.15)$$

Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik erfolgt durch den Wechsel von den Heisenberg-Operatoren $\hat{y}_k(t)$ ($\hat{y}_k = \hat{X}_n, \hat{P}_n, \hat{x}, \hat{p}$), für die die heisenbergschen Bewegungsgleichungen ($i\dot{\hat{y}}_k = [\hat{y}_k, \hat{H}]$) gelten, zu klassischen *Funktionen*, die den hamiltonschen Gleichungen ($\dot{y}_k = \{y_k, H\}$), also beispielsweise $\dot{X}_k = \partial H / \partial P_k$) gehorchen² [72, 73].

Im Folgenden ist es zweckmäßig, eine Transformation zu klassischen Wirkungs-Winkel-Koordinaten $\{N_k, Q_k\}$ durchzuführen, die durch

$$\sqrt{2N_k + 1} e^{iQ_k} = X_k + iP_k \quad (3.16)$$

definiert sind. Benutzt man die klassische Version von Gl. (3.14)

$$\sum_k N_k = N_{\text{tot}}, \quad (3.17)$$

in der für jede einzelne Trajektorie $N_{\text{tot}} = \text{const}$ gilt, kann man einen Freiheitsgrad eliminieren.

¹Es wird als einfache Notation $h_n = h_{nn}$ und $V_n = V_{nn}$ gesetzt.

² $\{.,.\}$ steht dabei für die Poisson-Klammer.

Dies wird nun am Spezialfall eines Zwei-Zustand-Systems gezeigt, welches im Rahmen der weiteren Arbeit verwendet werden wird. Man definiert

$$n = N_2 = N_{\text{tot}} - N_1 \quad \text{sowie} \quad q = Q_2 - Q_1 \quad (3.18)$$

und nimmt weiterhin an, dass $N_{\text{tot}} = \langle N_{\text{tot}} \rangle = 1$ gilt, so dass man die Zahl der elektronischen Freiheitsgrade von vier auf zwei reduzieren kann. Dabei wird neben der Populationserhaltung noch ausgenutzt, dass die Winkelvariablen Q_k im Hamiltonian nur als Differenz auftreten. Somit erhält man letztendlich

$$H = T(p) + (1 - n)V_1(x) + nV_2(x) + V_{12}(x)\sqrt{(2n + 1)(3 - 2n)} \cos q, \quad (3.19)$$

für ein mittels $V_{12}(x)$ vibronisch gekoppeltes Zwei-Zustand-System.

Dieses Resultat stimmt mit dem „classical electron analog“ von Meyer und Miller überein [68]. Allerdings ist deren Formulierung eine klassische Näherung, die mehr oder weniger *ad hoc* eingeführt wird, und somit nicht auf einem exakten quantenmechanischen Ausdruck basiert, wie man ihn mit dem Mapping-Formalismus erhält. Dies führt z.B. bei der Behandlung der quantenmechanischen Nullpunktsenergie (NPE) zu Problemen, da entsprechende Korrekturterme (die sogenannten „Langer-Modifikationen“) ohne weitere Ableitung eingeführt werden müssen und auch deren exakter Wert nicht begründet werden kann. Beim Mapping hingegen erkennt man deutlich, dass der Kommutator (3.10) die Schwierigkeiten bei der klassischen Beschreibung von NPE verursacht. Je nachdem, wann man den klassischen Limes durchführt, wird die NPE berücksichtigt oder nicht. Hier bietet sich die Möglichkeit, durch Einführung eines Parameters Γ , der den Bruchteil der NPE angibt, die in der klassischen Rechnung verwendet wird, den Einfluss dieser NPE-Korrekturen systematisch zu untersuchen. Es wird sich im nächsten Abschnitt 3.2 herausstellen, dass der Wert von Γ für die korrekte Modellierung von $N(E)$ eine große Rolle spielt.

In diesem Zusammenhang sind auch die klassisch negativen Populationswahrscheinlichkeiten zu sehen, da der Wertebereich für n zwischen $-\Gamma$ und $1 + \Gamma$ liegt. Beim Mapping mit voller NPE ist also $n \in [-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}]$. Dies führt im Ensemble-Mittel in der Regel nicht zu Schwierigkeiten bei der Interpretation, da die Mittelwerte wieder im physikalisch sinnvollen Bereich zwischen 0 und 1 liegen, für Einzeltrajektorien und vor allem die periodischen Orbits von Kap. 4.2 hat es sich aber als intuitiver herausgestellt, die Größe

$$N = (X^2 + P^2)/4 \quad (3.20)$$

einzuführen, die per Definition im Intervall $[0; 1]$ liegt und dadurch direkt mit der quantenmechanischen Besetzungswahrscheinlichkeit vergleichbar ist.

3.2 Integrierte Zustandsdichte $N(E)$

Für die Berechnung von Reaktionsraten in der „transition state theory“ oder ganz allgemein für das Verhalten von Observablen im Langzeitlimit spielt die Niveaudichte $d(E)$ der Energieeigenzustände bzw. die integrierte Niveaudichte $N(E)$ eine große Rolle [74–77]. Für eine korrekte klassische Modellierung quantenmechanischer Systeme ist es daher unerlässlich, eine geeignete klassische Approximation dieser Größe abzuleiten. Dem quantenmechanischen $N(E)$ entspricht dabei in der klassischen Näherung das energetisch zugängliche Phasenraumvolumen. Von daher stellt sich im Rahmen dieser Untersuchungen auch die Frage, wie man mit bekannten Problemen der quasiklassischen Formulierung wie z.B. dem Fluss von Nullpunktsenergie (NPE) umzugehen hat. Es wird sich zeigen, dass der im letzten Abschnitt 3.1 vorgestellte Mapping-Formalismus im Gegensatz zum mean-field-Ansatz das NPE-Problem für einfache Modellsysteme richtig löst. Für kompliziertere Modelle, die viele Schwingungsmoden enthalten, ist das Mapping-Resultat für hohe Energien ebenfalls exakt, während sich in anderen interessierenden Energiebereichen mit Hilfe der hier vorgestellten Formeln abschätzen lässt, welchen Wert Γ , d.h. der zu berücksichtigende Anteil der NPE, annehmen muss, um die Quantenresultate richtig zu reproduzieren.

Quantenmechanisch ist die integrierte Niveaudichte definiert als

$$N(E) = \text{Tr} \{ \Theta(H - E) \}, \quad (3.21)$$

wobei Θ die heavysidesche Sprungfunktion bezeichnet. In der klassischen Näherung erhält man $N(E)$ durch Integration über den energetisch zugänglichen Phasenraum

$$N_C(E) = \int \frac{d\mathbf{x}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^f} \Theta [E - H(\mathbf{x}, \mathbf{p})] \quad (3.22)$$

mit den Koordinaten $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_f\}$ und den zugehörigen konjugierten Impulsen $\mathbf{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_f\}$.

Im Fall f ungekoppelter Oszillatoren der Frequenz ω_f ist das Resultat seit langem bekannt [74] und die integrierte Niveaudichte lässt sich schreiben als

$$N_{\text{HO}}(E) = \frac{E^f}{f! \prod_{i=1}^f \omega_i}. \quad (3.23)$$

Im Folgenden soll dieses Resultat auf eine mittels des Mapping-Formalismus erhaltene klassische Formulierung zweier gekoppelter Potentialflächen $V_i(x)$ mit f Schwingungsmoden übertragen werden. Der zugehörige Mapping-Hamiltonian für ein sogenanntes Spin-Boson-Modell mit konstanter Kopplung $V_{12} = g$ ist

$$H = \sum_{i=1}^f \frac{1}{2} \omega_i (x_i^2 + p_i^2) + (2n - 1)\Delta + g \cos q \sqrt{(2n + \Gamma)(2 + \Gamma - 2n)}, \quad (3.24)$$

wobei $\Delta = \frac{1}{2}[V_2(\mathbf{x}) - V_1(\mathbf{x})] = \sum_i \kappa_i x_i + \varepsilon$ mit dem Energiebias $\varepsilon = \frac{1}{2}(E_2 - E_1)$ und Γ den zu berücksichtigenden Bruchteil der NPE angibt. Um nun $N(E)$ zu erhalten, wird $\Theta(E - H)$ über den gesamten Phasenraum integriert. Führt man zunächst die Integrationen über die f nuklearen Koordinaten (x_i, p_i) durch, ergibt sich ³

$$N(E) = \frac{1}{2\pi f! \prod_{i=1}^f \omega_i} \int_{-\frac{1}{2}\Gamma}^{1+\frac{1}{2}\Gamma} dn \int dq [E - (2n-1)\varepsilon + (2n-1)^2 J - g \cos q \sqrt{(2n+\Gamma)(2+\Gamma-2n)}]^f, \quad (3.25)$$

mit der Reorganisationsenergie $J = \sum_{i=1}^f \frac{\kappa_i^2}{2\omega_i}$. Man beachte, dass die Integrationsgrenzen von q so gewählt werden müssen, dass der gesamte Intergrand positiv bleibt. Für „genügend große“ Energien E (im Fall $\varepsilon = 0$ bedeutet diese Bedingung $E \geq [1 + \Gamma]g$) oder im Fall verschwindender Kopplung ($g = 0$) ist das gesamte Intervall von 0 bis 2π erlaubt. Dann kann man auch die letzten Integrationen über die elektronischen Koordinaten problemlos ausführen, da es sich lediglich um ein Polynom in n handelt. Das Ergebnis lässt sich schließlich als Potenzreihe in der Energie E schreiben, wobei der Ausdruck (3.23) für f ungekoppelte Oszillatoren benutzt wird:

$$N_{\text{map}}(E) = (1 + \Gamma) N_{\text{HO}}(E) \cdot \left\{ 1 + \frac{f}{E} \left[\frac{(1 + \Gamma)^2}{3} J \right] + \frac{f(f-1)}{2E^2} \left[\frac{(1 + \Gamma)^2}{3} (g^2 + \varepsilon^2) + \frac{(1 + \Gamma)^4}{5} J^2 \right] \right\} + \mathcal{O}(E^{f-3}). \quad (3.26)$$

Dieses Ergebnis kann man u.a. mit der *diabatischen* Näherung vergleichen, die einfach die beiden diabatischen Potentiale verwendet und deren Kopplung g definitionsgemäß vernachlässigt. Für jeden einzelnen elektronischen Zustand ist demnach die Oszillator-Formel (3.23) gültig, allerdings unter zusätzlicher Berücksichtigung des Bias ε und der Reorganisationsenergie $J = \sum_{i=1}^f \frac{\kappa_i^2}{2\omega_i}$, so dass $\tilde{E} = E \pm \varepsilon + J$ in die Gleichung eingesetzt werden muss. Die gesamte integrierte Niveaudichte ist dann gerade die Summe beider Beiträge, also

$$N_{\text{dia}}(E) = \frac{(E - \varepsilon + J)^f \Theta(E - \varepsilon + J) + (E + \varepsilon + J)^f \Theta(E + \varepsilon + J)}{f! \prod_{i=1}^f \omega_i}. \quad (3.27)$$

³Dies kann durch Einführung von Polarkoordinaten für die nuklearen Freiheitsgrade gemäß $R_i^2 = p_i^2 + \left[x_i - \frac{(2n-1)\kappa_i}{\omega_i} \right]^2$ und $\tan(\alpha_i) = p_i / \left[x_i - \frac{(2n-1)\kappa_i}{\omega_i} \right]$ erreicht werden.

Zur besseren Veranschaulichung der Qualität der unterschiedlichen Näherungen sollen einige numerische Resultate für verschiedene Modellsysteme gezeigt werden.

Zunächst wird der einfachste Fall nur einer Schwingungsmode betrachtet, für den sich Gl.(3.26) zu

$$N_{\text{map}}(E) = \frac{1 + \Gamma}{\omega} \left[E + \frac{(1 + \Gamma)^2}{3} \frac{\kappa^2}{2\omega} \right] \quad (3.28)$$

reduziert. Desweiteren sollen die Modellparameter denen entsprechen, die auch bei der Untersuchung von periodischen Orbits in Kap. 4.2 verwendet werden: $\varepsilon = 0$, $\omega = 0.1$ eV und $\kappa = \frac{1}{2}\omega$. Außerdem wird dasselbe Modell mit einem Energiebias von $\varepsilon = 0.25$ eV diskutiert.

In Abb. 3.1 werden die Ergebnisse für die diabatische Näherung sowie die Mapping-Resultate einerseits für $\Gamma = 1$ (d.h. unter Berücksichtigung der vollen NPE) und andererseits für $\Gamma = 0$ (d.h. ganz ohne NPE) mit den exakten quantenmechanischen Daten verglichen, die aus der Diagonalisierung der Hamilton-Matrix erhalten worden sind.

Es fällt auf, dass die diabatische Approximation für dieses Modellsystem zu einem sehr guten Ergebnis führt. Insbesondere erkennt man in Abb. 3.1 (b), dass im Fall eines Energiebias ε zuerst das untere Potential aufgefüllt wird und dann ab einer Energie $E = \varepsilon$ Zustände in beiden diabatischen Potentialen erlaubt sind, weshalb die Niveau-Anzahl $N(E)$ mit doppelter Steigung wächst und die Kurve an dieser Stelle einen Knick aufweist. Allerdings zeigt sich bei kleinen Energien, dass dort die Kopplung der beiden Potentialflächen eine größere Rolle spielt, weshalb deren Vernachlässigung im Fall des diabatischen Ansatzes zu Fehlern führt. Das Mapping-Resultat stellt dagegen mit voller NPE ($\Gamma = 1$) eine hervorragende Näherung der quantenmechanischen integrierten Zustandsdichte $N(E)$ dar. Auf der anderen Seite fällt auf, dass die fehlende Berücksichtigung der NPE ($\Gamma = 0$) ein völlig falsches Resultat liefert, welches die quantenmechanischen Daten massiv unterschätzt. Interessanterweise erhält man für den ehrenfesten mean-field-Ansatz ebenfalls dieses deutlich zu niedrige Ergebnis, weil in diesem Formalismus keine NPE berücksichtigt wird. Insbesondere konvergiert das mean-field-Verfahren daher auch nicht für hohe Energien, also dem eigentlichen klassischen Limes, gegen die Quantenmechanik. Von dieser Seite her erscheint das Mapping-Verfahren zur klassischen Approximation von Quantensystemen weitaus besser geeignet.

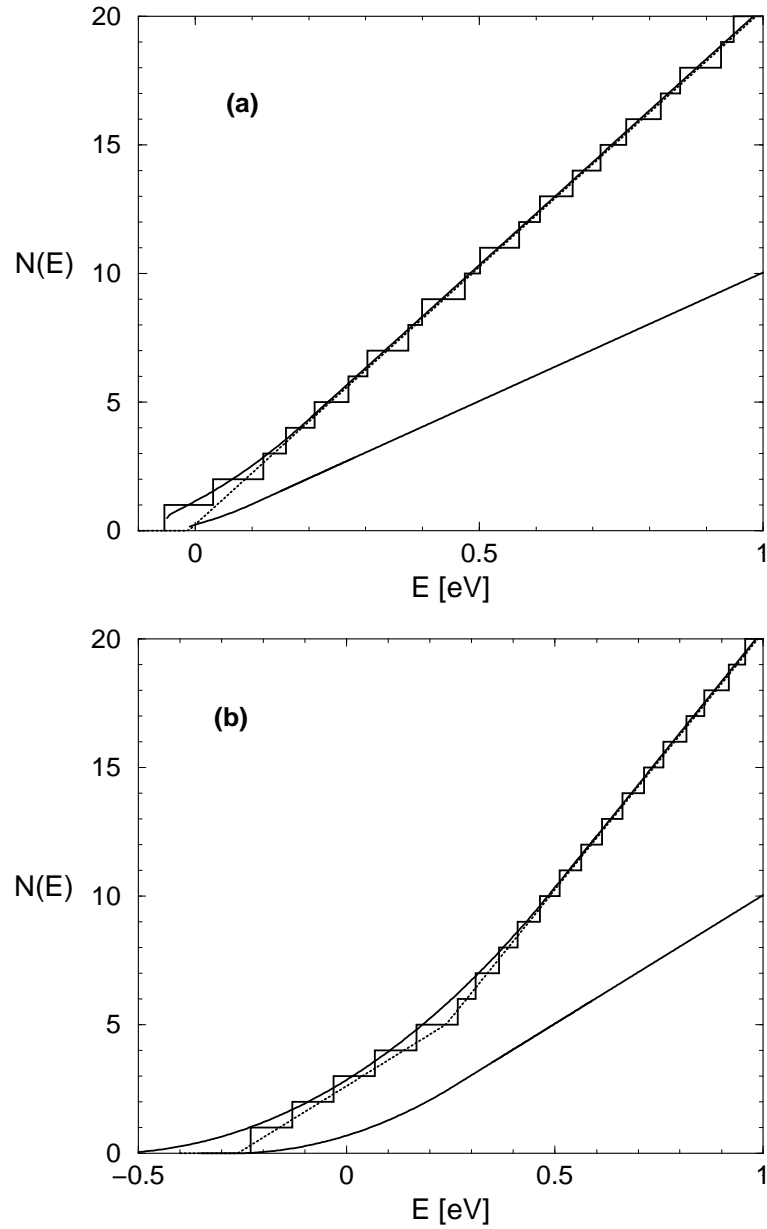


Abbildung 3.1: Integrierte Zustandsdichte $N(E)$ für ein eindimensionales Modell (a) ohne Energiebias $\varepsilon = 0$ sowie (b) mit $\varepsilon = 0.25$ eV: Quantenmechanische Treppenfunktion der Energieeigenwerte und klassisches Mapping-Resultat für $\Gamma = 1$ bzw. $\Gamma = 0$. Für den Energiebereich $E < (1 + \Gamma)g$ wurde das Mapping-Ergebnis numerisch berechnet. Die gepunktete Kurve zeigt die diabatische Approximation.

Die gleiche Untersuchung wird auch für ein Zwei-Moden-Modell durchgeführt. In diesem Spezialfall erhält man aus (3.26)

$$N_{\text{map}}(E) = \frac{(1 + \Gamma)}{\omega_1 \omega_2} \left[E^2 + E \frac{(1 + \Gamma)^2}{3} J + \frac{(1 + \Gamma)^2}{3} \frac{g^2}{2} + \frac{(1 + \Gamma)^4}{5} J^2 \right]. \quad (3.29)$$

Die Parameter der numerischen Berechnungen sind hier $\omega_1 = 0.1$ eV und $\kappa_1 = 0.05$ eV, $\omega_2 = 0.039$ eV und $\kappa_2 = 0.03$ eV sowie $g = 0.1$ eV. Der Energiebias beträgt wiederum $\varepsilon = 0.25$ eV.

Die Resultate für Mapping und diabatische Näherung sind in Abb. 3.2(a) dargestellt, wo in Graphik (b) auch noch ein Vier-Moden-Modell diskutiert wird mit den Parametern $\varepsilon = 0$, $\omega_1 = 0.1$ eV und $\kappa_1 = 0.05$ eV, $\omega_2 = 0.05$ eV und $\kappa_2 = 0.03$ eV, $\omega_3 = 0.038$ eV und $\kappa_3 = 0.02$ eV, $\omega_4 = 0.07$ eV und $\kappa_4 = 0.04$ eV, sowie $g = 0.1$ eV.

Im Vergleich zum eindimensionalen Modell fällt in Abb. 3.2 auf, dass die Mapping-Näherung nicht mehr exakt die Quantenmechanik reproduziert, sondern etwas darüber liegt. Allerdings wird der klassische Limes im Grenzfall großer Energien richtig wiedergegeben. Ist man stattdessen an geringeren Energien interessiert, bietet sich die Möglichkeit, durch Wahl von $\Gamma < 1$, d.h. der Berücksichtigung nur eines Teiles der NPE, die Größe des energetisch zugänglichen klassischen Phasenraums dem quantenmechanischen $N(E)$ anzupassen, um dann mit diesem „Fit-Parameter“ weitere interessierende dynamische Observablen zu modellieren.

Die Wahl eines solchen optimalen Γ soll hier kurz diskutiert werden. Betrachtet man als instruktives Beispiel den Spezialfall $\varepsilon = 0$, so vereinfacht sich die diabatische Näherung (3.27) zu

$$\begin{aligned} N_{\text{dia}}(E) &= 2 \frac{(E + J)^f}{f! \prod_{i=1}^f \omega_i} = 2 N_{\text{HO}}(E + J) \\ &= N_{\text{HO}}(E) \cdot \left[2 \sum_{i=0}^f \binom{f}{i} \left(\frac{J}{E} \right)^i \right]. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Da dieses diabatische Resultat eine einfache analytische Form besitzt und für die hier behandelten Spin-Boson-Modelle eine gute Näherung der exakten Quantenmechanik darstellt, liegt es nahe, den Bruchteil Γ der im Mapping-Formalismus zu berücksichtigenden NPE anhand dieser Formel zu fitten. Vernachlässigt man daher in (3.26) die Terme mit der Kopplung g , weil sie in dem diabatischen Ausdruck auch nicht vorkommen, erhält man

$$N_{\text{map}}(E) = N_{\text{HO}}(E) \cdot \left[\sum_{i=0}^f \frac{(1 + \Gamma)^{2i+1}}{2i + 1} \binom{f}{i} \left(\frac{J}{E} \right)^i \right]. \quad (3.31)$$

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Approximationen (3.30) und (3.31) besteht in den fettgedruckten Termen. Dabei wird der Faktor 2 (wegen der zwei

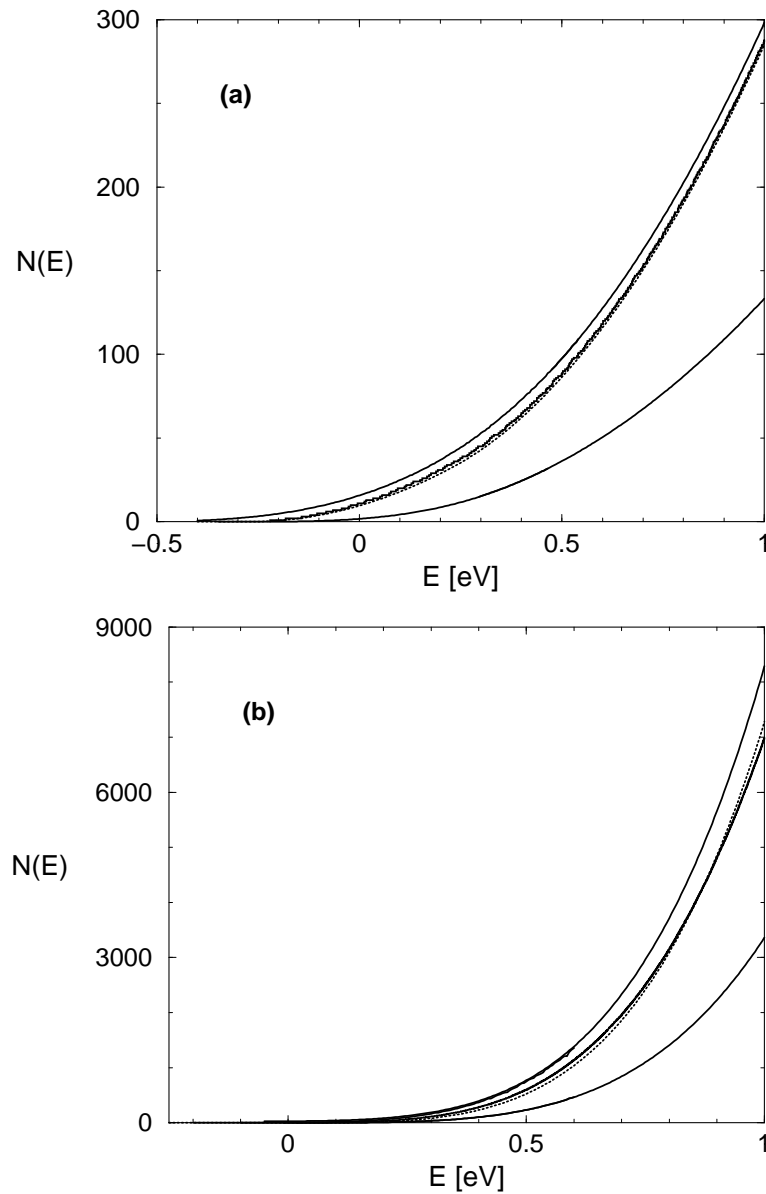


Abbildung 3.2: Integrierte Zustandsdichte $N(E)$ für (a) ein zweidimensionales und (b) ein vierdimensionales Modell (Parameter siehe Text): Quantenmechanische Treppenfunktion der Energieeigenwerte und klassisches Mapping-Resultat für $\Gamma = 1$ bzw. $\Gamma = 0$. Im Bereich niedriger Energien wurde das Mapping-Ergebnis numerisch berechnet. Die gepunktete Kurve zeigt die diabatische Approximation.

elektronischen Zustände) im diabatischen Fall durch einen komplizierteren Ausdruck in der Mapping-Formel ersetzt, der von Γ abhängt. Prinzipiell ließe sich nun durch Koeffizientenvergleich der optimale Wert von Γ bestimmen. Dies führt jedoch bei f Schwingungsmoden zu einer Gleichung in Γ vom Grad $2f + 1$, die analytisch nicht lösbar ist.

Ist man nur ungefähr an einem Wert von Γ interessiert, kann man jede Ordnung getrennt lösen, was zu $\Gamma_0 = 1$ führt und für $n \geq 1$

$$\Gamma_n = \sqrt[2n+1]{2(2n+1)} - 1 \quad (3.32)$$

ergibt. ⁴ Man beachte, dass für $n \rightarrow \infty$ folgt $\Gamma_n \rightarrow 0$.

Möchte man Γ z.B. für die ersten Ordnungen 0,1,2 näherungsweise bestimmen, kann man eine lineare Approximation gemäß

$$(\Gamma - 1) + f \frac{J}{E} m_1 (\Gamma - \Gamma_1) + \frac{f(f-1)}{2} \frac{J^2}{E^2} m_2 (\Gamma - \Gamma_2) = 0 \quad (3.33)$$

eingeführen, wobei in jeder Ordnung $\frac{(1+\Gamma)^{2n+1}}{2n+1} - 2$ durch $m_n(\Gamma - \Gamma_1)$ ersetzt wird. Die Steigung m_n erhält man entweder aus einer Taylor-Entwicklung, oder - und das stellte sich als sinnvoller heraus - als Steigung der Sekante, die durch die Nullstelle und den Wert bei $\Gamma = 1$ gegeben ist:

$$m_n = \frac{\frac{2^{2n+1}}{2n+1} - 2}{1 - \Gamma_n}.$$

Dieses Verfahren kann im Prinzip auf alle Ordnungen erweitert werden, was zu

$$\Gamma \approx \frac{1 + \sum_{n=1}^f \Gamma_n m_n \left(\frac{f}{n} \right) \left(\frac{J}{E} \right)^n}{1 + \sum_{n=1}^f m_n \left(\frac{f}{n} \right) \left(\frac{J}{E} \right)^n} \quad (3.34)$$

führt. Hieraus erkennt man beispielsweise, dass bei fester Energie E der Wert von $\Gamma \rightarrow 0$ geht, wenn die Anzahl der Moden steigt ($f \rightarrow \infty$). Modelle sehr kleiner Moleküle mit nur wenigen Schwingungsmoden liefern einen Wert für Γ von 0.8-1, während typischerweise $\Gamma \approx 0.5$ bei Systemen mit etwas mehr Schwingungsfreiheitsgraden verwendet wird.

Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass der Wert für das optimale Γ ebenfalls gegen null geht, wenn die Anzahl der betrachteten elektronischen Niveaus erhöht wird [78].

⁴Die nächsten Werte sind $\Gamma_1 = 0.817, \Gamma_2 = 0.585, \Gamma_3 = 0.458$.

Die gleiche Untersuchung kann auch für ein Modell mit $f - 1$ harmonischen Tuning-Moden und einer Kopplungsmode x_c durchgeführt werden, d.h. anstelle der konstanten Kopplung betrachtet man hier $V_{12} = V_{21} = g \cdot x_c$.

In diesem Fall lautet der klassische Mapping-Hamiltonian:

$$H = \sum_{i=1,c}^{f-1} \frac{1}{2} \omega_i (x_i^2 + p_i^2) + (2n - 1) \Delta + g x_c \cos q \sqrt{(2n + \Gamma)(2 + \Gamma - 2n)}, \quad (3.35)$$

und die integrierte Niveaudichte $N(E)$ kann analog zum Spin-Boson-Modell berechnet werden. Anstelle von Gleichung (3.26) erhält man nun

$$\begin{aligned} N_{\text{map}}(E) &= (1 + \Gamma) N_{\text{HO}}(E) \cdot \left\{ 1 + \frac{f}{E} \left[\frac{(1 + \Gamma)^2}{3} \left(J + \frac{g^2}{2\omega_c} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{f(f - 1)}{2E^2} \left[\frac{(1 + \Gamma)^2}{3} \varepsilon^2 + \frac{(1 + \Gamma)^4}{5} \left(J^2 + \left(\frac{g^2}{2\omega_c} \right)^2 + \frac{2}{3} J \frac{g^2}{2\omega_c} \right) \right] \right\} \\ &\quad + \mathcal{O}(E^{f-3}). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Man beachte, dass die Kopplung in diesem Fall immer quadratisch als g^2 auftaucht, und zwar in jeder Ordnung der Entwicklung. Im zuvor diskutierten Modell mit konstanter Kopplung kam g nur in den geraden Ordnungen vor, also erstmals bei E^{f-2} . Dies zeigt, dass das System mit einer Kopplungsmode sehr viel sensitiver auf g reagiert als das Spin-Boson-Modell.

Da in der diabatischen Näherung die Kopplung per definitionem vernachlässigt wird, sind hier die beiden Resultate identisch. Daher erkennt man in Abb. 3.3(a), dass die diabatische Approximation im dargestellten numerischen Beispiel eines Zwei-Moden-Modells mit den Parametern $\omega_1 = 0.1$ eV und $\kappa_1 = 0.05$ eV, $\omega_c = 0.039$ eV, $g = 0.1$ eV und $\varepsilon = 0.25$ eV das exakte Quantenresultat nur unzureichend wiedergibt. Die adiabatische Näherung reproduziert die Quantenreferenz sehr gut, hat aber den Nachteil, dass sie nicht analytisch sondern nur numerisch z.B. durch Monte-Carlo-Integration berechnet werden kann. Lediglich für sehr niedrige Energien kann man u.U. die Wurzel in (2.2) näherungsweise in eine Potenzreihe entwickeln und das entstehende Integral analytisch lösen. Die Mapping-Formel (3.36) ist dagegen rein analytisch. Wie in Abb. 3.3 (b) ersichtlich, über- bzw. unterschätzt das Mapping-Ergebnis mit voller ($\Gamma = 1$) bzw. ganz ohne ($\Gamma = 0$) NPE das Quantenresultat deutlich. Allerdings ergibt sich ein besserer Fit, wenn man die NPE nur zu einem Teil berücksichtigt, d.h. einen geeigneten Wert wie z.B. $\Gamma = 0.8$ verwendet.

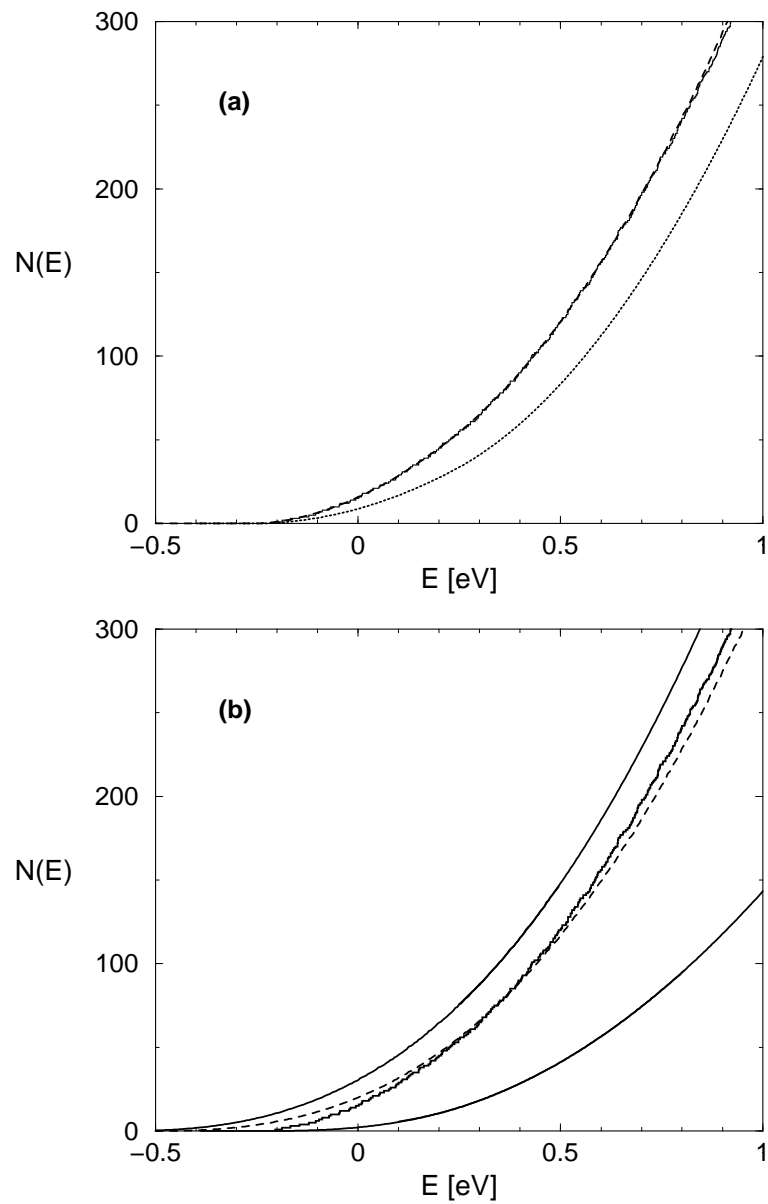


Abbildung 3.3: Integrierte Zustandsdichte $N(E)$ für ein zweidimensionales Modell mit Kopplungsmode: Die quantenmechanische Stufenfunktion wird verglichen (a) mit der adiabatischen (gestrichelt) und diabatischen Approximation (gepunktet) sowie (b) mit dem klassischen Mapping-Resultat für $\Gamma = 1$, $\Gamma = 0$ (jeweils durchgezogen) und $\Gamma = 0.8$ (gestrichelt). Im Bereich niedriger Energien wurde das Mapping-Ergebnis numerisch berechnet.

Kapitel 4

Phasenraum-Untersuchung der klassischen Dynamik

Nachdem durch den Mapping-Formalismus im letzten Kapitel eine klassische Formulierung für nichtadiabatische Quantendynamik in vibronisch gekoppelten Molekülmodellen gefunden werden konnte, soll nun dieses klassische Analogon und seine Dynamik eingehend studiert werden. Den größten Raum wird dabei die Diskussion vollkommen neuer vibronischer periodischer Orbits einnehmen, mit deren Hilfe einige quantenmechanische Observablen simuliert und auf physikalisch intuitive Weise erklärt werden können.

Als möglichst einfaches System wird ein Zwei-Zustand-Modell mit einer harmonischen Schwingungsmode und konstanter Kopplung $V_{12} = V_{21} = g$ der beiden elektronischen Niveaus betrachtet. Die diabatischen Potentiale lauten $V_n = \frac{1}{2}\omega x^2 + \kappa_n x$, wobei eine symmetrische Verschiebung $\kappa_1 = -\kappa_2 \equiv \kappa$ angenommen wird, wodurch das Modell äquivalent zum bekannten Spin-Boson-Problem ist [79].

Abbildung 4.1 zeigt diese diabatischen Potentialkurven, die sich bei $x = 0$ schneiden, sowie die entsprechenden adiabatischen Potentiale, bei denen man eine vermiedene Kreuzung erkennen kann. Für dieses System ergibt sich aus (3.19) die spezielle Hamiltonfunktion

$$H = \frac{\omega}{2}(p^2 + x^2) + (2n - 1)\kappa x + g\sqrt{(2n + 1)(3 - 2n)} \cos q, \quad (4.1)$$

die im weiteren Verlauf der Untersuchung benutzt werden wird. Als Parameter werden $g = 0.1$ eV, $\omega = g$ und $\kappa = 0.5g$ gewählt, was von der Größenordnung her realistischen Molekülmodellen entspricht.

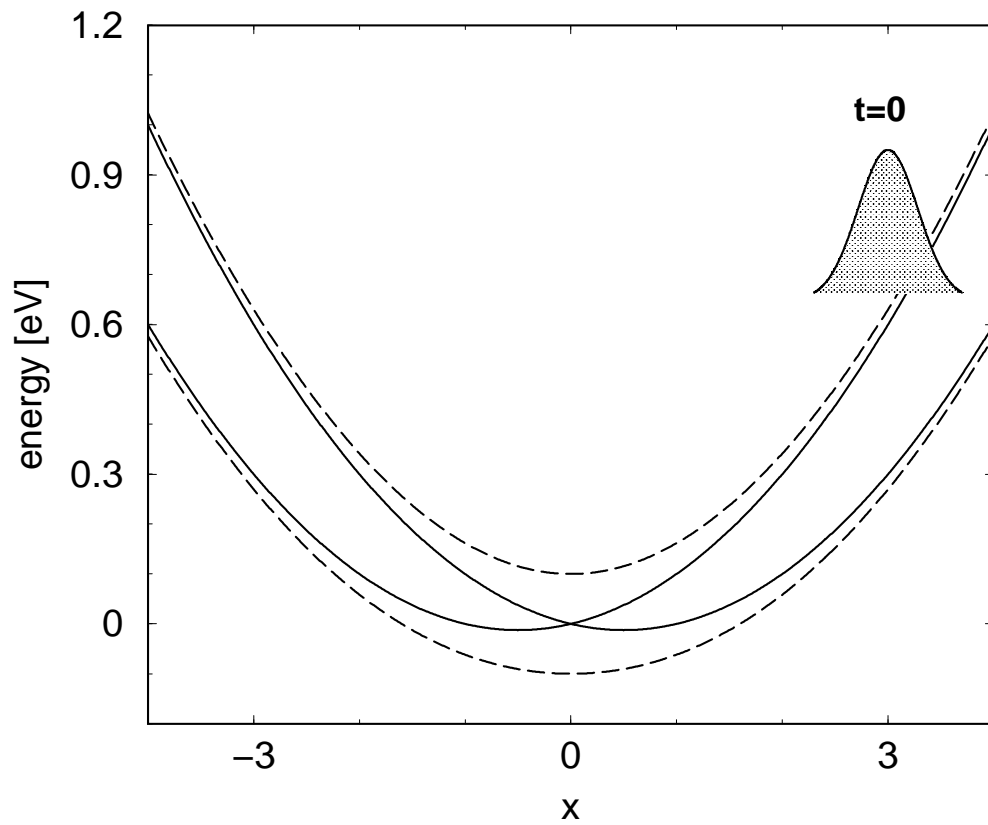


Abbildung 4.1: Diabatische (durchgezogene Kurve) und adiabatische (gestrichelte Kurve) Potentialkurven für das betrachtete eindimensionale Zwei-Zustand-Modell. Das gaußsche Wellenpaket deutet den präparierten Anfangszustand des Systems bei $t = 0$ an.

4.1 Poincaré-Schnitte

In diesem Abschnitt wird die klassische Dynamik des gemappten Zwei-Zustand-Modells mit Hilfe von Poincaré-Schnitten (PS) untersucht [80]. Ähnliche Studien sind bereits für den ehrenfesten „mean-field“-Ansatz [81] sowie für das klassische „electron analog“-Modell [82] durchgeführt worden. Die PS erhält man durch Festlegen der Gesamtenergie E und der elektronischen Winkelvariable q , indem man die Schnittpunkte jeder klassischen Trajektorie mit der (x, p) -Fläche darstellt, wobei x und p die nuklearen Phasenraumkoordinaten sind. Für feste Werte von E , q , x und p ist auch die verbleibende elektronische Koordinate n bestimmt [vgl. Gl. (A.17)] und es kann eine lange Trajektorie mit diesen Anfangswerten berechnet werden. Ein erstes Beispiel hierfür ist in Abb. 4.2(a) dargestellt, wo der Poincaré-Schnitt bei $q = 0$ (für die Durchstossrichtung $\dot{q} > 0$) und $E = 0.65$ eV gezeigt wird. Wie in Abb. 4.1 skizziert, entspricht diese Energie gerade einer Anregung des Systems auf die diabatische Potentialfläche $|\psi_2\rangle$ bei $x = 3$, d.h. $E = V_2(x = 3) + \frac{1}{2}\omega$. In jedem PS sind die Grenzen des energetisch zugänglichen Phasenraums mit durchgezogenen Linien markiert.

In Abb. 4.2 erkennt man, dass das hier betrachtete Modell eine gemischte Dynamik zeigt: Weite Teile des energetisch erlaubten Phasenraums zeigen chaotisches Verhalten, aber es gibt auch Inseln regulärer Dynamik. Wie von Percival [83] beschrieben, können diese integrierbaren Inseln auf zwei Arten zum gesamten Phasenraum-Mittel dynamischer Korrelationsfunktionen beitragen. Zum einen sind sie natürlich ein Teil des Phasenraums, über den integriert werden muss, zum anderen werden Korrelationsfunktionen, die zum chaotischen (ergodischen) Teil gehören, durch Trajektorien beeinflusst, die an hierarchischen Phasenraum-Strukturen an den Grenzen zu diesen Inseln „kleben“ bleiben. Es ist daher notwendig, die von diesen integrierbaren Inseln verursachte Dynamik zu verstehen, wenn man mögliche Rekurrenzen in quantenmechanischen Korrelationsfunktionen mittels einer Untersuchung des klassischen Phasenraums beschreiben möchte.

Um sicherzustellen, dass keine wichtigen Eigenschaften des Phasenraums übersehen werden, wenn man sich bei der Diskussion von Poincaré-Schnitten auf nur einen Wert der elektronischen Phase ($q = 0$) beschränkt, zeigt Abb. 4.2 ebenfalls die PS für (b) $q = \pi/2$ und (c) $q = \pi$. Mit der Variation von q beobachtet man eine Deformation sowohl des energetisch zugänglichen Bereichs im Phasenraum als auch der integrierbaren Inseln. Eine ausführlichere Untersuchung zeigt, dass jedoch keine neuen Informationen durch die Variation von q gewonnen werden können, weshalb im Folgenden immer der Fall $q = 0$ angenommen wird.

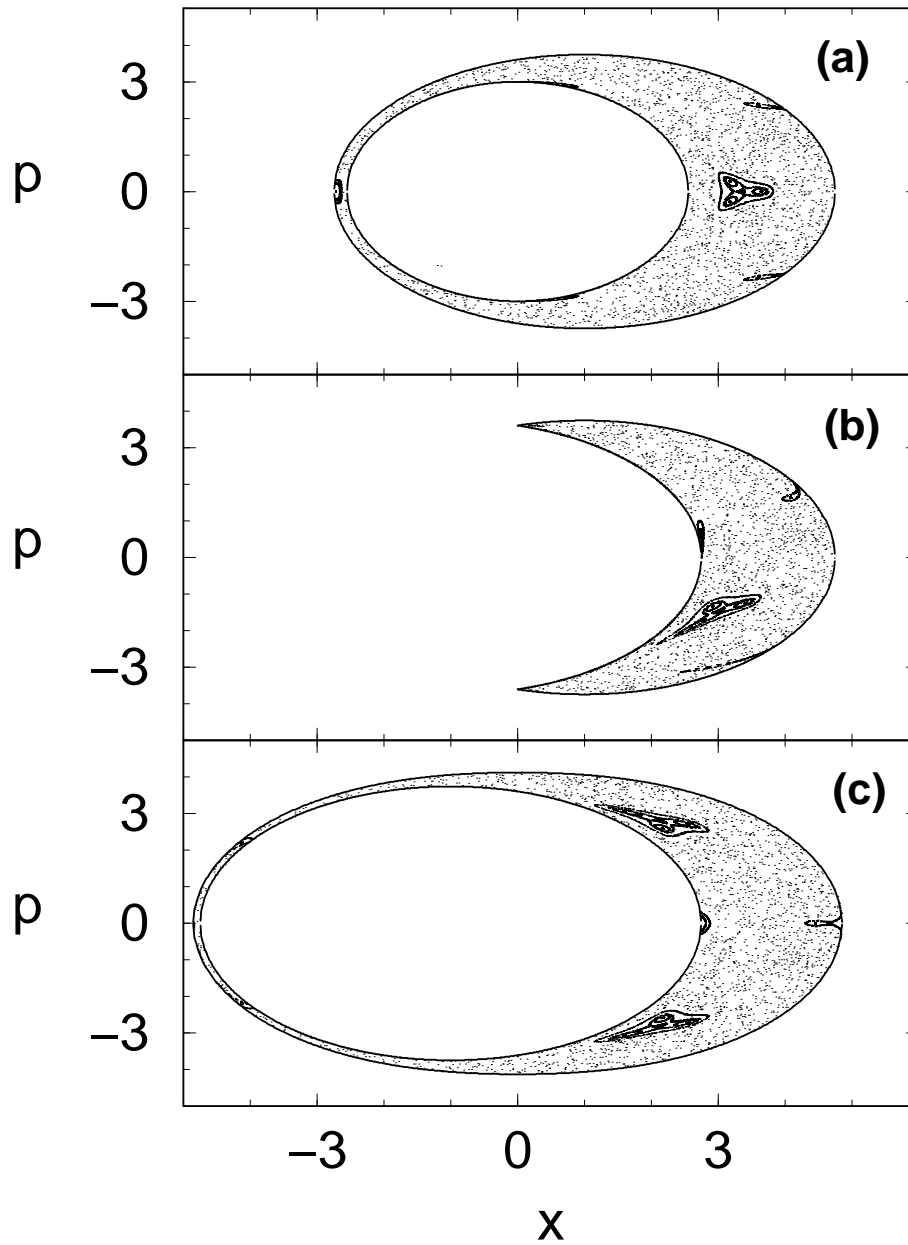


Abbildung 4.2: Poincaré-Schnitte für das gemappte Zwei-Zustand-System (4.1) bei der Energie $E = 0.65$ eV. Die elektronische Phase q ist bei Werten von (a) $q = 0$, (b) $q = \pi/2$ und (c) $q = \pi$ fixiert.

Es ist interessant zu analysieren, wie die Dynamik im Phasenraum des gemappeten Zwei-Zustand-Modells von der Gesamtenergie E des Systems abhängt. Abbildung 4.3 zeigt PS für Energien zwischen 0.1 und 1.5 eV und macht deutlich, dass der zugängliche Phasenraum bei mehr zur Verfügung gestellter Energie größer wird. Diese Grenzen des energetisch erlaubten Phasenraums sind durch

$$\begin{aligned} p_{\max}(x) &= \pm \sqrt{\frac{2}{\omega} \left(E - \frac{\omega}{2} x^2 + 2\kappa x \right)}, \\ p_{\min}(x) &= \pm \sqrt{\frac{2}{\omega} \left(E - \frac{\omega}{2} x^2 - 2\sqrt{\kappa^2 x^2 + g^2} \right)} \end{aligned} \quad (4.2)$$

gegeben, wobei $p_{\max}(x)$ die äußere Grenze beschreibt und $p_{\min}(x)$ für den verbotenen Bereich in der Mitte verantwortlich ist - eine detaillierte Herleitung hierfür findet sich im Anhang A.3. Wird die Energie erhöht, kann man zwei unterschiedliche Effekte beobachten: Erstens erscheint die Projektion des entsprechenden Phasenraums im PS in der Form einer Ellipse, da bei großen Energien die Bewegung hauptsächlich durch das Potential des harmonischen Oszillators bestimmt wird, zweitens besteht diese Ellipse aus einem schmalen Band chaotischer Dynamik. Reduziert man die Energie andererseits, erhält man eine höhere Anzahl integrierbarer Inseln im Vergleich zum chaotischen Phasenraumanteil. Bei sehr niedrigen Energien ($E \leq 2g = 0.2$ eV) ändert sich das qualitative Bild: Die Bewegung ist nun größtenteils integrierbar und die verbotene Zone in der Mitte der Ellipse ist verschwunden [d.h. $p_{\min}(x) = 0$].

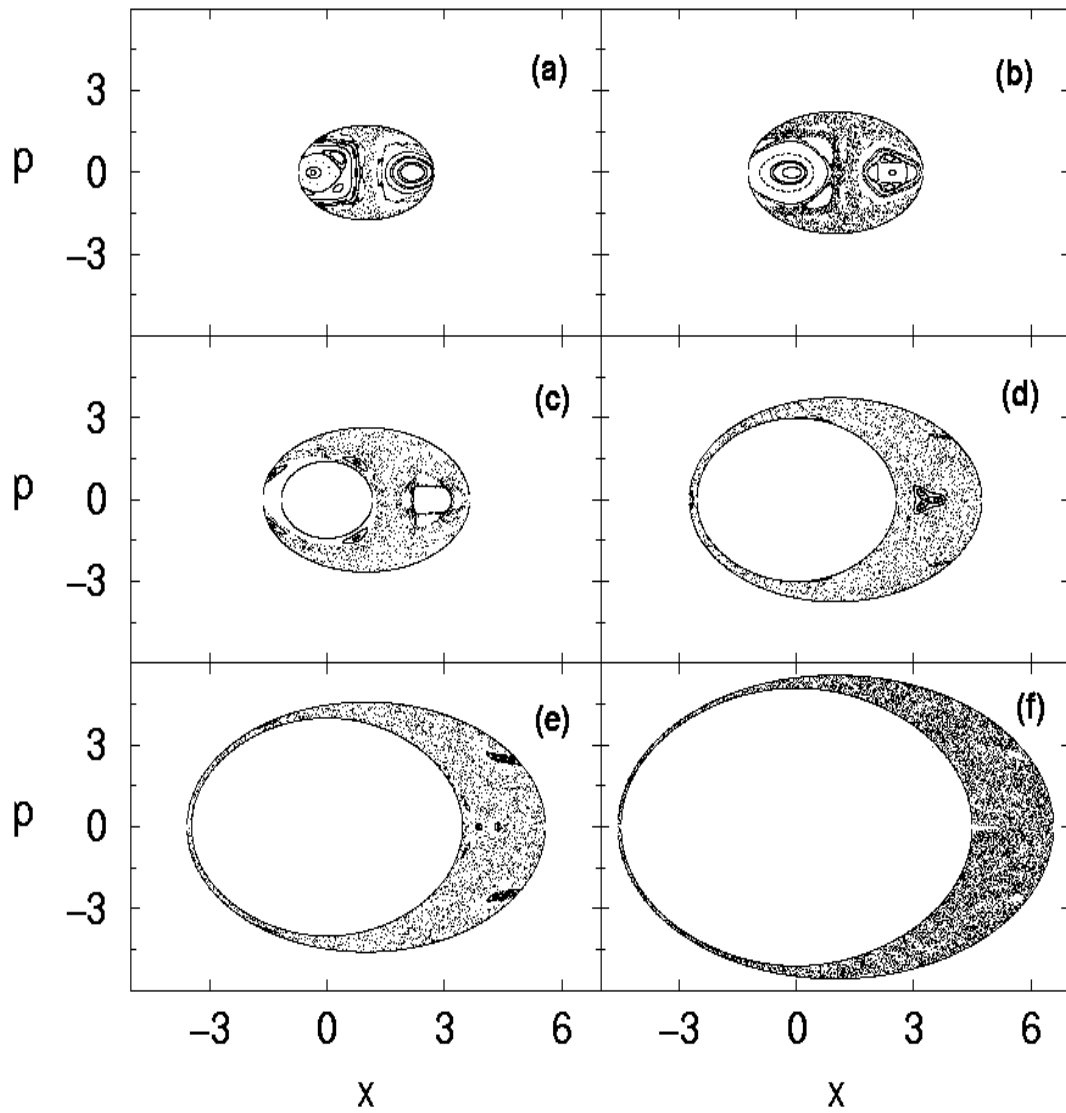


Abbildung 4.3: Poincaré-Schnitte für das gemappte Zwei-Zustand-System (4.1) bei $q = 0$ und den Energien $E =$ (a) 0.1 eV, (b) 0.2 eV, (c) 0.3 eV, (d) 0.65 eV, (e) 1.0 eV und (f) 1.5 eV.

4.2 Vibronische Periodische Orbits

Um die periodischen Orbits (PO) des Systems zu finden, muss man die Fixpunkte (oder periodischen Punkte) der Poincaré-Abbildung bestimmen [84]. Diese Punkte, die zu einigen repräsentativen POs gehören, sind in Abb. 4.4 für das gemappte Zwei-Zustand-System (4.1) bei einer Gesamtenergie von $E = 0.65$ eV gezeigt. Die Eigenschaften der zugehörigen Orbits sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die römischen Zahlen, mit denen die POs beschriftet werden, geben an, wie oft die Trajektorie durch die (x, p) -Ebene des Poincaré-Schnitts läuft, bis eine Periode beendet ist.¹ So werden die beiden kürzesten Orbits, die nur einen einzigen Schnittpunkt mit dem PS haben, als Ia und Ib bezeichnet und Orbits der Periode I genannt. Die entsprechenden Fixpunkte liegen auf der x -Achse bei $p = 0$ und $x = 3.330$ bzw. $x = -2.725$. Die meisten POs, die gefunden wurden, sind stabil² und liegen innerhalb der Inseln regulärer Dynamik.

Tabelle 4.1: Startwerte (x, p) für $q = 0$, Periodendauer T , Symmetrie (ja/nein), und Ljapunov-Exponenten λ pro Periode einiger repräsentativer vibronischer periodischer Orbits des gemappten Zwei-Zustand-Systems (4.1) bei einer Gesamtenergie von 0.65 eV.

Orbit	x	p	T [fs]	Sym	λ
Ia	3.330	0	39.2	j	0
Ib	-2.725	0	36.4	j	0
II	3.599	-2.352	46.3	n	0
IIIa	3.163	-0.275	117.8	j	0
IIIb	3.261	0	117.8	j	0.19
V	2.9216	0	196.6	n	0
VIa	4.061	-0.373	157.6	n	1.63
VIb	3.663	-1.736	135.1	j	2.99
VIII	2.995	0.2	314.4	n	0

Mit Ausnahme der Orbits Ib und II findet sich die Mehrzahl der stabilen Orbits in der größten und wichtigsten integrierbaren Inseln um $(x, p) = (3.33, 0)$ herum, weshalb dieser Bereich des Phasenraums in Abb. 4.4(b) nochmals vergrößert dargestellt ist. In dieser Insel konnten POs bis zur Periode 13 gefunden werden. Darüberhinaus lassen sich zahlreiche instabile Orbits finden, deren Fixpunkte (z.B. für VIa,b) in den chaotischen Regionen des Phasenraums liegen. Eine Ausnahme bildet dabei das kürzeste instabile Orbit IIIb, welches innerhalb der inte-

¹Man beachte, dass diese Definition von dem speziell gewählten Poincaré-Schnitt, d.h. von dem Wert der festgehaltenen Variablen q abhängt.

²Genauer gesagt sind diese Orbits marginal stabil, was bedeutet, dass ihr Ljapunov-Exponent null ist.

graben Insel liegt und als heteroklin bezeichnet wird [80].

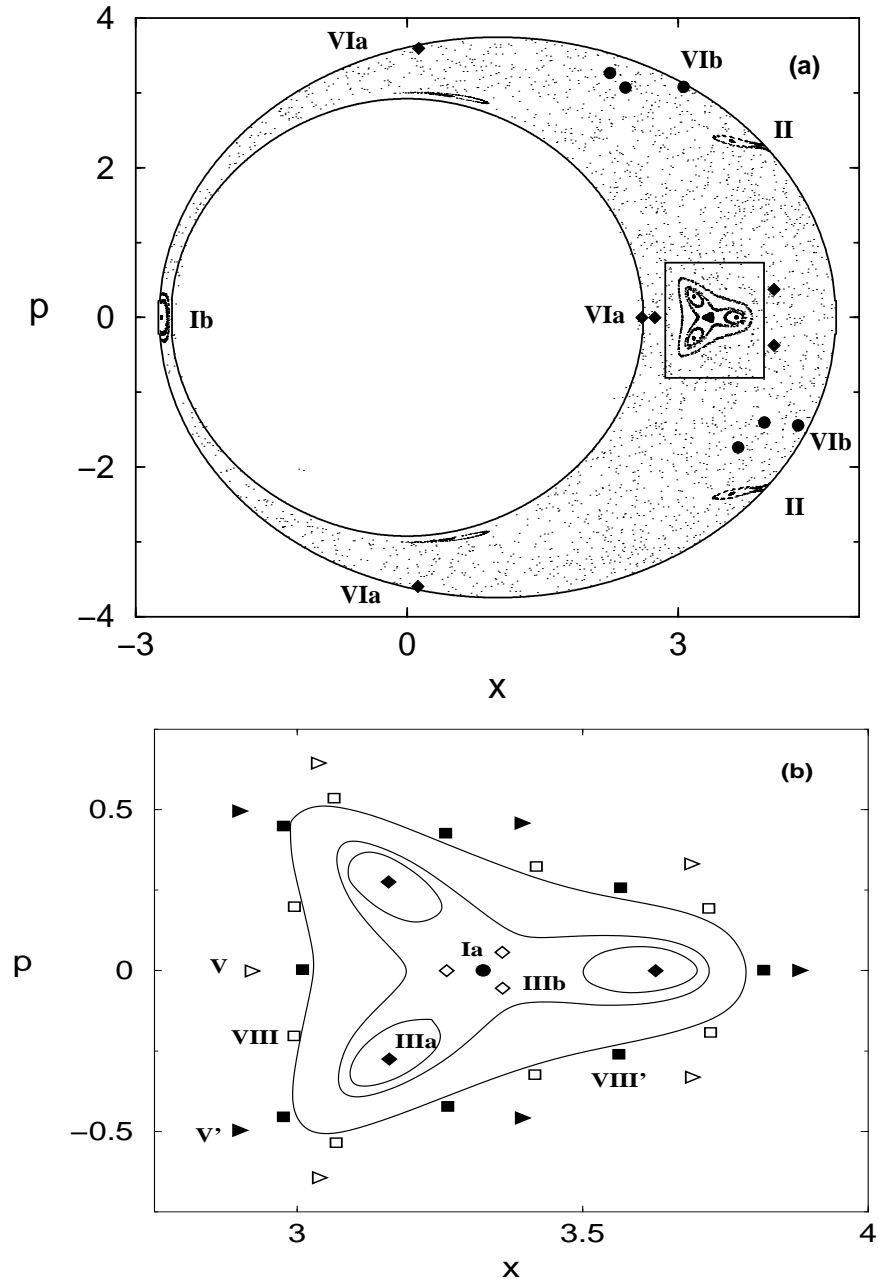


Abbildung 4.4: Fixpunkte der Poincaré-Abbildung bei einer Energie von $E = 0.65$ eV. Die römischen Zahlen geben an, wie oft das entsprechende Orbit den PS schneidet. In (b) ist eine Vergrößerung der wichtigsten integrablen Insel um $(x, p) = (3.33, 0)$ herum gezeigt. Die durchgezogenen Linien stellen dabei verschiedene Tori des Systems dar.

Beschreibt man die nukleare Dynamik wie üblich mit der Koordinate x kann man das vibronische periodische Orbit in der (n, x) -Ebene darstellen. Dabei ist zu beachten, dass es sich um die Population des *diabatischen* Zustands $|\psi_n\rangle$ handelt, der zur Definition des molekularen Hamiltonian verwendet wurde. Zu Interpretationszwecken ist es jedoch oftmals günstig, in die *adiabatische* Darstellung zu wechseln [siehe Gl. (1.2)] und auch die adiabatische Population n_{ad} einzuführen, wobei $n_{\text{ad}} = -\frac{1}{2}$ zum unteren und $n_{\text{ad}} = \frac{3}{2}$ zum oberen Niveau gehört. Dadurch lassen sich die POs auch in der (n_{ad}, x) -Ebene veranschaulichen.

Abbildung 4.5 zeigt die diabatische (links) und adiabatische (rechts) Darstellung einiger POs des vibronisch gekoppelten Systems. Außer Orbit VIb sind alle dargestellten Orbits „self-retracing“, d.h. laufen den selben Weg zwischen zwei Umkehrpunkten hin und zurück. Sämtliche POs zeigen die Symmetrie der zugrunde liegenden Potentiale, die in Abb. 4.1 dargestellt sind: Die adiabatischen Potentiale sind spiegelsymmetrisch zur Achse $x = 0$, die diabatischen werden bei einer Reflektion an dieser Achse gerade vertauscht ($V_1 \leftrightarrow V_2$). Als direkte Konsequenz daraus sind die diabatischen Orbits entweder punktsymmetrisch zu $(x, n) = (0, 0.5)$, wie beispielsweise Ia oder Ib, oder sie treten als Dubletts auf, wobei die beiden Partnerorbits durch Reflektion an der Achse $x = 0$ und gleichzeitiger Transformation $n \leftrightarrow 1-n$ ineinander übergehen (z.B. Orbits II oder V). Die Startwerte (x, p) und (x', p') solcher Partner-POs erfüllen $(x', p') = (-x, -p)$. Übertragen in die adiabatische Darstellung bedeutet das: Entweder die adiabatischen Orbits sind spiegelsymmetrisch zu $x = 0$, oder es gibt ein spiegelsymmetrisches Partnerorbit.

Eine noch anschaulichere Darstellung der POs erhält man, wenn man die periodischen Bahnen direkt in die diabatischen bzw. adiabatischen Potentiale einzeichnet. Dazu verwendet man am geschicktesten die elektronische Population N , die in Gl.(3.20) definiert worden ist und als Projektion von n in das Intervall $[0; 1]$ verstanden werden kann. Der Wert von $N = 0$ bedeutet dabei, dass das Orbit vollständig auf der unteren Potentialkurve verläuft, während $N = 1$ eine komplette Besetzung des oberen Potentials anzeigt. Deshalb werden in Abb. 4.6 neben den periodischen Bahnen in der (N, x) -Ebene auch noch die Kurven $NV_2 + (1-N)V_1$ in den diabatischen sowie $N_{\text{ad}}W_2 + (1-N_{\text{ad}})W_1$ in den adiabatischen Potentialen gezeigt.

Im Folgenden sollen nun einige Eigenschaften der kürzesten POs im Detail diskutiert werden, weil sich später zeigen wird, dass hauptsächlich diese Orbits die Kurzzeitdynamik des betrachteten Systems beeinflussen. Das kürzeste PO, Orbit Ib, schwingt zwischen den beiden Umkehrpunkten bei $x \approx \pm 2.725$ hin und her. Dabei oszilliert es zwischen den diabatischen Zuständen $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$, während es im Wesentlichen auf dem oberen adiabatischen Niveau lokalisiert ist, wie man in Abb. 4.6 A gut sehen kann. Diese Tatsache erklärt die Periodendauer von 36.4 fs, die sehr gut mit der Periode $T_2^{\text{ad}} = 35$ fs für einen quadratischen Fit des oberen adiabatischen Potentials übereinstimmt. Dagegen bleiben Orbit IIa (siehe Abb. 4.6 B) und sein symmetrisches Partnerorbit hauptsächlich auf der

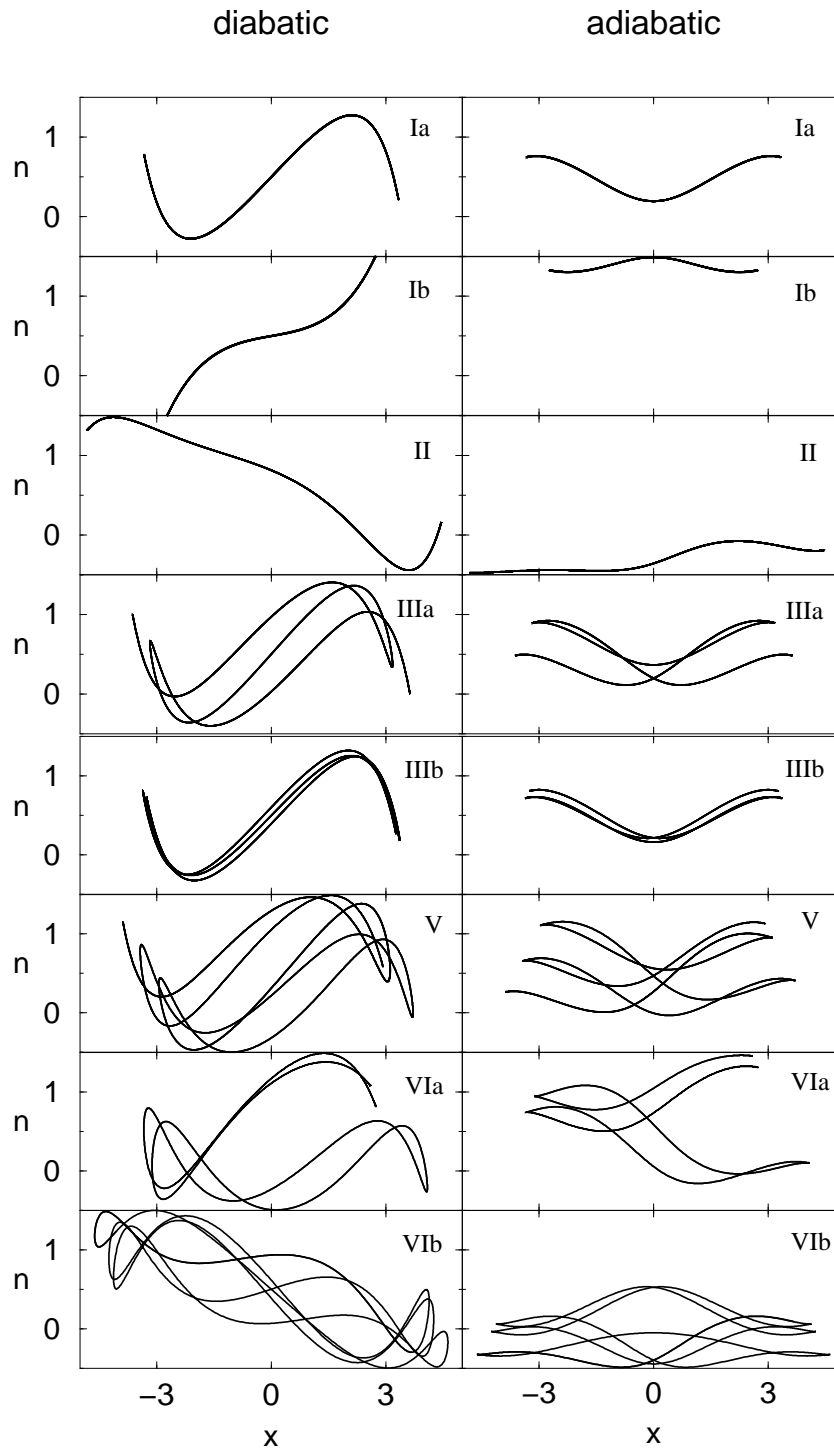


Abbildung 4.5: Vibronische periodische Orbits eines gekoppelten elektronischen Zwei-Zustand-Systems mit einer harmonischen Schwingungsmode. Alle Orbits sind dargestellt als Funktion der nuklearen Koordinate x und der elektronischen Population n , genauer gesagt $n = n_{\text{di}}$ (linke Seite) bzw. $n = n_{\text{ad}}$ (rechte Seite). Die Gesamtenergie des Systems ist $E = 0.65\text{eV}$.

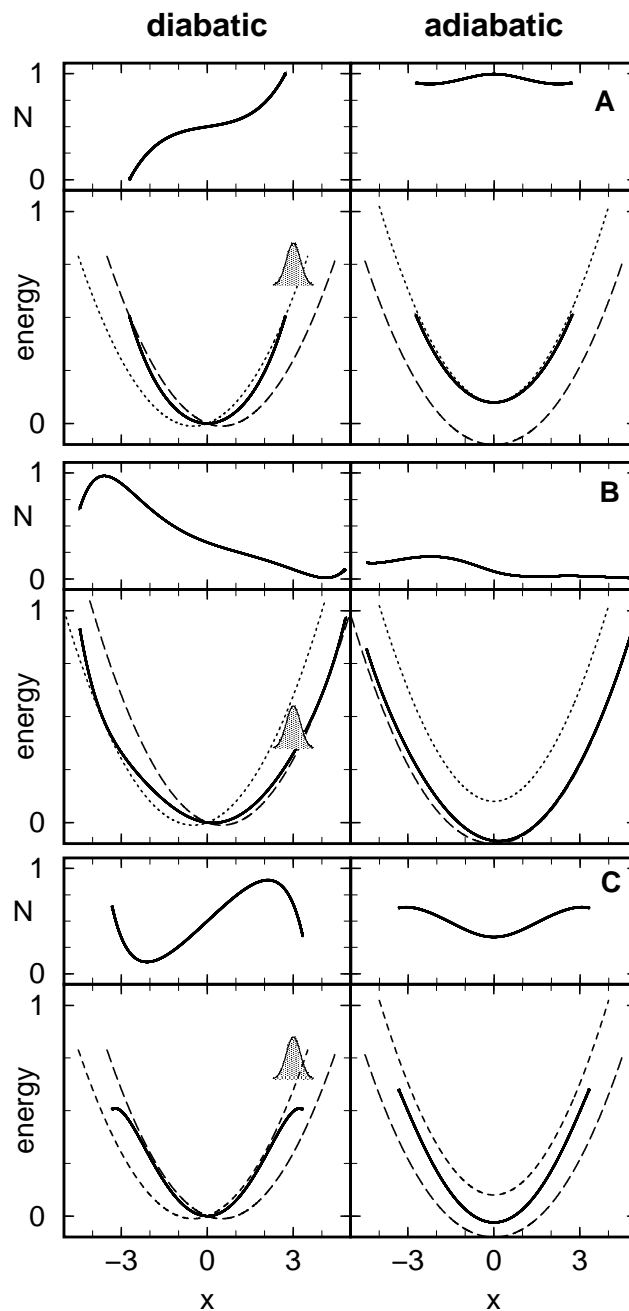


Abbildung 4.6: Andere Darstellung der vibronischen periodischen Orbits des Zwei-Zustand-Systems. Zusätzlich zur klassischen Trajektorie in der (N, x) -Ebene werden die POs auch noch in die diabatischen Potentiale V_1, V_2 (gestrichelte und gepunktete Kurven auf der linken Seite) sowie die entsprechenden adiabatischen Potentiale W_1, W_2 (rechte Seite) eingezeichnet. Das schematische gaußsche Wellenpaket deutet die Anfangsbedingung an und zeigt, dass die Orbits Ia und Ib (Graphik C und A) verantwortlich für die Kurzzeitdynamik nach impulsiver Anregung in V_2 sind, während Orbit IIa (Graphik B) und sein symmetrisches Partnerorbit bei der Anregung in V_1 eine wichtige Rolle spielen.

unteren adiabatischen Fläche, weshalb seine Periodendauer von 46.3 fs in der Nähe von $T_1^{\text{ad}} = 50$ fs liegt. Neben solchen POs, deren Dynamik im Wesentlichen auf eine adiabatische Potentialfläche beschränkt ist, gibt es auch noch Orbits, die sich auf oder zwischen verschiedenen adiabatischen Niveaus bewegen. Das kürzeste Orbit aus dieser Kategorie ist Ia (siehe Abb. 4.6 C) mit einer Periode von 39.2 fs. Während die adiabatische Population Werte um $n_{\text{ad}} = 0.5$ herum annimmt, zeigt das PO in der diabatischen Basis Oszillationen mit der Rabi-Frequenz $W(x) = \sqrt{[V_2(x) - V_1(x)]^2 + 4g^2}$. Mittelt man $W(x)$ über das gesamte Orbit, erhält man ≈ 12 fs als Periode dieser diabatischen Oszillation, d.h. während eines Umlaufs in x schwingt die Trajektorie ungefähr dreimal zwischen den diabatischen elektronischen Zuständen hin und her.

Es stellt sich heraus, dass das Orbit Ia von besonderer Wichtigkeit ist, da es im Zentrum der größten integrablen Insel liegt, und daher in seinem Umkreis viele POs zu finden sind, die als Wiederholung dieses Orbits mit leicht verschobenen Umkehrpunkten zu interpretieren sind. Beispiele hierfür sind IIIa, V und VIII mit drei, fünf bzw. acht Wiederholungen.

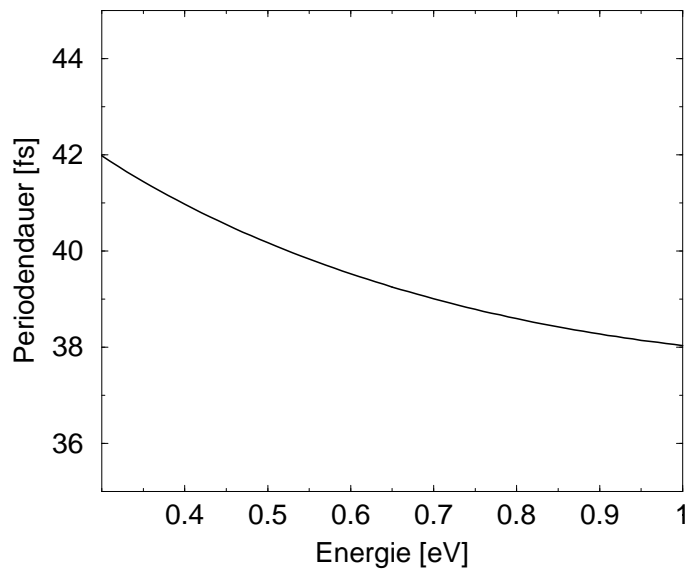


Abbildung 4.7: Periodendauer von Orbit Ia in Abhängigkeit der Energie E .

Es ist bekannt, dass Anzahl und vor allem Eigenschaften der periodischen Orbits sehr empfindlich von der Gesamtenergie E des Systems abhängen. Betrachtet man beispielsweise sehr niedrige Energien, so wird ein zweidimensionales System nur zwei verschiedene „Familien“ von Orbits besitzen, nämlich gerade die Eigenschwingungen des Systems. Erhöht man die Energie, können durch Bifurkationen neue PO-Familien aus den ursprünglichen entstehen [85]. Eine umfassendere Studie dieses Sachverhalts würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und ginge an

der eigentlichen Zielstellung des Themas vorbei, deshalb soll die Energieabhängigkeit nur an speziellen POs exemplarisch untersucht werden. Abbildung 4.7 zeigt z.B. die Periodendauer des wichtigsten Orbits Ia als Funktion der Gesamtenergie. Um die entsprechenden Daten zu erhalten, wurde ein iteratives Verfahren verwendet, in dem der Fixpunkt (x, p) , der zu einer bestimmten Energie E_0 gehört, als Startpunkt für den Such-Algorithmus periodischer Bahnen bei der neuen Energie $E_0 + \Delta E$ eingestzt wird. Wie in Abb. 4.7 ersichtlich ändert sich die Dauer des Orbits Ia im gesamten Energiebereich $0.3 \text{ eV} \leq E \leq 1 \text{ eV}$ nur sehr wenig. Auf der anderen Seite sei angemerkt, dass das andere PO mit Periode 1, das Orbit Ib, bei Energien über 0.65 eV nicht mehr gefunden werden kann, weil dann der Fixpunkt außerhalb des energetisch zugänglichen Phasenraumbereichs liegen würde.

4.2.1 Berechnung quantenmechanischer Observablen

Um eine klassische Untersuchung der nichtadiabatischen Quantendynamik durchführen zu können, ist es notwendig, eine quasiklassische Approximation herzuleiten, in der zeitabhängige Größen des vibronisch gekoppelten Systems durch die vibronischen periodischen Orbits des klassischen Analogons ausgedrückt werden. Es ist allgemein bekannt, dass der zeitabhängige Erwartungswert einer Observablen A wie in Kap. 3 beschrieben durch ein Phasenraummittel berechnet werden kann [siehe Gl. (3.1)], welches entlang eines Ensembles von zufällig gestarteten Trajektorien ausgewertet wird. Der quantenmechanische Anfangszustand wird dabei mit Hilfe der klassischen Dichtefunktion $\rho_0(x, p)$ berücksichtigt.

Im Weiteren soll gezeigt werden, dass man in guter Näherung dieses aufwändige Phasenraumintegral (bzw. Trajektorien-Ensemble) bereits durch einige wenige periodische Bahnen darstellen kann. Dazu wird angenommen, dass der größte und wichtigste Beitrag der Gesamtdynamik, die für die betrachteten Observablen eine Rolle spielt, von den integriblen Inseln im Phasenraum stammt [83]. Dabei kann die Wichtigkeit einer solchen Insel durch den Beitrag des jeweiligen zentralen „Hauptorbits“ abgeschätzt werden, welches i.A. ein kurzes und stabiles PO ist.³ Beispielsweise ist Orbit Ia das zentrale PO der großen integriblen Insel um $(x, p) = (3.3, 0)$. Ein Vergleich dieses Orbits mit POs wie z.B. den Orbits III, V oder VIII, deren Fixpunkte in direkter Nachbarschaft liegen, zeigt, dass man letztere als wiederholte Aneinanderreihung von Ia mit jeweils leicht verschoben Umkehrpunkten deuten kann. Deshalb können die wichtigsten Eigenschaften der Dynamik bereits in dem einzelnen „Hauptorbit“ gefunden werden. Diese Überlegung gilt in dieser Form ebenfalls für die anderen Inseln regulärer Dynamik und deren POs. Aus diesem Grund erscheint die Näherung sinnvoll, dass die Gesamtdynamik des Systems bereits durch das Verhalten einiger weniger kurzer

³Dies ist möglich, falls die Eigenschaften des Orbits im Wesentlichen unverändert bleiben, wenn man den Startpunkt von der Mitte bis zum Rand der integriblen Insel variiert. In diesem Fall zeigen alle Trajektorien, die in dieser Phasenraumregion starten, das gleiche quasiperiodische Verhalten, das (für kurze Zeiten) durch das kürzeste PO dargestellt werden kann [86, 87].

periodischer Orbits bestimmt werden kann. Das Phasenraum-Integral in Gl. (3.1) kann in diesem Fall approximativ durch eine zeitliche Mittelung über eben diese wichtigsten Orbits ausgedrückt werden. Bezeichnet man die Koordinaten des k -ten POs mit der Periodendauer T_k durch $[x_k(t), p_k(t)]$ erhält man

$$\begin{aligned}
A_C(t) &\simeq \int \frac{dx dp}{(2\pi\hbar)^f} \sum_k w_k \int_0^{T_k} d\tau \delta[x - x_k(\tau)] \delta[p - p_k(\tau)] \rho_0[x, p] A[x(t), p(t)] \\
&= \sum_k w_k \int_0^{T_k} d\tau \rho_0[x_k(\tau), p_k(\tau)] A[x_k(t+\tau), p_k(t+\tau)] \\
&\equiv \sum_k w_k A_k,
\end{aligned} \tag{4.3}$$

wobei A_k den Beitrag des einzelnen k -ten Orbits zur Observablen A darstellt. Aus diesen Einzelbeiträgen wird eine gewichtete Summe gebildet, in die erstens eine Integration über die Anfangsverteilung ρ_0 eingeht und zweitens der Faktor w_k angibt, welches Phasenraumgewicht die integrable Insel des entsprechenden POs hat.

4.2.2 Simulation von Populationswahrscheinlichkeiten

Um zu untersuchen, inwieweit die einfache klassische Näherung (4.3) geeignet ist, die nichtadiabatische Dynamik des Modells zu beschreiben, soll angenommen werden, dass das System zur Zeit $t = 0$ in den diabatischen Zustand $|\psi_2\rangle$ angeregt wurde, und dann die in Gl. (1.14) definierte diabatische elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit $P_2(t)$ dieses Zustands im Laufe der Zeit betrachtet werden. Diese Größe ist von besonderem Interesse, da sie gerade die Dynamik über die Born-Oppenheimer-Näherung hinaus beschreibt, während sie für verschwindende vibronische Kopplung $P_2(t) = \text{const}$ wäre. Aus Abb. 4.8(a) wird ersichtlich, dass in der exakten quantenmechanischen Rechnung (durchgezogene Kurve) $P_2(t)$ einen ultraschnellen Anfangszerfall zeigt, auf den quasiperiodische Oszillationen mit Periodendauern von ungefähr 12 und 35 fs folgen. Ebenso kann die Dynamik auf den vibronisch gekoppelten Niveaus in der adiabatischen Darstellung analysiert werden, weshalb in Abb. 4.8(b) auch noch die adiabatische elektronische Populationswahrscheinlichkeit $P_2^{\text{ad}}(t)$ gezeigt wird, die im Wesentlichen Oszillationen mit einer Periodendauer von ≈ 19 fs aufweist.

Ist man an der klassischen Näherung $P_2^C(x, t)$ für die elektronische Populationswahrscheinlichkeit des Potentials V_2 interessiert, kann man den allgemeinen Ausdruck (4.3) folgendermaßen spezifizieren:

$$P_2^C(x, t) = \sum_k w_k \int_0^{T_k} d\tau \rho_k(\tau) N_k(x, t + \tau). \tag{4.4}$$

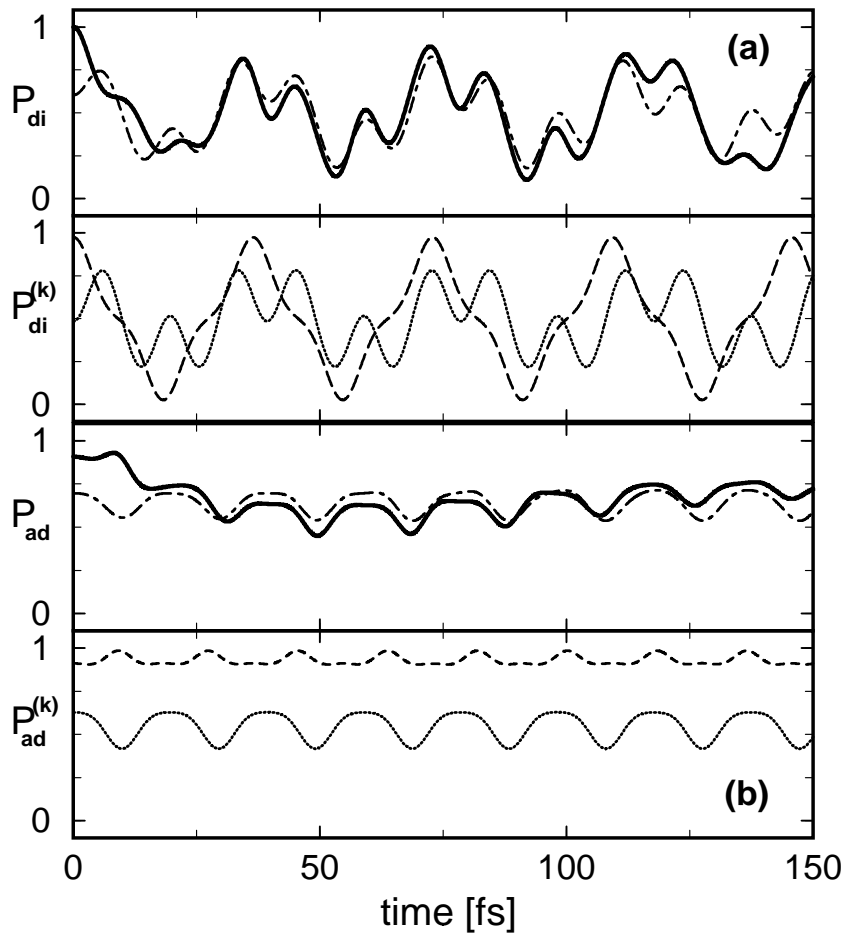


Abbildung 4.8: Diabatische (a) und adiabatische (b) elektronische Populationswahrscheinlichkeit in einem vibronisch gekoppelten Zwei-Zustand-System nach impulsiver Anregung. Verglichen werden das exakte quantenmechanische Resultat (durchgezogene Kurve) mit der klassischen Approximation gemäß Gl.(4.3) (gestrichpunktete Kurve), ebenso wie die entsprechenden Einzelbeiträge der Orbits Ia (gepunktete Kurve) und Ib (gestrichelte Kurve).

Dabei setzt sich die klassische Darstellung

$$N_k(x, t) = N_k(t)\delta[x - x_k(t)] \quad (4.5)$$

der Besetzungswahrscheinlichkeit $P_2(x, t)$ zusammen aus der elektronischen Population $N_k(t)$ und der nuklearen Position $x_k(t)$ des k -ten Orbits zur Zeit t .

ρ bezeichnet die klassische Wigner-Verteilung im Phasenraum, durch die der quantenmechanische Anfangszustand $|\phi_0\rangle|\psi_2\rangle$ modelliert wird. Geht man davon aus, dass die nukleare Wellenfunktion $|\phi_0\rangle$ ein gaußförmiges Wellenpaket bei $x = 3$ ist (vgl. Abb. 4.1), und wendet Gl. (3.17) an, so erhält man die klassische Dichtefunktion

$$\rho_0(n, x, p) = c e^{-2(n-3/2)} e^{-(x-3)^2} e^{-p^2}, \quad (4.6)$$

bei der die Konstante c derart gewählt wird, dass die Normierung

$$\int_0^T d\tau \rho_0[n(\tau), x(\tau), p(\tau)] = 1$$
 erfüllt ist.

In der klassischen Formel (4.4) tragen also nur diejenigen Orbits signifikant bei, die einen gewissen Überlapp mit der quantenmechanischen Anfangsbedingung besitzen. In dem hier diskutierten Fall sind dies beispielsweise die beiden Orbits der Periode I, während die Orbits mit Ier Periode für $x = 3$ hauptsächlich den Zustand $|\psi_1\rangle$ besetzen und daher keine Rolle spielen. Außerdem sei nochmals darauf hingewiesen, dass alle gefundenen stabilen Orbits höherer Periode zu der großen integrierbaren Insel gehören und dem „zentralen“ Orbit Ia ziemlich ähnlich sind, weshalb man in erster Näherung lediglich die beiden kürzesten POs berücksichtigen muss. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Insel um Ia einen sehr großen Einfluss aufgrund der zahlreichen Orbits (III, V, VIII) in ihr besitzt, wurde ein Verhältnis von $w_{Ia}/w_{Ib} = 20$ für das entsprechende Phasenraumgewicht angenommen.⁴ Die klassischen Ergebnisse für die diabatische bzw. adiabatische Besetzungswahrscheinlichkeit (gestrichpunktete Kurven in Abb. 4.8) zeigen eine gute Übereinstimmung mit der exakten quantenmechanischen Referenz. Es stellt sich also heraus, dass schon zwei vibronische POs ausreichend sind, um die nichtadiabatische Dynamik in diesem Zwei-Zustand-System korrekt wiederzugeben - jedenfalls bis ungefähr 100 fs. Anschließend wird der Einfluss weiterer Orbits größer, weshalb die Approximation mit den beiden kürzesten POs prinzipiell nur für kurze Zeiten gültig sein kann. Interessanterweise liegt die Heisenberg-Zeit des Systems mit $t_H = 2\pi\hbar/\Delta = 125$ fs (wobei Δ der mittlere Niveauabstand ist) in der gleichen Größenordnung wie die Grenze der Gültigkeit der Näherung.

Um nun die nichtadiabatische Quantendynamik mit Hilfe der klassischen POs interpretieren zu können, muss man das zeitliche Verhalten der in Abb. 4.5 gezeigten Orbits mit ihrem in Abb. 4.8 dargestellten Beitrag zur elektronischen Populationsdynamik in Verbindung setzen. Es sei daran erinnert, dass Orbit Ib eine quasi-harmonische Bewegung auf der oberen adiabatischen Potentialkurve

⁴Man beachte: $\sum_k w_k = 1$.

mit einer Periodendauer von 36 fs ausführt. Deshalb liegt sein Beitrag zur *adiabatischen* Besetzung $P_{\text{ad}}^{(\text{Ib})}$ im Wesentlichen bei 1 und oszilliert mit ≈ 18 fs, also der halben Periodendauer. Im diabatischen Bild wechselt das PO pro Schwingung von einem diabatischen Zustand in den anderen und wieder zurück, was sich in der beobachtbaren 36 fs - Schwingung der diabatischen Besetzungswahrscheinlichkeit äußert. Betrachtet man hingegen Orbit Ia, so stellt man in Abb. 4.5 fest, dass es während einer kompletten Periode von 39 fs insgesamt dreimal zwischen den beiden diabatischen Zuständen hin und her schwingt. Die resultierende 12 fs-Oszillation in dem entsprechenden Beitrag zur *diabatischen* Population kann man quasi als Rabi-Oszillation auffassen. In der adiabatischen Darstellung erkennt man wiederum eine Schwingung mit der halben Periodendauer des POs. Zusammenfassend kann man also sagen, dass alle drei charakteristischen Schwingungsperioden des quantenmechanischen Signals bereits durch die beiden kürzesten klassischen periodischen Bahnen erklärt werden können.

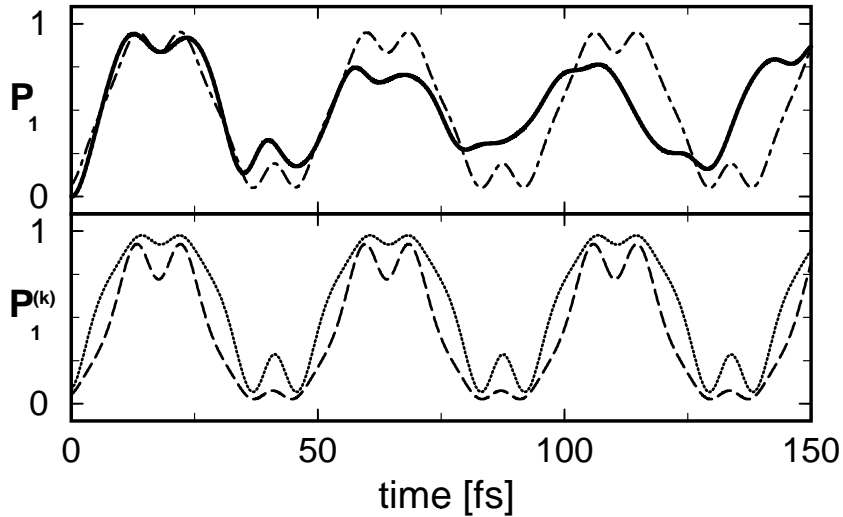


Abbildung 4.9: Diabatische elektronische Populationswahrscheinlichkeit in einem vibronisch gekoppelten Zwei-Zustand-System, wobei auf dem elektronischen Niveau $|\psi_1\rangle$ bei $x = 3$ mit einem Anfangsimpuls von $p = -2.45$ gestartet wird. Verglichen werden das exakte quantenmechanische Resultat (durchgezogene Kurve) mit der klassischen Approximation gemäß Gl.(4.3) (gestrichpunktete Kurve), ebenso wie die entsprechenden Einzelbeiträge der Orbits IIa (gepunktete Kurve) und IIb (gestrichelte Kurve).

Es sei noch angemerkt, dass für den hier gewählten Anfangszustand $|\phi_0\rangle|\psi_2\rangle$ die entsprechende klassische Phasenraum-Dichteverteilung (4.6) hauptsächlich einen großen Anteil des integrablen Bereichs beinhaltet (siehe Abb. 4.4). Interessanterweise funktioniert das oben beschriebene Verfahren jedoch auch, wenn der Anfangszustand im klassisch chaotischen Teil des Phasenraums liegt. Diese Situation

tritt z.B. dann ein, wenn man die gleiche nukleare Schwingungswellenfunktion $|\phi_0\rangle$ aber den anderen diabatischen Zustand $|\psi_1\rangle$ als Start wählt. Aus Gründen der Energieerhaltung besitzt das Wellenpaket in diesem Fall noch einen Anfangsimpuls von $p = -2.45$. Nun wird die quantenmechanische Kurzzeitdynamik durch die beiden Orbits der Periode II, die sich hauptsächlich auf dem unteren Potential aufhalten, mit der klassischen Näherung (4.3) in ähnlicher Qualität wie im obigen Fall beschrieben [40]. Das Resultat ist in Abb. 4.9 gezeigt.

Um einen direkten Vergleich mit der quantenmechanischen Populationswahrscheinlichkeit $P_2(x, t)$ auf dem diabatischen Potential V_2 zu bekommen, kann man die bisher gewählten Darstellungen der periodischen Orbits kombinieren, indem man die POs sowohl als Funktion der Zeit t als auch der nuklearen Schwingungskordinate x in einem Kontur-Plot zeichnet, bei dem die Farbe die entsprechende Besetzungswahrscheinlichkeit angibt. Die Farbpalette reicht dabei von blau (0) bis rot (1, d.h. vollständig besetzt).

In Abb. 4.10 ist das Ergebnis der exakten quantenmechanischen Rechnung (Teil A) ebenso wie der Beitrag der beiden kürzesten periodischen Bahnen dargestellt. In den Graphiken F und E werden zunächst die Wahrscheinlichkeitsverteilungen von Orbit Ib bzw. Ia alleine gezeigt. Man kann sehr gut erkennen, dass in beiden Fällen die Population auf ähnliche Weise entlang der Kernkoordinate x hin und her schwingt. Unterschiedlich sind dagegen die Periodendauern und die Tatsache, dass Orbit Ia am linken Umkehrpunkt eine Rekurrenz zeigt und Ib nicht. Dies ist bereits in den früheren Darstellungen deutlich geworden. Beide einzelnen Orbits geben die Quantenreferenz zumindest qualitativ wieder, können aber für sich genommen noch nicht die Details erklären.

In einem nächsten Schritt soll die Energieunschärfe des Wellenpakets dadurch berücksichtigt werden, dass man die Beiträge eines periodischen Orbits über verschiedene Energien mittelt. Dafür ist es zum einen erforderlich, das entsprechende PO für alle interessierenden Energien zu kennen, wie es z.B. für Orbit Ia der Fall ist [siehe Abb. 4.7], und zum anderen die Verteilung der Energie zu untersuchen, um geeignete Gewichtungsfaktoren einführen zu können, die angeben, wie stark die einzelnen Energiebeiträge in die Gesamtrechnung eingehen.

Diese Energieverteilung $p(E)$ entspricht gerade dem Absorptionsspektrum $\sum_n \delta(E - E_n) c_n$, wobei die Condon-Faktoren für den Eigenzustand $|n\rangle$ zur Energie E_n durch

$$c_n = \langle n | \Psi(0) \rangle = e^{-a} \frac{a^n}{n!} \quad (4.7)$$

gegeben sind. Die Konstante $a = \frac{1}{2}(x_0 - x_{min})^2$ hängt vom Abstand zwischen Startwert $x_0 = 3$ und Minimum des Potentials bei $x_{min} = -\frac{\kappa}{\omega}$ ab. Ersetzt man in (4.7) die Fakultät durch die Gamma-Funktion erhält man eine kontinuierliche Verteilung der Energie für die klassischen Bahnen. Es sei noch bemerkt, dass sich mit diesem Ansatz eine Energieunschärfe ergibt, die in etwa der Breite entspricht, die man durch Auswerten von $\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = \frac{1}{2}(\omega^2 + \kappa^2)$ erhält.

Im konkreten Fall sind hier zusätzlich zur mittleren Energie $E_0 = 0.65\text{eV}$ weitere zehn verschiedene Energien im Bereich zwischen 0.35 und 1.0 eV für das Orbit Ia berücksichtigt und alle Beiträge mit dem entsprechenden Gewichtungsfaktor gemäß (4.7) gewichtet und aufsummiert worden. Da das andere kurze PO Ib nur in einem Energiebereich von 0.48-0.65 eV gefunden werden kann, kommen in der analogen Untersuchung für dieses Orbit auch nur drei weitere Energien aus diesem Intervall neben E_0 in Frage.

Die Abbildungen 4.10 C und D zeigen die resultierenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen der beiden einzelnen POs jeweils mit dieser Energiemittelung. Wie zu erwarten sorgt die Energieunschärfe für eine Ausweitung des energetisch zugänglichen Phasenraums und damit auch der Breite der Besetzungswahrscheinlichkeit. Außerdem erkennt man aufgrund der leicht unterschiedlichen Periodendauern bei den verschiedenen Energien, dass die Peaks bei den Umkehrpunkten auf der rechten Seite insbesondere für Orbit Ib deutlicher werden und auch zu früheren Zeiten auftauchen.

Superponiert man schließlich die beiden bereits energiemittelten Beiträge der einzelnen Orbits, kann man nun das Ergebnis und die Qualität der klassischen Näherung diskutieren. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass hier nur die beiden kürzesten periodischen Bahnen verwendet werden, weshalb die gute Übereinstimmung mit der quantenmechanischen Populationswahrscheinlichkeit bemerkenswert ist. Darüberhinaus können nun auch einige Details erklärt werden, deren Herkunft in der rein quantenmechanischen Beschreibung unklar geblieben ist. Betrachtet man beispielsweise die Umkehrpunkte auf der rechten Seite, so stellt man fest, dass das Aufspalten in eine Doppel-Peak-Struktur nach zwei Perioden auf die unterschiedlichen Periodendauern der POs zurückzuführen ist. Außerdem kann man das Auftreten der schwächeren Maxima auf der linken Seite ebenso wie die Region geringer Besetzungswahrscheinlichkeit im Bereich von $x \approx 2.5$ als Konsequenz der Überlagerung der beiden Orbits verstehen. Andererseits zeigt die klassische Näherung einen klaren „cut-off“ an den Umkehrpunkten, der lediglich durch die Energiemittelung etwas verschmiert und abgemildert wird, während die Quantenmechanik durchaus auch in klassisch verbotene Regionen eindringen kann. Die Grenzen dieser Zwei-Orbit-Approximation werden ab Zeiten von ungefähr 80 fs sichtbar, wenn sich das quantenmechanische Wellenpaket in drei Komponenten aufspaltet. Ein solcher Interferenzeffekt ist selbstverständlich in einer quasiklassischen Simulation nicht reproduzierbar.

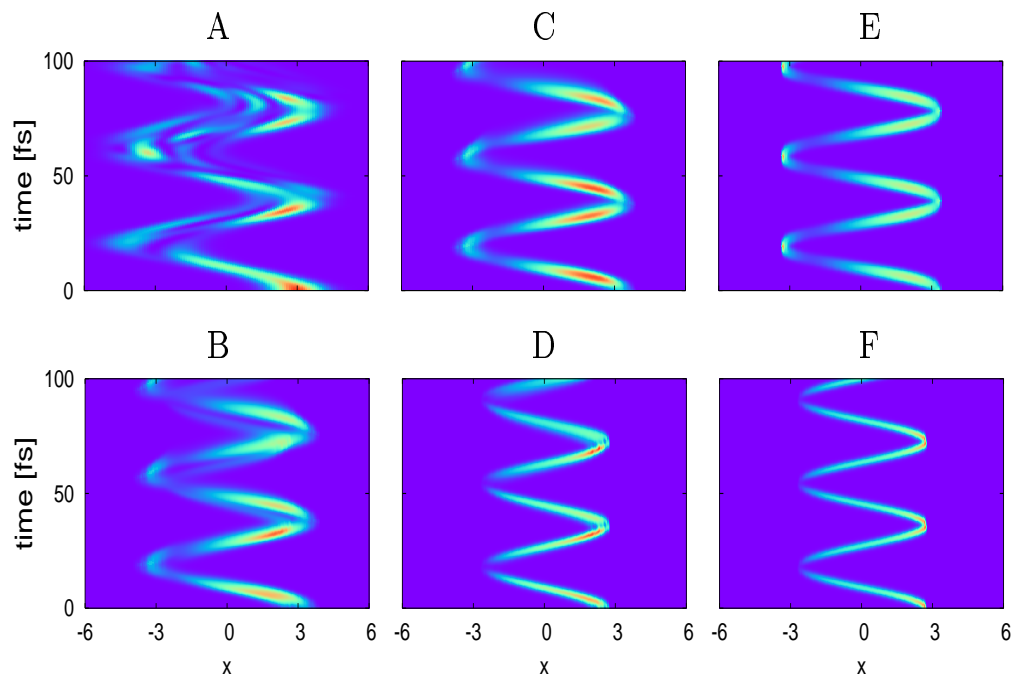


Abbildung 4.10: Zeitliche Entwicklung der Populationswahrscheinlichkeit $P_2(x, t)$ für die exakte quantenmechanische (A) und approximative klassische (B) Rechnung. Letztere setzt sich zusammen aus den Einzelbeiträgen der beiden kürzesten periodischen Orbits des Systems, die sowohl mit (C,D) als auch ohne (E,F) Energiemittelung dargestellt sind. Die jeweilige Besetzung ist durch den spektralen Farbverlauf kodiert und zeigt Oszillationen, d.h. elektronische Übergänge, die durch die kohärente Bewegung entlang der nuklearen Koordinate x induziert werden.

4.2.3 Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren

Die periodischen Orbits des Systems bzw. die Populationswahrscheinlichkeiten, die mit ihrer Hilfe simuliert werden konnten, dienen nun in diesem Abschnitt dazu, komplexe zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektren im Rahmen dieser einfachen klassischen Näherung zu berechnen und zu interpretieren. Dazu wird das in Abb. 4.1 skizzierte Zwei-Zustand-Modell um ein weiteres tieferliegendes elektronisches Niveau V_0 ergänzt, das als Detektor-Zustand für den Probe-Puls dient. Die entsprechenden Potentialkurven sind in Abb. 4.11 schematisch dargestellt. Dabei wird angenommen, dass nur Übergänge zwischen den diabatischen Zuständen $|\psi_0\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ möglich sind, also $|\psi_1\rangle$ ein „dark state“ ist.

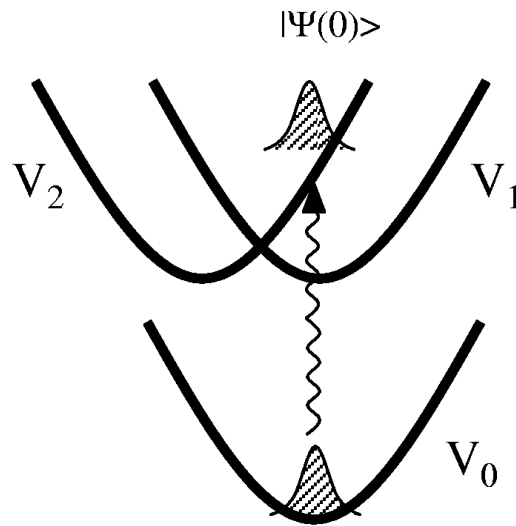


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Potentialkurven für die Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren. Zusätzlich zu den beiden nichtadiabatisch gekoppelten Potentialen V_1 und V_2 (vgl. Abb. 4.1), auf denen kohärente Wellenpaketdynamik stattfindet, ist noch der elektronische Grundzustand V_0 gezeichnet. Von ihm aus wird das System zur Zeit $t = 0$ impulsiv angeregt und V_0 dient auch als Detektorzustand für die stimulierte Emission aufgrund des Probe-Pulses.

Die theoretische Beschreibung der spektroskopischen Signale ist in Kap. 1.2 eingeführt worden. In der klassischen Näherung setzt man nun in Gl. (1.12) die diabatischen Potentiale V_2 vor und V_0 nach dem optischen Übergang ein. Daher kann das spektroskopische Signal interpretiert werden als Fourier-Transformation der Probe-Puls-Einhüllenden in Bezug auf die lokale Potentialdifferenz $V_2 - V_0$, die an der Stelle $x(t)$ einer jeden einzelnen Trajektorie berechnet wird. In der

Literatur [50, 88, 89] finden sich solche Rechnungen für ein Ensemble von klassischen Trajektorien. Hier sollen aber wiederum nur die wichtigsten und kürzesten periodischen Orbits in Betracht gezogen werden, um das Pump-Probe-Spektrum zu simulieren. Nimmt man erneut einen gaußförmigen Probe-Puls der Form (1.7) an, erhält man in klassischer Näherung für die Intensität in Abhängigkeit von Probe-Frequenz ω und Delay-Zeit t_d

$$I^C(\omega, t_d) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dt P_2^C(x, t) F(t), \quad \text{mit}$$

$$F(t) = |\mu_{02} \mathcal{E}_0|^2 e^{-(t-t_d)^2/(4\alpha\tau^2)} e^{-4\alpha[\omega - \Delta V(t)]^2 \tau^2}. \quad (4.8)$$

Dabei ist $P_2^C(x, t)$ die aus (4.4) bekannte klassische Populationswahrscheinlichkeit des optisch hellen Zustands $|\psi_2\rangle$. Wegen der Resonanzbedingung $\omega = \Delta V(t) \equiv V_2[x(t)] - V_0[x(t)]$ folgt die zeitliche Entwicklung des Pump-Probe-Signals der Wellenpaketbewegung entlang der nuklearen Koordinate x .

Wertet man Gl. (4.8) für die beiden kürzesten periodischen Orbits aus, erhält man eine einfache klassische Approximation des Pump-Probe-Signals, das in der Abb. 4.12 mit der exakten quantenmechanischen Referenz verglichen wird. Dargestellt sind die Resultate für Probe-Pulsdauern von 5 bzw. 10 fs.

Obwohl sich die akkurate Wiedergabe in der Nähe der Umkehrpunkte aufgrund der Wechselwirkung von elektrischem Feld und Materie verschlechtert, zeigt die PO-Simulation eine gute Übereinstimmung mit den Daten der Quantenrechnung. In diesem Zusammenhang ist es interessant festzustellen, dass die klassischen Ergebnisse für die POs mit (Abb. 4.12 C und D) und ohne (Graphiken E und F) Energiemittelung sehr ähnlich aussehen. Dies ist durchaus einleuchtend, da auch die Energieverteilung des Laserfelds und seine endliche Pulsbreite für eine Verschmierung und Mittelung sorgen. Von daher kann man ganz generell sagen, dass bereits die Feld-Materie-Wechselwirkung zu einem Mittelungsprozess führt, der es erlaubt, auf die (aufwändige) Berücksichtigung der Energieunschärfe des Anfangszustands zu verzichten. Außerdem wird die Qualität der klassischen Näherung des Pump-Probe-Signals noch dadurch erhöht, dass wegen dieser Verschmierung auch die feinen Interferenzphänomene bei größeren Zeiten nicht mehr sichtbar sind, die mit Hilfe der POs nicht reproduziert werden konnten.

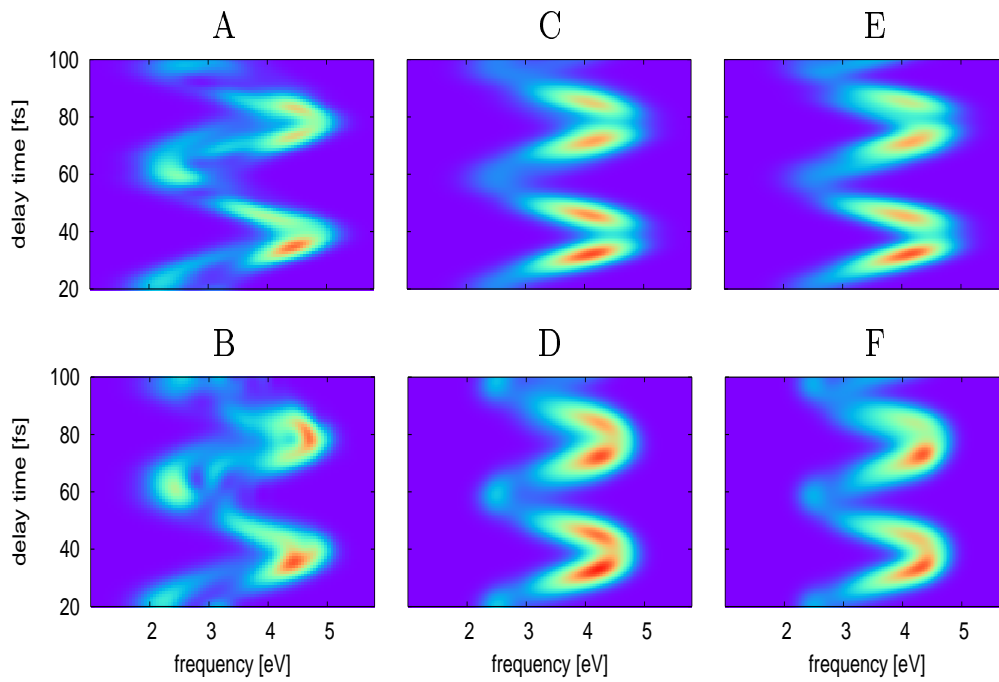


Abbildung 4.12: Zeit- und frequenz aufgelöstes Spektrum für stimulierte Emission im eindimensionalen Modell für Elektrontransfer-Prozesse. Die Dauer der Probe-Pulse beträgt 5 fs (obere Zeile) bzw. 10 fs (untere Zeile). Verglichen werden die exakten quantenmechanischen Resultate (A,B) mit den Ergebnissen für die kürzesten klassischen periodischen Orbits, sowohl mit (C,D) als auch ohne (E,F) Berücksichtigung der Energieschärfe des Anfangszustands. Um Probleme mit evtl. überlappenden Pump- und Probe-Pulsen zu umgehen, werden die Daten nur für Delay-Zeiten $t_d \geq 20$ fs gezeigt.

Vergleich mit der Franck-Condon-Approximation

Zum Schluss sollen die eben vorgestellte klassische Näherung mit Hilfe der vibronischen periodischen Orbits und die in Kap. 2 diskutierte Franck-Condon-Approximation (FCA) zur Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren gegenübergestellt werden. Es hatte sich gezeigt, dass die FCA eine Kurzzeitnäherung ist, deren Qualität bei längeren Pulsdauern schlechter werden muss. Damit stellt sie sozusagen eine komplementäre Rechenmethode zur PO-Näherung dar, bei der sich die Mittelungseffekte aufgrund längerer Pulsdauer eher positiv auf das Resultat ausgewirkt haben. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Verfahren kann mit Hilfe von Frequenzschnitten in Abb. 4.13 im Detail studiert werden.

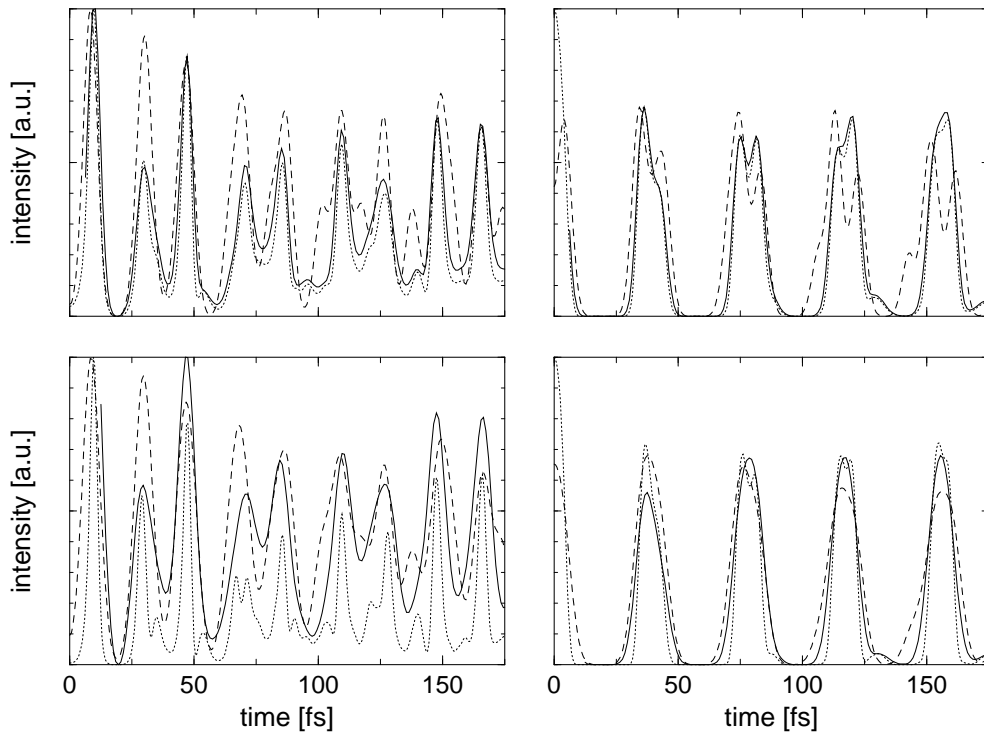


Abbildung 4.13: Frequenzschnitte durch das zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektrum bei $\omega = 3.7$ eV (linke Spalte) bzw. 4.7 eV (rechte Spalte) und Probe-Puls-Dauern von 5 fs (oben) bzw. 10 fs (unten). Dargestellt sind die Resultate für die exakte quantenmechanische Rechnung (durchgezogene Kurve), die Franck-Condon-Approximation (gepunktete Kurve) sowie die klassische Näherung mit den kürzesten periodischen Orbits (gestrichelte Kurve).

Das Signal bei $\omega = 4.7$ eV, d.h. beim Intensitätsmaximum der Spektren von Abb. 4.12, gibt sehr deutlich die Periodendauer des Systems von ≈ 40 fs wieder.

Für sehr kurze Laserpulse von 5 fs liegt die FCA fast genau auf der exakten quantenmechanischen Referenz, während die PO-Näherung zwar qualitativ das richtige Verhalten aber auch eine artifizielle Doppel-Peak-Struktur zeigt, die von den unterschiedlichen Perioden der beiden berücksichtigten Orbits stammt. Ähnliches gilt im Fall der 5 fs-Pulse auch für $\omega = 3.7$ eV. Hier tauchen generell zwei Peaks pro Schwingungsperiode auf, weil das Wellenpaket während der Oszillation auf dem Weg hin und zurück zweimal die Resonanzbedingung erfüllt. Im Gegensatz zur wiederum exzellenten Franck-Condon-Approximation kann die unterschiedliche Höhe der einzelnen Peaks nicht durch die periodischen Bahnen reproduziert werden. Der Grund dafür ist neben der Tatsache, dass lediglich die zwei kürzesten POs in die Rechnung eingehen, wohl darin zu suchen, dass für jedes Orbit eine Mittelung über alle möglichen Anfangswerte durchgeführt werden muss.

Bei längeren Pulsdauern sehen die Resultate allerdings ganz anders aus: Nimmt man Probe-Pulse der Länge 10 fs an, so sind die Peaks bei $\omega = 4.7$ eV erwartungsgemäß breiter in der Zeitdomäne. Die klassische Näherung mit POs, die aufgrund der Mittelung über die Pulsdauer etwas ausgeschmiert wird, zeigt einen viel besseren Fit der exakten Quantenrechnung als die FCA, bei der nun erste zusätzliche Strukturen auftauchen. Dies gilt insbesondere für die Laserfrequenz $\omega = 3.7$ eV, wo man die Grenzen der Kurzzeitnäherung deutlich erkennt. Andererseits zeigt das Signal, welches aus den periodischen Orbits zusammengesetzt ist, eine gute Übereinstimmung mit der Quantenmechanik; die Rekurrenzen kommen zum richtigen Zeitpunkt, nur die Intensität wird nicht hundertprozentig genau wiedergegeben, was man für nur zwei berücksichtigte periodische Bahnen eigentlich auch nicht erwarten kann.

Insgesamt ergänzen sich also die beiden in dieser Arbeit vorgestellten Näherungsverfahren. Die Franck-Condon-Approximation ist eine typische Kurzzeitnäherung - bei der Approximation mit klassischen periodischen Orbits wirken sich Mittelungseffekte aufgrund längerer Laserpulse dagegen günstig auf die Qualität der Näherung aus.

4.2.4 Weitere Untersuchungen

Bemerkungen zur (semi-)klassischen Autokorrelationsfunktion

In diesem letzten Abschnitt soll u.a. diskutiert werden, inwieweit das vorgestellte Verfahren, mit Hilfe klassischer periodischer Orbits Quantendynamik zu simulieren, auch auf andere zeitabhängige Größen, wie z.B. die Autokorrelationsfunktion $C(t)$, die in (1.18) definiert worden ist, ausgedehnt werden kann. Das besondere Interesse an der Autokorrelation liegt daran, dass deren Fourier-Transformierte das Absorptionsspektrum liefert.

Eine klassische Beschreibung der Autokorrelation $C(t)$ ist im Rahmen der Wigner-Methode möglich, wie sie in [90] beschrieben wird. Dazu werden die Dichtematrizen ρ aus (1.18) formal durch Wignerfunktionen ρ^W im Phasenraum ersetzt⁵

$$\text{Tr}[\rho(t)\rho_0] = \text{Tr}[\rho^W(t)\rho_0^W]. \quad (4.9)$$

Die Spurbildung entspricht dann dem Integral über den gesamten Phasenraum und die Wigner-Funktion ist in einer Dimension durch

$$\rho^W(x, p) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp(2ips/\hbar) \rho(x-s, x+s) \quad (4.10)$$

gegeben. Für gaußsche Wellenpakete vereinfacht sich dies (mit $\hbar = 1$) zu

$$\rho^W(x, p) = \exp[-2\alpha(x-x_0)^2 - (p-p_0)^2/2\alpha]. \quad (4.11)$$

In Abb. 4.14 ist die Autokorrelation für das hier diskutierte eindimensionale Modell dargestellt. Verglichen werden die exakte quantenmechanische Referenz, die übliche quasi-klassische Näherung, bei der ein ganzes Ensemble von zufällig gestarteten Trajektorien gemäß (4.11) verwendet wird, sowie eine einfache klassische Näherung, die nur die kürzesten periodischen Orbits enthält. Man erkennt in der klassischen Beschreibung zwar die qualitative Struktur der Oszillationsbewegung und auch einigermaßen die Periodendauer, jedoch treten insbesondere bei dem Resultat mit Hilfe der periodischen Bahnen stärkere Abweichungen auf.

⁵Man beachte, dass die Wignerfunktionen nicht immer positiv sein müssen, was u.U. zu Schwierigkeiten führen kann.

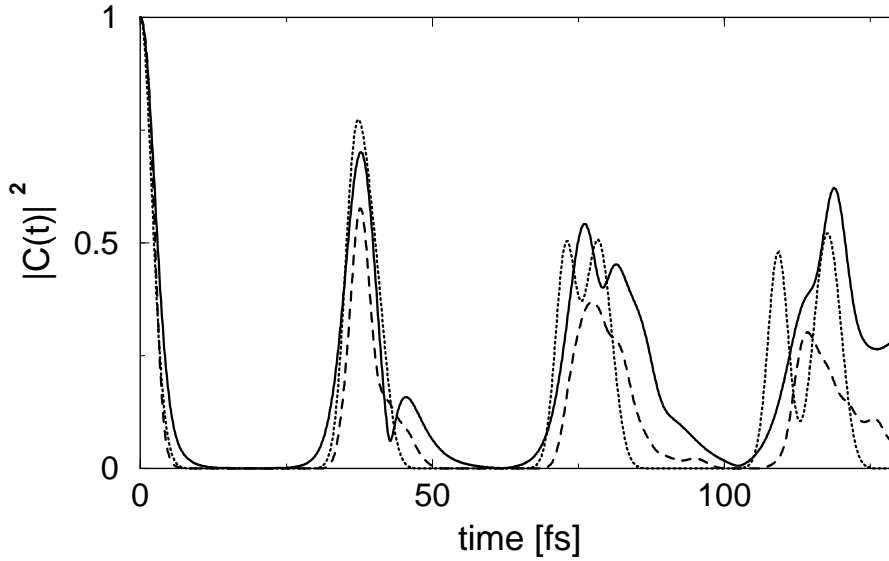


Abbildung 4.14: Autokorrelationsfunktion $|C(t)|^2$ im eindimensionalen Modell. Dargestellt ist das exakte quantenmechanische Resultat (durchgezogene Linie), die klassische Näherung mit einem Ensemble von Trajektorien (gestrichelte Linie) sowie eine Approximation mit den kürzesten periodischen Orbits des Systems (gepunktete Linie).

Bei der Formulierung einer entsprechenden Theorie mit POs stellt sich nämlich zunächst die prinzipielle Frage nach dem Anfangspunkt eines solchen Orbits. Dieses Problem ist im Fall der Autokorrelationsfunktion deshalb so wichtig, weil hier ein Zeit-Nullpunkt ausdrücklich definiert werden muss, der dann als Bezugspunkt für die Berechnung dient. Weil das Orbit an sich aufgrund der Periodizität aber keinen klaren Startpunkt hat, gibt es im Wesentlichen zwei Möglichkeiten diese Schwierigkeiten zu umgehen: Entweder man definiert den Punkt der periodischen Bahn als Anfangspunkt, der der quantenmechanischen Startbedingung am besten entspricht, oder man mittelt wie auch bei den anderen Observablen über das gesamte PO, d.h. man führt die Berechnung für jeden einzelnen theoretisch möglichen Startwert durch und summiert die einzelnen Beiträge, die aufgrund ihres Überlapps mit dem quantenmechanischen Anfangswert geeignet gewichtet werden. Dieses Vorgehen erscheint korrekter und folgerichtiger, hat aber den Nachteil, dass es nicht mehr dem intuitiven Bild der Autokorrelation genügt, bei der es *einen* Anfangszustand gibt.

Neben einer quasi-klassischen Beschreibung ist auch eine semi-klassische Berechnung der Autokorrelationsfunktion möglich, bei der auch Phasen berücksichtigt werden. Diese semi-klassischen Untersuchungen sind in Zusammenarbeit mit Michael Thoss durchgeführt worden, und es sollen im Folgenden kurz die Schwierigkeiten dargestellt werden, die dabei aufgetreten sind.

Grundlage bildet das von Brewer [91] vorgestellte Verfahren der „linearisierten Trajektorien-Approximation“ (LTA) des Herman-Kluk-Propagators, mit deren Hilfe die Autokorrelationsfunktion durch einige wenige wichtige Trajektorien berechnet werden kann. Es erscheint daher naheliegend, dieses Verfahren auf die kürzesten periodischen Orbits des Modellsystems anzuwenden. Als Hauptproblem stellt sich sehr schnell heraus, dass die semi-klassischen Ausdrücke alle Koordinaten des kompletten Phasenraums beinhalten (also x, p, X_1, X_2, P_1, P_2), während die periodischen Bahnen und alle bislang interessierenden Größen im reduzierten Raum (d.h. x, p, n, q oder x, p, X, P) definiert waren, der durch Ausnutzung von Energie- und Gesamtpopulationserhaltung entstanden ist (siehe Kap. 3.1). An dieser Stelle sei nochmals auf den Übergang von X_i, P_i zu den „action-angle“-Variablen N_i, Q_i hingewiesen, von denen nur die Kombination $q = Q_2 - Q_1$ im Hamiltonian und anderen Observablen auftaucht, während keine Größe von $Q = q_2 + q_1$ abhängt. Dieses Q ist also eine redundante Koordinate, die nicht weiter berücksichtigt werden muss. Daher ist die Reduktion des Phasenraums von ursprünglich sechs auf letztlich vier Dimensionen möglich geworden. Betrachtet man jetzt aber die POs in dem größeren sechsdimensionalen Raum, so stellt man fest, dass sie dort überhaupt nicht periodisch sind. In dem entsprechenden semi-klassischen Ausdruck (Gl.(4.17) in [72]) wird durch Q (in der Referenz [72] Ψ_t genannt) die Periodizität zerstört. Aus diesem Grund lässt sich die LTA nicht ohne weiteres auf die hier vorgestellten „periodischen Bahnen“ übertragen.

Dieses Phänomen, dass ursprünglich periodische Trajektorien bei einer höherdimensionalen Einbettung nicht mehr periodisch sind, ist in der Literatur als Eichphase bekannt und wird z.B. in [92–94] diskutiert.

Man könnte nun versuchen, das Problem durch Mittelung über diese eigentlich redundante Phase Q zu lösen. Genauer gesagt müsste nach der Wahl entsprechender Startwerte eines POs die Rechnung mehrfach bei diesen festgehaltenen Anfangswerten und für eine gleichverteilt gesampelte Phase Q durchgeführt und anschließend gemittelt werden. Wie am Anfang des Abschnitts diskutiert, wäre dann aber noch eine zweite Mittelung über alle möglichen Startwerte des Orbits (jeweils wieder mit variiertem Q) nötig, um dem fehlenden Anfangspunkt einer periodischen Bahn Rechnung zu tragen.

Alles in allem sind die auf diese Art und Weise erhaltenen Ergebnisse nicht zufriedenstellend und die gesamte Rechnung aufgrund der erforderlichen doppelten Mittelung sehr aufwändig, weshalb das ursprünglich einfache Konzept der periodischen Bahnen in diesem konkreten Fall nicht ausgenutzt werden kann.

Husimi-Dichten

Eine Möglichkeit, die Quantendynamik mit der entsprechenden klassischen Dynamik im Phasenraum zu vergleichen, besteht in der Einführung der Husimi-Dichte ϱ . Man erhält diese quantenmechanische Phasenraumdichte als Projektion der Wellenfunktion Ψ auf Zustände minimaler Unschärfe, die an den Phasenraumpunkten (x, p) lokalisiert sind. Diese sogenannten kohärenten Zustände $|\alpha\rangle$ sind Eigenzustände des Vernichtungs-Operators a :

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (4.12)$$

zum komplexen Eigenwert α , dessen Real- und Imaginärteil in diesem Fall am günstigsten ⁶ als

$$\alpha = \frac{x + ip}{\sqrt{2}} \quad (4.13)$$

(mit $\hbar = 1$) parametrisiert werden. Deshalb schreibt man auch $|\alpha\rangle = |x, p\rangle$. In der Oszillatordarstellung hat der kohärente Zustand folgende Form:

$$|\alpha\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (4.14)$$

Die Husimi-Dichte ist also definiert als

$$\varrho(x, p) = |\langle x, p|\Psi\rangle|^2 = |\langle \alpha|\Psi\rangle|^2, \quad (4.15)$$

was man für eine Wellenfunktion in der Oszillatorbasis, d.h. $\Psi = \sum_n c_n |n\rangle$, umschreiben kann in

$$\varrho(x, p) = e^{-|\alpha|^2} \sum_n \frac{|\alpha^n|^2}{n!} |c_n|^2. \quad (4.16)$$

Mit Hilfe dieser Husimi-Dichte (4.15) kann nun das Wellenpaket zu jedem Zeitpunkt seiner Propagation im Phasenraum dargestellt werden, was einen Vergleich mit der entsprechenden klassischen Trajektorie erlaubt.

An dieser Stelle soll noch eine andere interessante Möglichkeit diskutiert werden, einen Zusammenhang zwischen Quantenmechanik und klassischem Analogon herzustellen. Dazu sei darauf hingewiesen, dass die Analyse der klassischen Dynamik mit Hilfe von periodischen Orbits hauptsächlich bei einer Gesamtenergie des Systems von $E = 0.65$ eV durchgeführt worden ist (vgl. Kap. 4.1 und 4.2). Berücksichtigt man bei dem Poincaré-Schnitt aus Abb. 4.4 nicht nur *eine* Durchstoßrichtung der Winkelvariable ($\dot{q} > 0$) sondern *alle* Schnittpunkte mit der Ebene $q = 0$, erhält man aus Symmetriegründen Abb. 4.15. Die zusätzlichen Beiträge

⁶Es können auch sogenannte „squeezed states“ eingeführt werden.

im Poincaré-Schnitt entstehen durch Spiegelung an der Achse $x = 0$. In dieser Darstellung fallen ganz besonders der große energetisch verbotene Bereich in der Mitte des Phasenraums sowie die integrable Insel bei $x = 3$ und ihr Spiegelbild bei $x = -3$ auf.

Der Zusammenhang mit der Quantenmechanik wird hergestellt, wenn man den Modell-Hamiltonian diagonalisiert und die Energie-Eigenwerte und Eigenfunktionen des Systems bestimmt. Man stellt fest, dass der 13. Energieeigenwert ≈ 0.62 eV beträgt, was also in etwa der Gesamtenergie für den Poincaré-Schnitt entspricht. Bildet man die dazugehörige Eigenfunktion als Husimi-Dichte ρ im quantenmechanischen Phasenraum ab, erhält man das in Abb. 4.16 dargestellte Bild.

Gewisse Ähnlichkeiten mit dem klassischen Resultat sind dabei frappierend: Auch beim quantenmechanischen Ergebnis fällt das „Loch“ in der Mitte sofort ins Auge, d.h. im klassisch verbotenen Phasenraumbereich findet sich in der Quantenmechanik ebenfalls keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Außerdem stimmen die beiden Maxima der Husimi-Dichte sehr gut mit der Lage der integrablen Inseln im Poincaré-Schnitt überein. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass eine klassische Näherung, die sich wie in Kap. 4.2.2 beschrieben auf die kürzesten periodischen Bahnen dieser Inseln stützt, in diesem Fall erfolgreich sein kann.

Umgekehrt muss man natürlich einräumen, dass der hier besprochene Vergleich von Husimi-Dichte und Poincaré-Schnitt nur heuristischer Natur sein kann, da letzterer im Gegensatz zur quantenmechanischen Husimi-Dichte von der Wahl der Schnittebene in q abhängt.

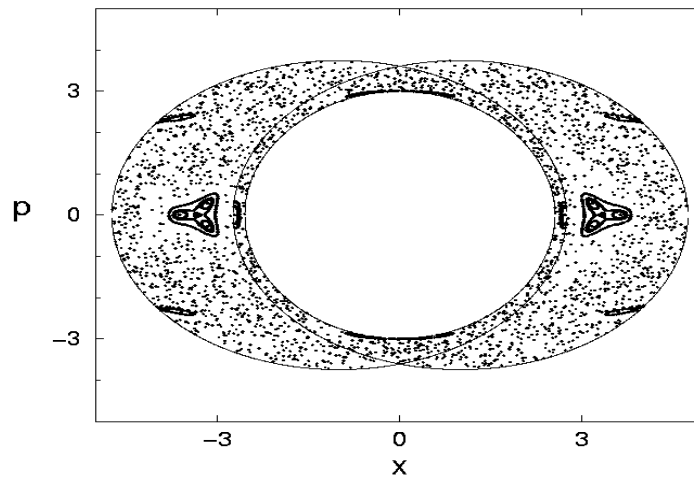


Abbildung 4.15: Poincaré-Schnitt für das Zwei-Zustand-System bei $q = 0$ und einer Energie von $E = 0.65$ eV. Dargestellt sind diesmal *beide* Durchstossrichtungen von \dot{q} . (vgl. Abb. 4.4a)

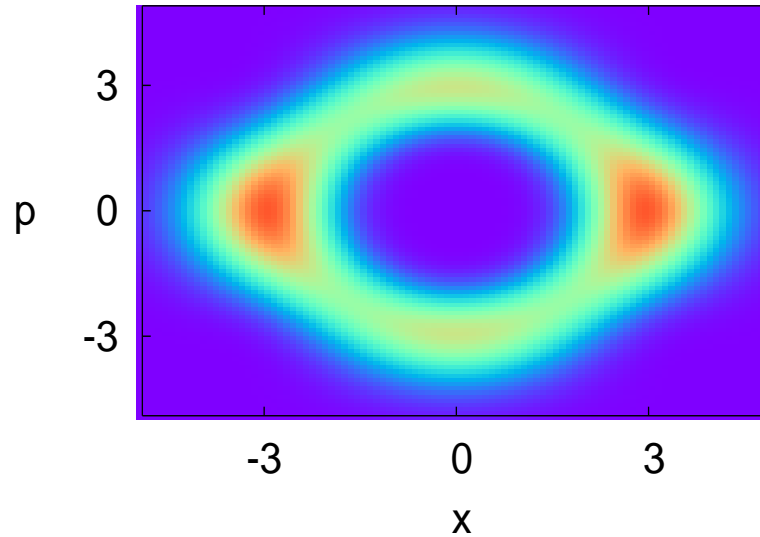


Abbildung 4.16: Husimi-Dichte der quantenmechanischen Eigenfunktion zum 13. Energieeigenwert bei ≈ 0.62 eV als Funktion der nuklearen Koordinaten x, p

Kapitel 5

Klassische Analyse nichtadiabatischer Photoisomerisierung

In diesem Kapitel wird diskutiert, inwieweit die im letzten Kapitel vorgestellten Rechenverfahren mit periodischen Orbits auch auf kompliziertere Isomerisierungsmodelle angewendet werden können. Wie zu Beginn in Kap. 1.1 vorgestellt, werden hier die Potentiale nicht harmonisch genähert, sondern sind periodisch in der Torsionsmode ϕ , was durch einen Ansatz mit Kosinus-Funktionen erreicht wird [siehe Gl. (1.5) und (1.6)]. Das klassische Analogon dieser Modelle erhält man erneut durch den Mapping-Formalismus aus Kap. 3.1.

5.1 Einteilung in klassische Bewegungsmuster

Im Gegensatz zu dem einfachen, stark idealisierten harmonischen Modell aus Kap. 4 können bei diesen (u.U. mehrdimensionalen) Isomerisierungsmodellen keine einfachen periodischen Orbits gefunden werden. Dies liegt hauptsächlich an den unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen die elektronische und nukleare Bewegung abläuft. Wegen der teilweise großen Energieabstände zwischen den elektronischen Potentialflächen kommt es zu Rabi-Oszillationen mit sehr hoher Frequenz. Das hat zur Folge, dass die Besetzung der elektronischen Zustände bis zu 50 mal während einer nuklearen Schwingungsperiode variiert. Deshalb ist es unmöglich und im übrigen auch gar nicht sinnvoll, in diesem Fall POs im herkömmlichen Sinne zu suchen, weil sie keine einfache Interpretation oder physikalische Anschauung vermitteln können. Dieses Problem durch eine Separation von elektronischer und nuklearer Dynamik umgehen zu wollen, ist aufgrund der komplizierten nicht-harmonischen, vibronisch gekoppelten Potentiale prinzipiell nicht möglich.

Stattdessen hat es sich herausgestellt, dass die klassische Dynamik in gewisse im-

mer wiederkehrende Bewegungstypen eingeteilt werden kann, die damit für die Interpretation sozusagen die Rolle der periodischen Bahnen übernehmen. Ein Blick auf die Potentiale [siehe Abb. 2.1(a)] offenbart, dass als Hauptbewegungsklassen zum einen Oszillationen in den Potentialminima der *cis*- bzw. *trans*-Zustände in Frage kommen, sowie zum anderen eine Drehbewegung des Moleküls, bei der die Reaktionskoordinate ϕ ein volle 2π -Periode durchläuft, möglich ist. Tatsächlich kann man feststellen, dass sich eine beliebige klassische Trajektorie im Wesentlichen aus diesen Komponenten zusammensetzt. Dies ist in Abb. 5.1 dargestellt, wo ein Ausschnitt aus einer zufällig gestarteten Trajektorie in einem dreidimensionalen Isomerisierungsmodell gezeigt wird.

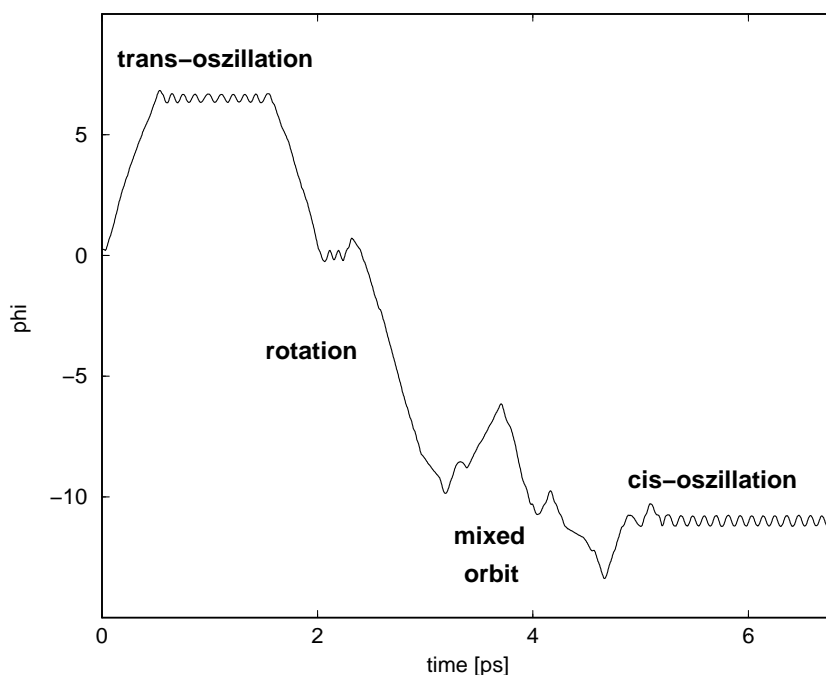


Abbildung 5.1: Typische Trajektorie in einem dreidimensionalen Isomerisierungsmodell. Dargestellt ist die zeitliche Entwicklung der Reaktionskoordinate ϕ . Man erkennt deutlich die verschiedenen Bewegungstypen wie z.B. Oszillationen oder Rotationen, aber auch Teile gemischter Dynamik, die sich nicht exakt zuordnen lassen.

Ein nächster Schritt besteht nun darin, dies für die Interpretation der quantenmechanischen Observablen zu nutzen. Dazu kann man beispielsweise die klassische Periodendauer der verschiedenen Bewegungstypen bestimmen, und dann versuchen, sie den entsprechenden quantenmechanischen Rekurrenzen zuzuordnen. Dabei ist zu beachten, dass in dem komplizierten dreidimensionalen Isomerisierungsmodell die anderen nuklearen Moden ebenso wie die (klassisch kontinuierliche) elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit Einfluss auf die Periode der einzelnen Bewegungsmuster entlang der Torsionsmode ϕ haben. Deshalb muss über viele verschiedene Trajektorien gemittelt und das Ergebnis mit statistischen Methoden

ausgewertet werden. Da es sich bei diesem klassischen Modell der Photoisomerisierung um ein chaotisches (ergodisches) System handelt, ist es genau so gut möglich, nur eine einzige Trajektorie zu betrachten, da sie im Lauf der Zeit den gesamten Phasenraum ausfüllt. Weil dies zur Analyse der Bewegung technisch einfacher ist, wurde die Zeitentwicklung einer sehr langen klassischen Trajektorie (bis 500 ps) berechnet, und in deren Verlauf nach den oben beschriebenen Mustern (Oszillationen oder Rotation) gesucht. Für die jeweiligen Bewegungsmuster wurden dann sowohl die benötigte Zeit, als auch die elektronische Population (diabatisch/adiabatisch) ausgegeben und histogrammisiert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.2 zu sehen: Für jeden Bewegungstyp lässt sich eine ungefähre Periodendauer angeben, die aufgrund der Energieerhaltung von den elektronischen Koordinaten abhängt. Ist der untere adiabatische Zustand vollständig besetzt ($N_{\text{ad}} = 0$), so ist die potentielle Energie minimal und damit die kinetische Energie maximal. Durch die resultierende hohe Geschwindigkeit erhält man in diesem Fall die kürzeste mögliche Periodendauer. Nimmt der Wert von N_{ad} , also die Population des oberen adiabatischen Zustands, zu, besitzt das System mehr potentielle Energie und die Bewegung wird zwangsläufig langsamer. Der Einfluss der hier nicht dargestellten weiteren Schwingungs- und Kopplungsmoden bewirkt eine statistische Fluktuation von T auch bei festgehaltenem N_{ad} .

Die Tatsache, dass in den quantenmechanischen Observablen noch andere Frequenzen auftreten, die nicht durch eine klassische Analyse erklärt werden können, zeigt, dass es sich dabei um typische Quantenphänomene wie z.B. Interferenzeffekte handeln muss, die in einer quasiklassischen Rechnung natürlich nicht modelliert werden können.

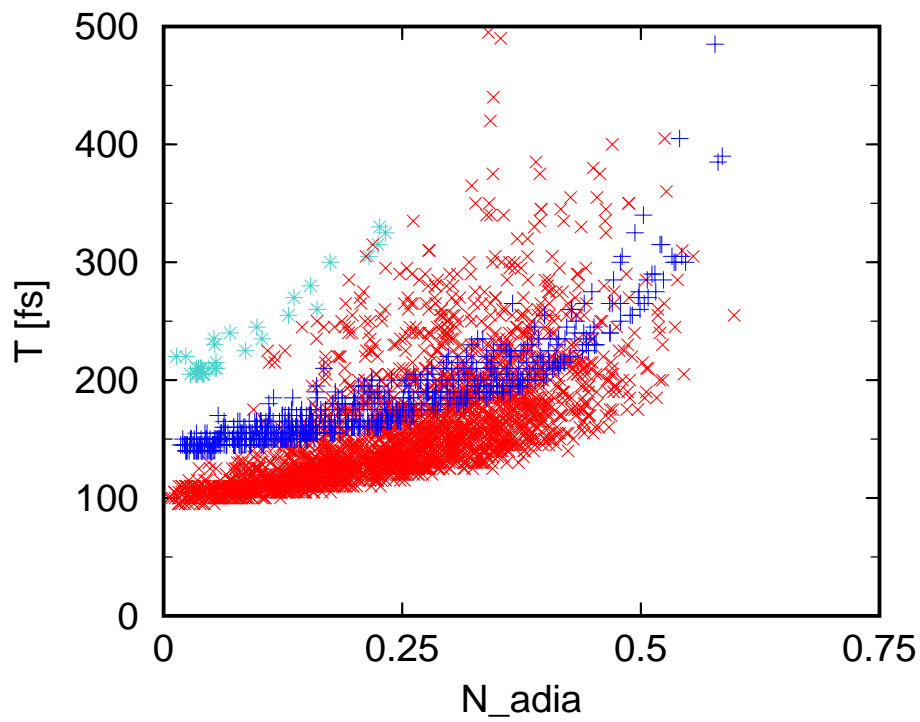


Abbildung 5.2: Periodendauern T der typischen Bewegungstypen wie Oszillation im *cis*- bzw. *trans*- Potentialminimum (blau bzw. türkis) oder Rotation des Moleküls (rot) im dreidimensionalen Isomerisierungsmodell in Abhängigkeit von der adiabatischen Besetzungswahrscheinlichkeit auf der oberen Potentialfläche.

5.2 Diskussion eines vereinfachten eindimensionalen Modells

Um zu untersuchen, welche quantenmechanischen Eigenschaften dieser Isomerisierungsmodelle in einer quasiklassischen Rechnung prinzipiell nicht wiedergegeben werden können, und in welchen Bereichen eine klassische Analyse dagegen sinnvoll ist, soll nun das Problem zunächst stark vereinfacht werden.

Dazu betrachtet man ein eindimensionales Modell, das nur aus den bekannten periodischen Potentialen in der Reaktionskoordinate ϕ besteht (1.5) und (1.6), ohne weitere Schwingungs- oder Kopplungsmoden, so dass die Dynamik auf nur einen elektronischen Zustand eingeschränkt ist.¹ Durch die Wahl geeigneter Anfangsbedingungen kann man nun studieren, wo die klassische Beschreibung gute Resultate liefert. In Abb. 5.3 ist die Dynamik der Torsionsmode für die exakte quantenmechanische Rechnung und für die quasiklassische Näherung dargestellt. Neben dem üblichen Start bei $\phi_0 = 0$ ohne kinetische Energie (d.h. $p_0 = 0$), was nachfolgend als $E = 0$ bezeichnet wird, sollen auch noch die Fälle untersucht werden, bei denen das Wellenpaket zusätzliche kinetische Energie $T_0 = 0.3$ eV besitzt. Geschieht dies ebenfalls bei $\phi_0 = 0$, wird die Gesamtenergie des Systems größer ($E > 0$), startet man dagegen nicht am Potentialmaximum sondern bei $\phi_0 = 0.4\pi$, liegt der Fall $E < 0$ vor. Der Einfluss dieser unterschiedlichen Anfangsbedingungen auf die Dynamik fällt bereits auf den ersten Blick auf. Beim Start mit einer Gesamtenergie, die unter der Potentialbarriere liegt ($E < 0$), treten nur Oszillationen auf, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte bleibt in dem Potentialminimum gefangen. Betrachtet man das andere Extrem, also eine Gesamtenergie deutlich über dem Potentialmaximum ($E > 0$), so ist die Bewegung aufgrund des Anfangsimpulses $p_0 > 0$ unidirektional und es treten keine nennenswerten Reflektionen an den Potentialwällen auf. Wählt man jedoch die übliche Startbedingung ($E = 0$), ist die Dynamik kompliziert und setzt sich aus Oszillationen, unidirektionalen Bewegungen aber auch Tunnelphänomenen zusammen, was im Rahmen der klassischen Approximation nicht reproduzierbar ist. Andererseits liefert die klassische Näherung gute Resultate für den Fall $E < 0$ und mit leichten Abstrichen auch bei $E > 0$, wo lediglich die Interferenzen ab ≈ 150 fs nicht dargestellt werden können. Ganz allgemein kann man feststellen, dass gerade diese Interferenz- oder Tunnelprozesse die eigentliche Schwierigkeit bei der klassischen Beschreibung der Isomerisierungsmodelle darstellen. In diesem Zusammenhang ist jedoch der übliche Start der Propagation mit $E = 0$ am ungünstigsten, da hier die Anteile der Oszillationen aufgrund von Reflektionen an den Potentialwällen sowie freier unidirektionaler Bewegung etwa gleich groß sind. Ist die Energie dagegen so groß oder aber so klein, dass die Dynamik im Wesentlichen nur aus einer Bewegung in eine Richtung *oder* aus Oszillationen besteht, dann ist die Klassik sehr gut in der Lage die richtigen Voraussagen zu treffen.

¹Als Parameter werden $U_0 = U_1 = 4.5$ eV, $E_1 = 5.0$ eV und $I^{-1} = 1.11 \times 10^{-3}$ eV benutzt.

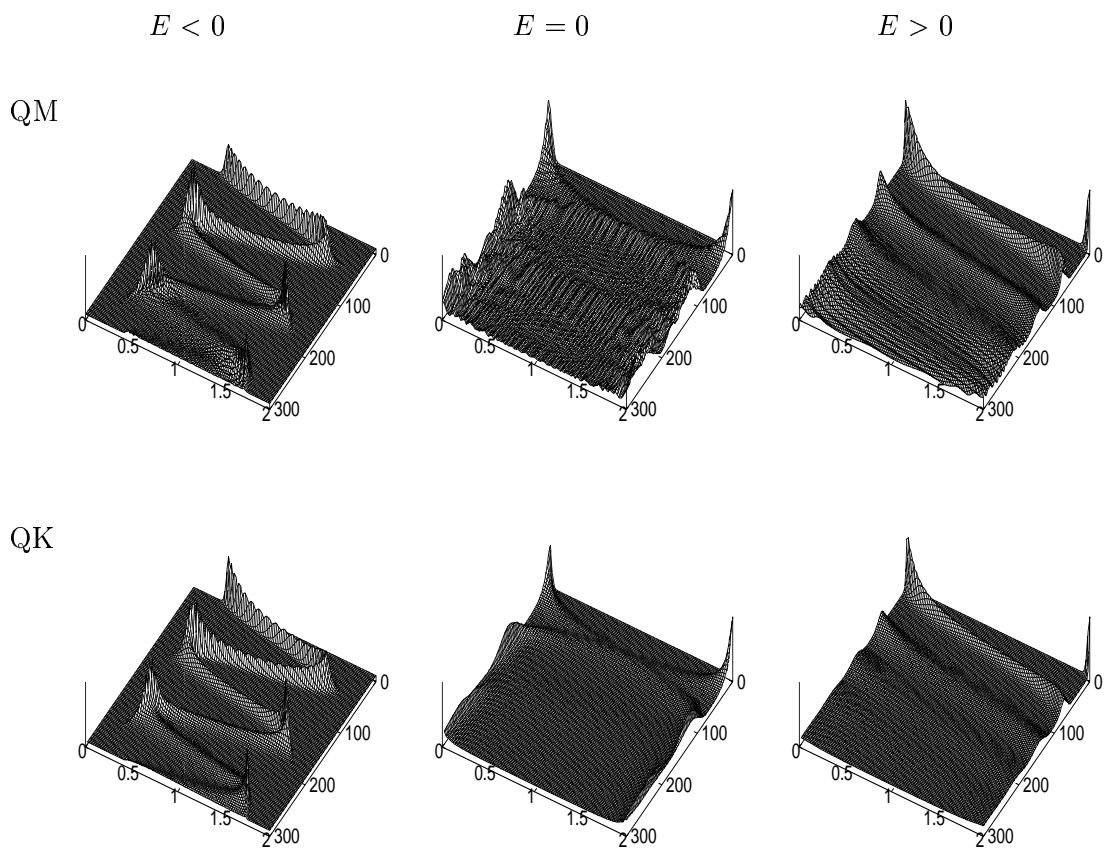


Abbildung 5.3: Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Torsionsmode ϕ [zwischen 0 und 2π] im eindimensionalen Isomerisierungsmodell für quantenmechanische und quasiklassische Rechnungen bei verschiedenen Energien.

Dies wird auch durch Abb. 5.4 untermauert, in der der Erwartungswert von P_{cis} (siehe Gl. 1.17) in diesem einfachen eindimensionalen Isomerisierungsmodell bei den verschiedenen Energien jeweils für Quantenmechanik und Quasiklassik dargestellt ist. Auch hier sieht man eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Theorien in den Fällen $E < 0$ und $E > 0$; das klassische Resultat ist bei $E > 0$ lediglich ein wenig zu stark gedämpft. Im „kritischen“ Fall $E = 0$ erkennt man, dass das quasiklassische Signal zwar den Anfangszerfall und die erste Rekurrenz nach etwa 100 fs sehr gut reproduziert, beim anschließenden ersten Auftreten von Interferenzen allerdings scheidert. Anstatt die komplizierten Strukturen der exakten Quantenrechnung nachzuvollziehen, ist es stark gedämpft und nähert sich sehr schnell seinem Langzeitlimites.

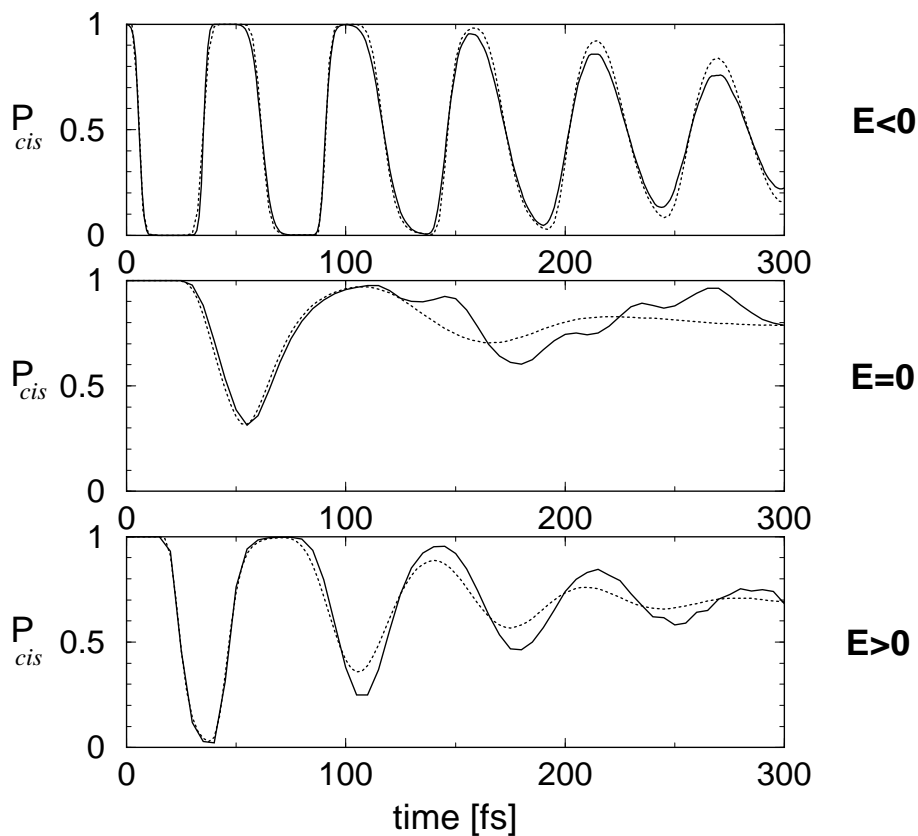


Abbildung 5.4: Observable P_{cis} im eindimensionalen Isomerisierungsmodell bei verschiedenen Startbedingungen ($E < 0$ oben, $E = 0$ mitte und $E > 0$ unten). Verglichen werden die exakte quantenmechanische (durchgezogene Linie) und quasiklassische (gepunktete Linie) Rechnung.

5.3 Diskussion eines realistischeren dreidimensionalen Modells

Nach diesen Erkenntnissen, die für das stark vereinfachte eindimensionale Modell gewonnen werden konnten, soll jetzt wieder das realistischere volle dreidimensionale System inklusive Schwingungs- und Kopplungsmode betrachtet werden, bei dem die Dynamik nicht mehr nur auf einen elektronischen Zustand eingeschränkt ist, da die Population über die konische Durchschneidung die Potentialfläche wechseln kann.² Durch die höhere Anzahl an Freiheitsgraden ist die Dynamik sehr viel komplizierter als im eindimensionalen Fall. Wie dort, wird zunächst die Dynamik der Torsionsmode ϕ betrachtet, und zwar erneut für die drei verschiedenen Startbedingungen $E < 0$, $E = 0$ und $E > 0$. Hier muss allerdings noch die elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit berücksichtigt werden, weshalb sowohl die Projektion auf die obere adiabatische Potentialfläche in Abb. 5.5, als auch die Projektion auf das untere adiabatische Potential in Abb. 5.6 getrennt betrachtet wird.

Bei der Anfangsbedingung $E < 0$ zeigt sich, dass der Großteil der Dynamik auf der unteren adiabatischen Potentialfläche stattfindet. Man kann dort deutlich eine nahezu ungehinderte Rotationsbewegung des Moleküls erkennen, was sich in der gerichteten Bewegung der Torsionsmode ϕ äußert. Diese Rotation wird durch die klassische Rechnung sehr gut wiedergegeben, da die unidirektionale Bewegung aufgrund des Anfangsimpulses keine Interferenzen verursacht. Interessant ist die Reflektion eines Teils des Wellenpakets bei $\phi \approx \pi/2$ und $\phi \approx 3\pi/2$, die zu einer Rotation in die andere Richtung führt. Auf der oberen adiabatischen Fläche findet sich dagegen nur etwa 10% der Population, die mit kleiner Amplitude um die beiden Minima bei $\phi = \pi/2$ und $\phi = 3\pi/2$ oszilliert. In der klassischen Approximation kann man dieses Phänomen nicht beobachten. Stattdessen erkennt man auch auf der oberen Fläche eine schwach ausgeprägte ungehinderte Rotation, die eigentlich energetisch verboten sein müsste. Der Grund hierfür ist, dass in der klassischen Näherung die elektronische Besetzung kontinuierliche Werte zwischen 0 und 1 annimmt. In dem daraus resultierenden „mittleren Potential“ werden die Potentialmaxima abgeschwächt und daher diese Bewegung ermöglicht.

Im Fall von $E > 0$ zeigen die Graphiken in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 sehr schön die Wirkung der konischen Durchschneidung, die durch die Kopplung der beiden elektronischen Potentialflächen entsteht und für den schnellen Anfangszerfall der Populationsdichte im oberen Zustand $|\psi_2^{\text{ad}}\rangle$ bei ≈ 40 fs verantwortlich ist. Von dieser Zeit an findet der Großteil der Dynamik auf der unteren Fläche statt. Auf beiden Potentialen beobachtet man die unidirektionale Rotationsbewegung aufgrund des Anfangsimpulses $p_0 > 0$, deren Kohärenz entlang der Torsionsmode in den ersten 100 fs erhalten bleibt. Anschließend machen sich dissipative Effekte der anderen Schwingungsmoden bemerkbar, die die Kohärenz zerstören und zu

²Die zusätzlichen Parameter sind $\omega_c = 0.17$ eV, $\omega_t = 0.2$ eV, $\kappa_t = 0.3$ eV und $g = 0.34$ eV.

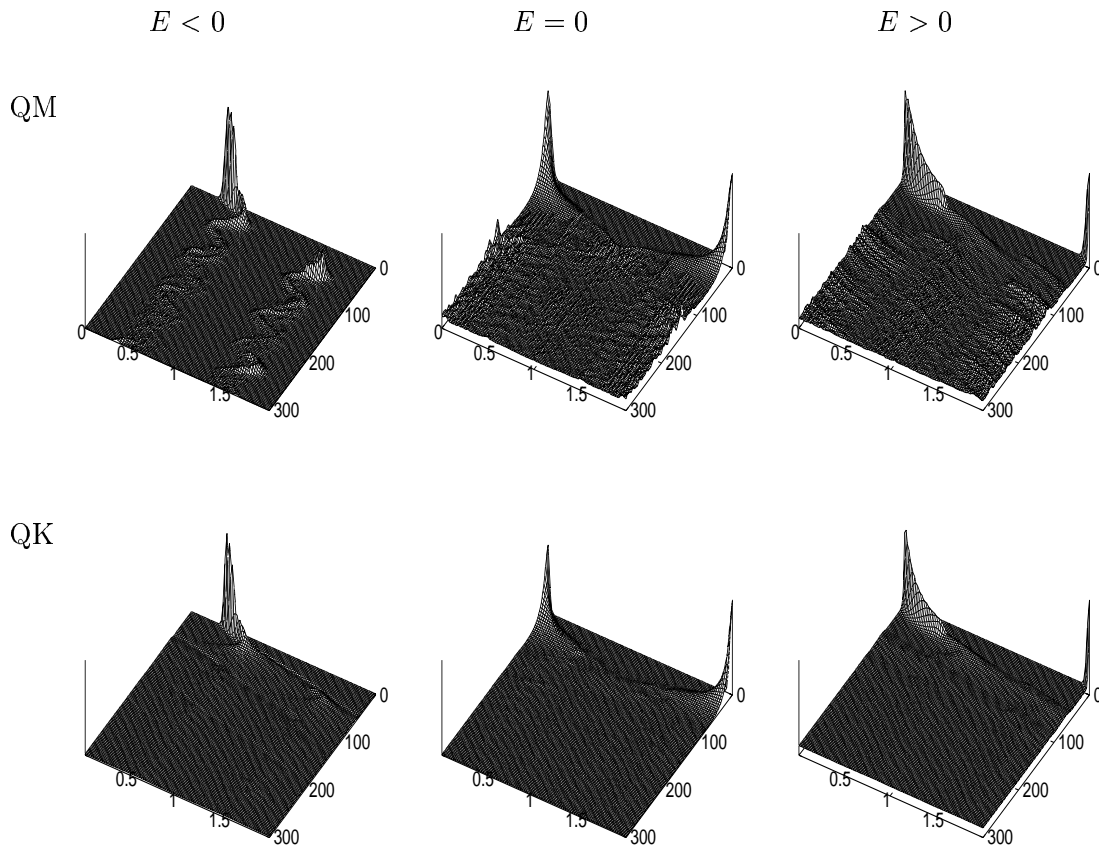


Abbildung 5.5: Besetzungswahrscheinlichkeit der Torsionsmode ϕ [zwischen 0 und 2π] auf dem oberen adiabatischen Zustand $|\psi_2^{\text{ad}}\rangle$ für das dreidimensionale Isomerisierungsmodell.

einer breiten Verteilung der Besetzungswahrscheinlichkeit auf beiden Potentialen führen. Die klassische Rechnung kann in den ersten 100 fs die lokalisierte Wellenpaketbewegung sehr gut simulieren, scheitert aber zu späteren Zeiten, wenn die komplexe quantenmechanische Dynamik wieder Interferenzmuster zeigt.

Wie auch im vereinfachten eindimensionalen Isomerisierungsmodell zeigt sich hier im realistischeren dreidimensionalen Fall, dass die übliche Anfangsbedingung $E = 0$ zu einer nahezu irregulären Quantendynamik führt, deren zahlreiche Interferenzen die Klassik vor unlösbare Aufgaben stellt. Lediglich innerhalb der ersten 50 fs beobachtet man einen sehr schnellen Anfangszerfall, der vom Potentialmaximum bei $\phi = 0$ aus bis zu $\phi = \pi$ führt, wobei aufgrund des fehlenden

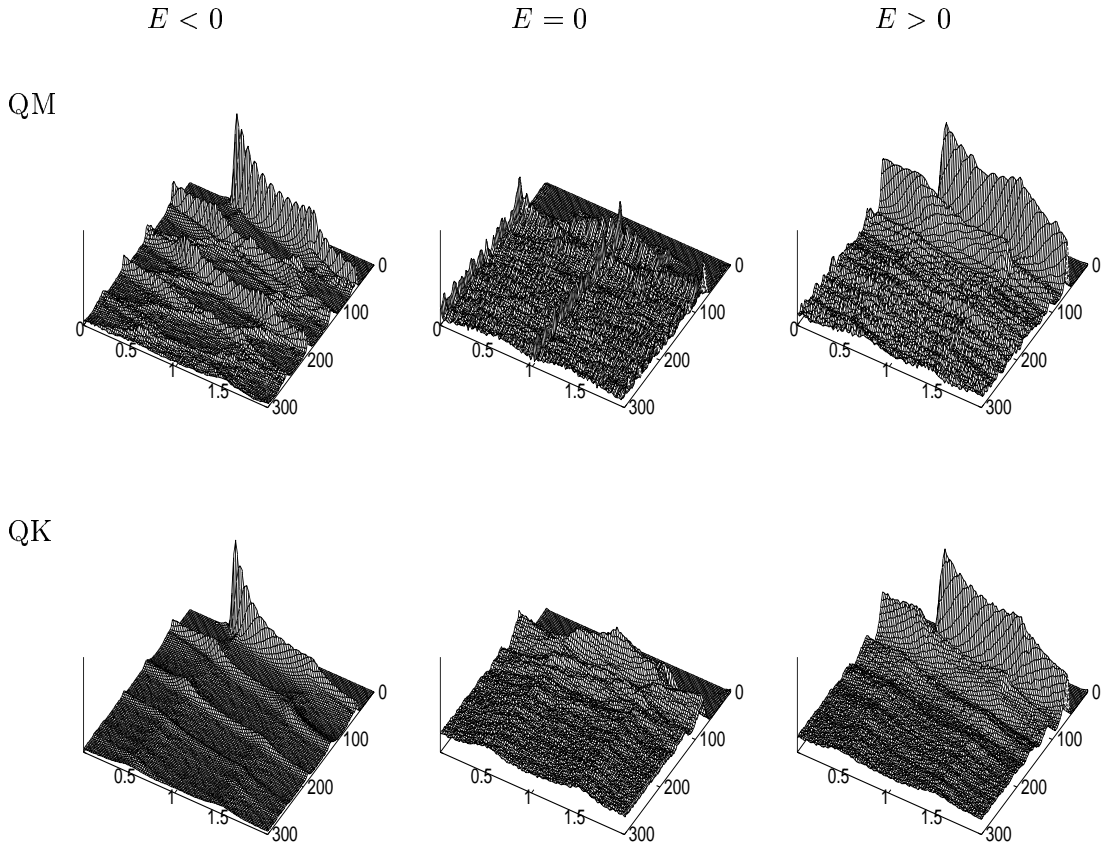


Abbildung 5.6: Besetzungswahrscheinlichkeit der Torsionsmode ϕ [zwischen 0 und 2π] auf dem unteren adiabatischen Zustand $|\psi_1^{\text{ad}}\rangle$ für das dreidimensionale Isomerisierungsmodell.

Anfangsimpulses die Bewegung in beiden Richtungen stattfindet. Unterwegs wird beim Erreichen der konischen Durchschneidung ein großer Teil der Population auf die untere adiabatische Fläche gekoppelt. Diese beiden Phänomene der Wellenpaketdynamik kann die klassische Rechnung noch gut wiedergeben, sobald sich die beiden verschiedenen Anteile der Wellenfunktion aber zum ersten Mal treffen und miteinander interferieren, kann man eigentlich nicht mehr von lokalisierten Wellenpaketen sprechen und die klassische Näherung liefert nur noch nahezu strukturlos den Langzeitlimes.

Ein genauerer quantitativer Vergleich von klassischer und quantenmechanischer Rechnung wird in Abb. 5.7 und Abb. 5.8 gezeigt, wo die Populationswahrscheinlichkeit im *cis*-Zustand bzw. die elektronische Besetzung des diabatischen Potentials V_2 für die drei unterschiedlichen Anfangsbedingungen dargestellt ist. Auf den ersten Blick fällt sofort ein prinzipieller Unterschied in den Graphen auf: Während das System bei den Startbedingungen $E = 0$ und $E > 0$ ein dissipatives Verhalten innerhalb der ersten 300 fs zeigt, durch das die Observable jeweils einem konstanten Wert für längere Zeiten entgegenstrebt, finden sich für $E < 0$ auch noch später Oszillationen. Dies bedeutet, dass die Energie im Fall eines Starts unterhalb des Potentialmaximums deutlich langsamer in die Schwingungs- und Kopplungsmode transferiert wird. Die Ursache für dieses Phänomen könnte darin liegen, dass das Wellenpaket im Potentialtopf gefangen ist. Ansonsten bemerkt man, dass im Fall $E > 0$ wegen des Anfangsimpulses die Energie-Dissipation etwas geringer ist. Der Langzeitlimes der dargestellten Observablen ist unabhängig von den gewählten Anfangsbedingungen: Er liegt sowohl für P_2 , als auch für P_{cis} bei 0.5, was eine Konsequenz der symmetrischen Potentiale ist.

Die klassische Simulation reproduziert alle diese Phänomene erstaunlich gut. Im Fall $E < 0$ sind die Oszillationen der Observablen etwas zu stark gedämpft, haben aber die richtige Periodendauer. Auch bei den Situationen mit höherer Energie wird die Bewegung innerhalb der ersten 150 fs korrekt approximiert und anschließend auch der Langzeitlimes richtig wiedergegeben. Lediglich die feinen Strukturen der Quantenrechnung für spätere Zeiten gehen wie schon in Abb. 5.5 und 5.6 in der Klassik verloren.

Bemerkenswert ist noch eine Besonderheit im Anfangszerfall von P_2 bei $E < 0$. Dort nimmt die Population nach etwa 15 fs wieder kurzfristig zu, bis dann nach ≈ 40 fs hauptsächlich der Zustand $|\psi_1\rangle$ besetzt ist. Dieses Verhalten, das auch in der klassischen Simulation auftritt, kann man wie folgt plausibel machen: Das Wellenpaket braucht zunächst etwa 15 fs von seinem Start bei $\phi_0 = 0.4\pi$ bis zur konischen Durchschneidung bei $\phi = \pi/2$. Dort wird ein Teil auf den anderen diabatischen Zustand gekoppelt, dessen Potential invertiert ist. Aufgrund des Anfangsimpulses $p_0 > 0$ läuft die Bewegung jedoch in dieselbe Richtung weiter, was zu einer Reflektion bei $\phi \approx 0.6\pi$ führt. Daraufhin wird die konische Durchschneidung sehr schnell erneut erreicht, was den Anstieg von P_2 nach etwa 25 fs erklärt. Nach ≈ 40 fs kommt das Wellenpaket schließlich an der Durchschneidung bei $\phi = 3\pi/2$ vorbei, was dann den deutlichen Abfall in der Population von V_2 verursacht. Das gleiche Phänomen lässt sich in geringerem Ausmaß auch für $E > 0$ beobachten.

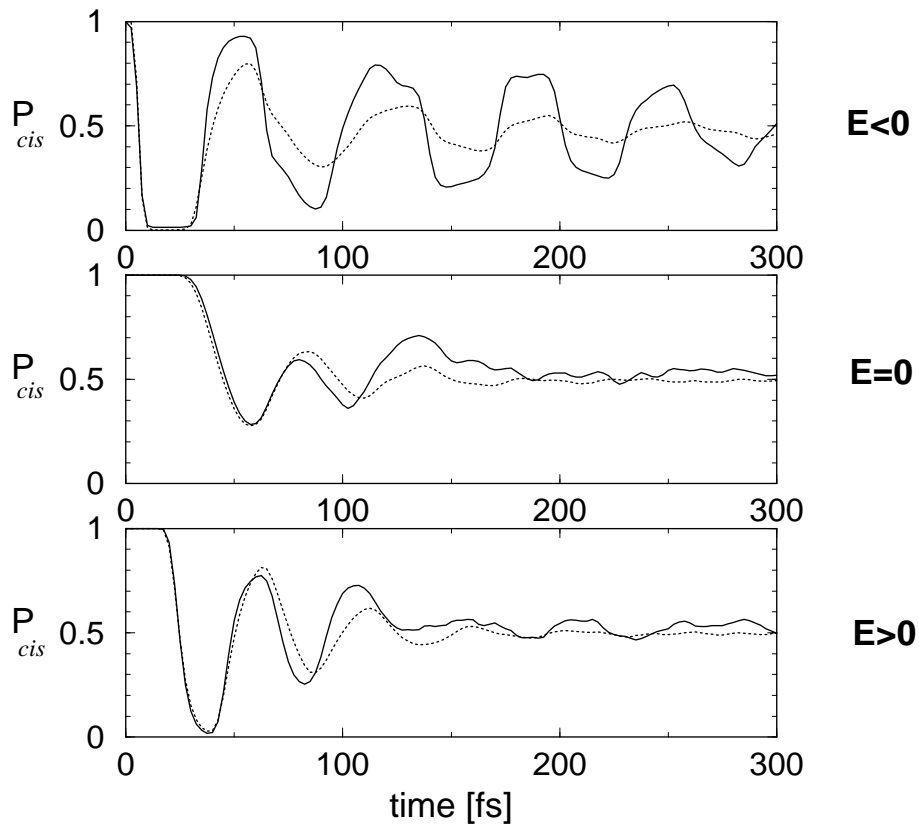


Abbildung 5.7: Observable P_{cis} im dreidimensionalen Isomerisierungsmodell bei verschiedenen Startbedingungen ($E < 0$ oben, $E = 0$ mitte und $E > 0$ unten). Verglichen werden exakte quantenmechanische (durchgezogene Linie) und quasiklassische (gepunktete Linie) Rechnungen.

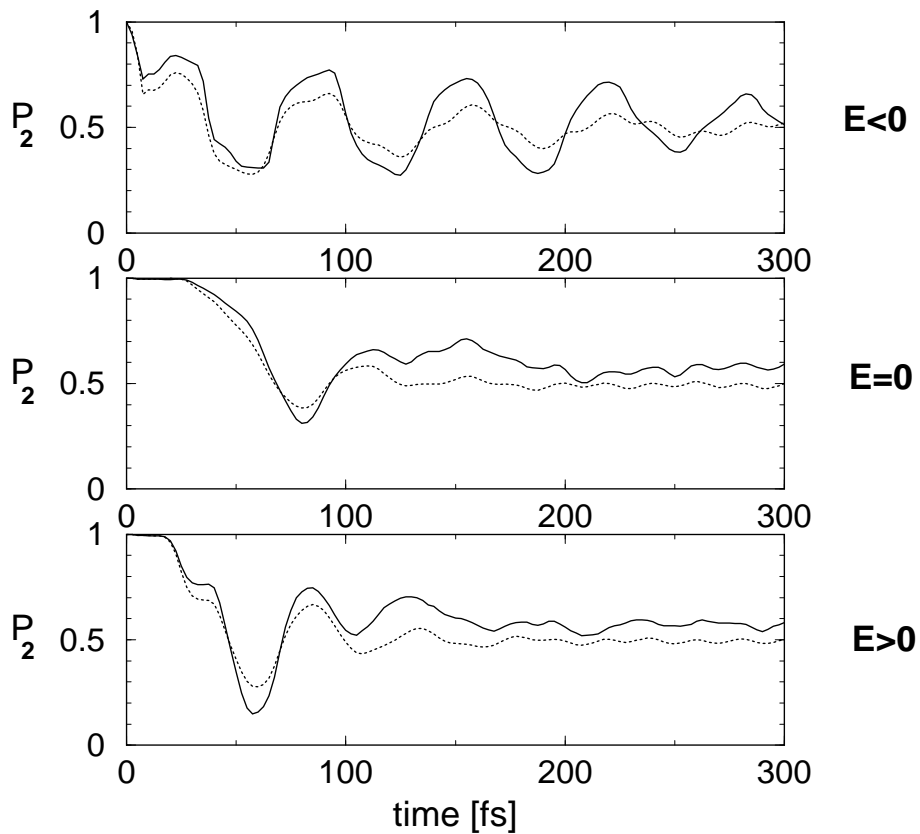


Abbildung 5.8: Besetzungswahrscheinlichkeit P_2 des diabatischen Potentials V_2 im dreidimensionalen Isomerisierungsmodell bei verschiedenen Startbedingungen ($E < 0$ oben, $E = 0$ mitte und $E > 0$ unten). Verglichen werden exakte quantenmechanische (durchgezogene Linie) und quasiklassische (gepunktete Linie) Rechnungen.

Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit war die überwiegend klassische Modellierung von nichtadiabatischer Kurzzeitdynamik in molekularen Quantensystemen, deren Beschreibung über die Born-Oppenheimer-Näherung hinausgeht. Dabei wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neue Methoden und Rechenverfahren entwickelt, die einerseits eine verbesserte, physikalisch intuitive Anschauung vermitteln und andererseits aufgrund geeigneter Näherungen deutlich Rechenzeit einsparen und dadurch den Zugang zu Modellen größerer Moleküle ermöglichen können.

Zunächst wurde die Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren mit Hilfe der Franck-Condon-Approximation durchgeführt, bei der die nukleare Dynamik während des Laserpulses vernachlässigt wird. Diese bekannte Näherung konnte im Rahmen der Arbeit erstmals auf nichtadiabatisch gekoppelte Potentialflächen angewandt werden. Die starke Verringerung der benötigten Rechenzeit um ein bis drei Größenordnungen im Vergleich zu einer herkömmlichen Rechnung, bei der die Schrödingergleichung mit äußerem Feld propagiert werden muss, erlaubt es nun, Spektren größerer und komplexerer Systeme zu simulieren, deren theoretische Beschreibung bislang nicht praktikabel oder gar unmöglich war. Dies gilt vor allem für die Ionisations-Spektroskopie, die in diesem Formalismus problemlos modelliert werden konnte, ohne eine aufwändige Diskretisierung des Kontinuums vornehmen zu müssen. Darüberhinaus vermittelte dieser Ansatz als typische Kurzzeitnäherung ein einfaches physikalisches Bild des Absorptionsprozesses, da er den elektronischen Übergang instantan durch eine Projektion auf den Detektorzustand beschreibt. Numerische Studien an Modellen für nichtadiabatische Photoisomerisierung und für die interne $S_2 \rightarrow S_1$ Konversion in Pyrazin belegten die gute Qualität der Franck-Condon-Approximation, wenn die Dauer des Probe-Pulses nicht zu lang ist. Doch selbst bei größeren Pulslängen ist die Methode noch sinnvoll, wenn man gleichzeitig realistische Pump-Pulse von endlicher Länge berücksichtigt.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit befasste sich mit der klassischen Beschreibung der Kurzzeitdynamik in nichtadiabatisch gekoppelten Quantensystemen. Zunächst wurde mit Hilfe des Mapping-Formalismus ein klassisches Analogon eingeführt, bei dem die diskreten elektronischen Freiheitsgrade auf kontinuierliche Variablen abgebildet werden, deren klassischer Limes wohldefiniert ist. Im Gegen-

satz zu anderen quasi-klassischen Verfahren wie z.B. dem „mean-field“-Ansatz von Ehrenfest hat dieses Vorgehen den Vorteil, dass keine *ad hoc*-Annahmen gemacht werden müssen und vor allem das Problem der quantenmechanischen Nullpunktsenergie richtig beschrieben wird. Dies wurde anhand der integrierten Niveaudichte $N(E)$ untersucht und bestätigt.

Nachdem auf diese Art und Weise ein geeignetes klassisches Modell für das interessierende Quantensystem gefunden worden war, konnte die zugehörige klassische Dynamik eingehend analysiert werden. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil dadurch erstmals eine Anwendung von klassischen Methoden aus dem Bereich der nichtlinearen Dynamik auf nichtadiabatische Quantensysteme möglich wurde. Bei diesen Untersuchungen standen zunächst Phasenraumeigenschaften im Vordergrund, und es wurden Poincaré-Schnitte analysiert, anhand derer die gemischt regulär/chaotische Dynamik des Modells diskutiert werden konnte. Es sei darauf hingewiesen, dass selbst das einfache Modell, bestehend aus einer harmonischen Schwingungsmode und zwei konstant gekoppelten elektronischen Zuständen, zu einem klassischen Analogon mit teilweise chaotischem Verhalten führt.

Schließlich konnten anhand der Fixpunkte in den Poincaré-Schnitten die periodischen Bahnen des Systems identifiziert werden. Dabei handelte es sich im hier betrachteten Fall nichtadiabatisch gekoppelter Potentiale um eine völlig neue Art von vibronischen periodischen Orbits, die sowohl aus einem nuklearen, als auch einem elektronischen Freiheitsgrad bestehen. Deren Darstellung innerhalb der diabatischen bzw. adiabatischen Potentiale erlaubte eine neuartige Interpretation von typischen Rekurrenzen in der Quantenrechnung im Rahmen der klassischen periodischen Bahnen. Dadurch konnte in einem nächsten Schritt mit Hilfe nur der wichtigsten kürzesten Orbits die Kurzzeitdynamik des Systems modelliert werden. So wurden z.B. quantenmechanische Besetzungswahrscheinlichkeiten in sehr guter Näherung reproduziert, und es konnten Eigenschaften der exakten Wellenpaketdynamik, die *a priori* in der Quantenrechnung allein unklar geblieben waren, durch diesen neuen Zugang mit periodischen Orbits erklärt werden. Den Schlusspunkt dieser Untersuchungen bildete die klassische Simulation von zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren, wobei man die hier vorgestellte Approximation mit Hilfe der periodischen Bahnen durchaus als komplementäre Methode zur Franck-Condon-Approximation aus Kap. 2 auffassen kann. Da die explizite Berücksichtigung von längeren Pulsdauern zu einem gewissen Mittelungseffekt führt, der sich günstig auf die Qualität der klassischen Näherung auswirkt, ergänzen sich in diesem Sinne die beiden im Rahmen dieser Arbeit besprochenen Verfahren.

Nachdem diese neue Methode mit periodischen Orbits an einem einfachen, stark idealisierten Modell erfolgreich getestet werden konnte, fragt man sich, inwieweit sich das Verfahren auch auf komplizierte nichtharmonische Modelle ausdehnen lässt. Es stellte sich jedoch schnell heraus, dass es in mehrdimensionalen Modellen mit einer Torsionsmode zur Beschreibung von Photoisomerisierungs-Prozessen nicht mehr so leicht möglich ist, solche einfachen periodischen Bahnen zu finden,

weil die Zeitskalen von nuklearer und elektronischer Bewegung in diesen Systemen sehr unterschiedlich sind. Es erschien daher in diesem Fall sinnvoll, das Konzept periodischer Orbits dahingehend zu erweitern, die klassische Dynamik in unterschiedliche allgemeine Bewegungstypen einzuteilen, die dann zur Interpretation von quantenmechanischen Ergebnissen herangezogen werden können. Dies stellte eine neue Möglichkeit dar, die komplizierte Wellenpaketdynamik auf physikalisch intuitive Weise zu veranschaulichen.

Zudem tauchte das Problem auf, dass in den hier diskutierten Systemen aufgrund der periodischen Potentiale Quantenphänomene wie z.B. Interferenzeffekte besonders wichtig werden, die mit einer klassischen Simulation nicht erklärt werden können. Deshalb wurde eine detaillierte Studie in verschiedenen Isomerisierungsmodellen durchgeführt, in der gezeigt werden konnte, dass die Qualität der klassischen Simulation prinzipiell sehr stark von den gewählten Anfangsbedingungen abhängt. Dabei kommt es besonders darauf an, dass Interferenzen oder Tunneleffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen dürfen und die Quantendynamik als kohärente Wellenpaketdynamik interpretierbar sein muss. Ansonsten zerfließt das Wellenpaket sehr schnell und eine klassische Beschreibung in Form einer Trajektorie ist nach kurzer Zeit nicht mehr adäquat. Durch einen Vergleich der leicht interpretierbaren klassischen Näherung mit der exakten, aber unanschaulichen quantenmechanischen Referenzrechnung kann also eine Unterscheidung zwischen eher klassischen und typischen Quanteneigenschaften getroffen werden, was letztendlich eine neue Interpretationsweise der Wellenpaketdynamik ermöglicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Arbeit Beiträge für das Verständnis nichtadiabatischer Quantendynamik liefert: Zum einen werden Fragestellungen von prinzipiellem Interesse diskutiert wie z.B. der klassische Limes von Quantensystemen insbesondere bei chaotischem Verhalten, zum anderen werden durch die Anwendung von Analyseverfahren der klassischen nichtlinearen Dynamik auf vibronisch gekoppelte Molekülmodelle neue Gebiete erschlossen, die ein verbessertes theoretisches Verständnis experimenteller Ergebnisse im Bereich der Kurzzeitspektroskopie ermöglichen.

Anhang A

A.1 Franck-Condon-Approximation für dispergiertes Pump-Probe-Signal

Bislang wurde ein zeit- und frequenz aufgelöstes Pump-Probe-Spektrum dadurch erhalten, dass man unterschiedliche Delay-Zeiten t_d und Probe-Frequenzen ω_2 verwendete. Benutzt man dagegen nur eine feste Probe-Frequenz ω_2 und baut stattdessen ein dispersives Element vor den Photonendetektor, erhält man ebenso ein zeit- und frequenz aufgelöstes Signal, welches man auch als *dispergiertes* Spektrum bezeichnet:

$$I_{\text{dis}}(\omega, t_d) = 2\omega \text{Im} E_2(\omega) P^*(\omega) \quad (\text{A.1})$$

mit den Fourier-Transformierten des Laserfeldes und der Polarisation

$$E_2(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} E_2(t), \quad (\text{A.2})$$

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} P(t). \quad (\text{A.3})$$

Die Integration über alle Frequenzen des dispergierten Spektrums führt wiederum auf das integrale Signal.

Die Polarisation erhält man aus

$$P(t) = \int_{-\infty}^t dt' E_2(t') \langle \Psi_0 | \mu_{10}(t') \mu_{01}(t) | \Psi_0 \rangle, \quad (\text{A.4})$$

wobei im Folgenden wieder die Franck-Condon-Näherung (2.13) benutzt werden soll. In einem ersten Schritt wird zunächst das Integral $\int dt' E_2(t') \mu_{10}(t')$ berechnet, in dem das elektrische Feld des Probe-Pulses durch

$$E_2(t') = \exp[-\alpha(t' - t_d)^2 - i\omega_2(t' - t_d)] \text{ gegeben ist.}$$

In dieser Näherung ergibt sich also

$$\int_{-\infty}^{t-t_d} e^{-\alpha\tau^2} e^{\pm i\omega_2\tau} \mu(\tau) d\tau = e^{-\frac{(\omega_2 - 2W)^2}{4\alpha}} \Phi(t - t_d) \frac{1}{2} \frac{\Delta}{W} \left[\mp i\sigma_y + \frac{\Delta}{W} \sigma_x + \frac{V}{W} \sigma_z \right]. \quad (\text{A.5})$$

Dabei steht $\Phi(t - t_d)$ für die kummulierte Normalverteilung, d.h. die aufintegrierte gaußsche Wahrscheinlichkeitsdichte. Multiplizieren mit $\mu(t - t_d)$ gemäß (2.13) liefert dann auf der rechten Seite

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{\Delta}{W} e^{-\frac{(\omega_2 - 2W)^2}{4\alpha}} \Phi(t - t_d) \\ & \left[\frac{\Delta}{W} e^{\pm i2W(t-t_d)} \mp \left(\frac{\Delta^2}{W^2} e^{\pm i2W(t-t_d)} + \frac{V^2}{W^2} \right) \sigma_z + \frac{V}{W} i\sigma_y \pm \frac{V\Delta}{W^2} (e^{\pm i2W(t-t_d)} - 1) \sigma_x \right] \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Im Spezialfall ohne Kopplung ($V = 0$) vereinfacht sich dies zu

$$\frac{1}{2} e^{-\frac{(\omega_2 - 2\Delta)^2}{4\alpha}} \Phi(t - t_d) \left[e^{\pm i2\Delta(t-t_d)} (1 \mp \sigma_z) \right], \quad (\text{A.7})$$

was sich je nach gewähltem Vorzeichen als $|\psi_2\rangle\langle\psi_2|$ bzw. $|\psi_1\rangle\langle\psi_1|$ schreiben lässt. Die anschließende Fourier-Transformation ist wegen des Terms $\Phi(t - t_d)$ nicht mehr analytisch möglich.

A.2 Franck-Condon-Approximation für mehrere externe Übergänge

Die Resultate von Abschnitt 2.1.2 lassen sich leicht verallgemeinern für den Fall, in dem beide Übergänge $|\psi_1\rangle \leftrightarrow |\psi_d\rangle$ und $|\psi_2\rangle \leftrightarrow |\psi_d\rangle$ Dipol-erlaubt sind, d.h. beide Dipolmomente μ_{d1} und μ_{d2} ungleich 0 sind. In diesem Fall sind die Matrix-Elemente des zeitabhängigen Dipol-Operators im Heisenberg-Bild (2.26):

$$M_{d1}(t) = \mu_{d1} e^{i\delta t} \left\{ \cos(Wt) - i \frac{\Delta}{W} \sin(Wt) \right\} + \mu_{d2} e^{i\delta t} i \frac{V}{W} \sin(Wt),$$

$$M_{d2}(t) = \mu_{d2} e^{i\delta t} \left\{ \cos(Wt) + i \frac{\Delta}{W} \sin(Wt) \right\} + \mu_{d1} e^{i\delta t} i \frac{V}{W} \sin(Wt).$$

In direkter Analogie zur Herleitung im Text (Kap. 2.1.2) lässt sich der Projektor in der diabatischen Darstellung schreiben als

$$P^\dagger P = \frac{1}{16} \left\{ e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_2-V_d)]^2} \left(\mu_{d1}^2 \left[1 - \frac{\Delta}{W}\right] + \mu_{d2}^2 \left[1 + \frac{\Delta}{W}\right] + 2\mu_{d1}\mu_{d2} \frac{V}{W} \right) \left(\mathbb{I} - \frac{\Delta}{W}\sigma_z + \frac{V}{W}\sigma_x \right) \right. \\ + e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_1-V_d)]^2} \left(\mu_{d1}^2 \left[1 + \frac{\Delta}{W}\right] + \mu_{d2}^2 \left[1 - \frac{\Delta}{W}\right] - 2\mu_{d1}\mu_{d2} \frac{V}{W} \right) \left(\mathbb{I} + \frac{\Delta}{W}\sigma_z - \frac{V}{W}\sigma_x \right) \\ \left. + e^{-\alpha\tau^2([\omega-(W_2-V_d)]^2 + [\omega-(W_1-V_d)]^2)} 2 \left([\mu_{d1}^2 - \mu_{d2}^2] \frac{V}{W} + 2\mu_{d1}\mu_{d2} \frac{\Delta}{W} \right) \left(\frac{V}{W}\sigma_z + \frac{\Delta}{W}\sigma_x \right) \right\}.$$

Ein bessere physikalische Interpretation kann man erneut in der adiabatischen Darstellung erreichen:

$$P_{\text{ad}}^\dagger P_{\text{ad}} = \frac{1}{8} \left\{ e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_2-V_d)]^2} \left(\mu_{d1}^2 \left[1 - \frac{\Delta}{W}\right] + \mu_{d2}^2 \left[1 + \frac{\Delta}{W}\right] + 2\mu_{d1}\mu_{d2} \frac{V}{W} \right) |\psi_2^{\text{ad}}\rangle \langle \psi_2^{\text{ad}}| \right. \\ + e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_1-V_d)]^2} \left(\mu_{d1}^2 \left[1 + \frac{\Delta}{W}\right] + \mu_{d2}^2 \left[1 - \frac{\Delta}{W}\right] - 2\mu_{d1}\mu_{d2} \frac{V}{W} \right) |\psi_1^{\text{ad}}\rangle \langle \psi_1^{\text{ad}}| \\ \left. + e^{-\alpha\tau^2([\omega-(W_2-V_d)]^2 + [\omega-(W_1-V_d)]^2)} \left([\mu_{d1}^2 - \mu_{d2}^2] \frac{V}{W} + 2\mu_{d1}\mu_{d2} \frac{\Delta}{W} \right) (|\psi_1^{\text{ad}}\rangle \langle \psi_2^{\text{ad}}| + \text{h.k.}) \right\}.$$

Im Grenzfall $\mu_{d1} = 0$ erhält man wieder Gleichung (2.34)

Es sollte noch bemerkt werden, dass in diesem Fall, in dem Übergänge von beiden gekoppelten Zuständen aus erlaubt sind, eine Mittelung über die Orientierung des Moleküls explizit berücksichtigt werden muss, um spektroskopische Signale zu berechnen [95]. Bezeichnet man diese Mittelwerte mit $\langle \dots \rangle$ und vernachlässigt

wiederum nichtresonante Terme, ergibt sich schließlich

$$P_{\text{ad}}^\dagger P_{\text{ad}} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{m,n=1,2 \\ m \neq n}} e^{-2\alpha\tau^2[\omega-(W_n-V_d)]^2} (\langle \mu_{dn}^2 \rangle S_{nn}^2 + \langle \mu_{dm}^2 \rangle S_{mn}^2 + 2\langle \mu_{md}\mu_{nd} \rangle S_{mn}S_{nn}) |\psi_n^{\text{ad}}\rangle \langle \psi_n^{\text{ad}}|. \quad (\text{A.8})$$

A.3 Bestimmung des energetisch zugänglichen Phasenraums

In diesem Anhang sollen zum einen Gleichung (4.2), in der die Grenzen $p(x)$ des energetisch zugänglichen Phasenraums beschrieben werden, und zum anderen Gl. (A.17) und (A.18), die den Anfangswert der elektronischen Koordinate n festlegen, hergeleitet werden.

Betrachtet man einen Poincaré-Schnitt für das System (4.1) bei festgehaltener Energie E und elektronischer Phase q , so erhält man eine Funktion $p = p(x, n)$ mittels

$$\frac{1}{2}\omega p^2 = E - V_1(x) - 2n\Delta(x) - g \cos q \sqrt{(2n+1)(3-2n)}, \quad (\text{A.9})$$

wobei $\Delta(x) = \frac{1}{2}[V_2(x) - V_1(x)]$ ist. Um die Abhängigkeit von n zu eliminieren, berechnet man die Extrema von p (oder p^2) bezüglich der Koordinate n , was zu

$$(2n-1)g \cos q = \Delta(x) \sqrt{(2n+1)(3-2n)} \quad (\text{A.10})$$

führt und schließlich die Werte von n für extremales p liefert:

$$n_e = \frac{1}{2} \pm \frac{\Delta(x)}{\sqrt{[\Delta(x)]^2 + [g \cos q]^2}}. \quad (\text{A.11})$$

Setzt man dies wieder in (A.10) ein, erhält man

$$\pm \frac{2g \cos q}{\sqrt{[\Delta(x)]^2 + [g \cos q]^2}} = \sqrt{(2n_e+1)(3-2n_e)}, \quad (\text{A.12})$$

woraus man ablesen kann, dass das Vorzeichen von $\cos q$ angibt, welche Lösung in (A.11) die richtige ist, d.h. nicht zu einem Widerspruch führt.

Ist $\cos q$ *positiv*, kann man nur das obere Vorzeichen benutzen. Da die zweite Ableitung von p^2 bei n_e positiv ist, gehört dieser Wert von n zu einem Minimum von p^2 , das den großen verbotenen Bereich in der Mitte jedes Poincaré-Schnitts für Energien $E > 0.2\text{eV}$ verursacht (siehe Abb. 4.3). Man erhält

$$\frac{1}{2}\omega p_{\min}^2 = E - V_1(x) - \Delta(x) - 2\sqrt{[\Delta(x)]^2 + [g \cos q]^2}. \quad (\text{A.13})$$

Die äußere Grenze des zugänglichen Phasenraums ist das Randmaximum von p^2 an den Grenzen $n = -\frac{1}{2}$ bzw. $n = \frac{3}{2}$:

$$\frac{1}{2}\omega p_{\max 1}^2 = E - V_1(x) + \Delta(x), \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{1}{2}\omega p_{\max 2}^2 = E - V_2(x) - \Delta(x). \quad (\text{A.15})$$

Für den Fall, dass $\cos q$ *negativ* ist, liefert das untere Vorzeichen in (A.11) die richtige Lösung, die dann zum Maximum von p^2 gehört:

$$\frac{1}{2}\omega p_{\max}^2 = E - V_1(x) - \Delta(x) + 2\sqrt{[\Delta(x)]^2 + [g \cos q]^2}. \quad (\text{A.16})$$

Die anderen beiden Extrema (A.14) und (A.15) sind nun Minima und geben den energetisch verbotenen Bereich in der Mitte des Poincaré-Schnitts an.

Um eine klassische Trajektorie bei festgelegten Werten von E , q , x , und p berechnen zu können, muss man zunächst den Anfangswert der elektronischen Koordinate n bestimmen. Löst man Gl. (A.9) nach n auf, erhält man

$$n_{\pm} = \frac{1}{2W^2} \left(A\Delta + g^2 \pm \sqrt{4W^2 - [A - \Delta]^2} \right) \quad (\text{A.17})$$

mit den Abkürzungen $A = E - \frac{1}{2}\omega p^2 - V_1$ und $W = \sqrt{\Delta^2 + g^2}$. Um zu entscheiden, welche der Lösungen die richtige Wurzel enthält, setzt man sie in Gl. (A.10) ein, was zu

$$\pm \sqrt{4W^2 - (A - \Delta)^2} = - \frac{W^2}{\Delta} \sqrt{(2n_{\pm} + 1)(3 - 2n_{\pm})} + g \left(\frac{A}{\Delta} - 1 \right) \quad (\text{A.18})$$

führt. Die getrennte Auswertung beider Seiten und anschließender Vergleich zeigt, welche der Lösungen konsistent ist. Das kann nur eine, aber auch u.U. beide oder keine sein. Letzteres tritt dann auf, wenn der Startpunkt (x, p) außerhalb des energetisch erlaubten Phasenraums liegen würde.

Literaturverzeichnis

- [1] R. G. W. Norrish and G. Porter, *Nature* **164**, 658 (1949).
- [2] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1986).
- [3] A. H. Zewail, *Femtochemistry - Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [4] *Ultrafast Phenomena XI*, edited by T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, and W. Zinth (Springer, Heidelberg, 1998).
- [5] *Ultrafast Phenomena XII*, edited by T. Elsaesser, S. Mukamel, M. Murnane, and N. F. Scherer (Springer, Berlin, 2000).
- [6] *The Thirteenth International Conference on Ultrafast Phenomena, May 12-17, Vancouver, Canada* (Technical Digest, Postconference Edition, Washington DC, 2002).
- [7] T. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 175 (1988).
- [8] T. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **88**, 6672 (1988).
- [9] T. Hasche, S. H. Ashworth, E. Riedle, M. Woerner, and T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 164 (1995).
- [10] S. A. Kovalenko, R. Schanz, T. A. Senyushkina, and N. P. Ernsting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 703 (2002).
- [11] N. F. Scherer, C. Sipes, R. B. Bernstein, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **92**, 5239 (1990).
- [12] I. R. Sims, M. Gruebele, E. D. Potter, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **97**, 4127 (1992).
- [13] M. H. Vos, F. Rappaport, J.-C. Lambry, J. Breton, and J.-L. Martin, *Nature (London)* **363**, 320 (1993).
- [14] S. Spörlein, W. Zinth, and J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7492 (1998).

- [15] L. A. Peteanu, R. W. Schoenlein, R. A. Mathies, and C. V. Shank, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **90**, 11762 (1993).
- [16] Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank, Science **266**, 422 (1994).
- [17] *Nobel Lecture*. A. H. Zewail, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000).
- [18] H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, Adv. Chem. Phys. **57**, 59 (1984).
- [19] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (University Press, Cambridge, 1993).
- [20] F. Bernardi, M. Olivucci, and M. A. Robb, Chem. Soc. Rev. **25**, 321 (1996).
- [21] W. Domcke and G. Stock, Adv. Chem. Phys. **100**, 1 (1997).
- [22] B. R. Smith, M. J. Bearpark, M. A. Robb, F. Bernardi, and M. Olivucci, Chem. Phys. Lett. **242**, 27 (1995).
- [23] R. M. Marcus and N. Sutin, Biochim. Biophys. Acta **811**, 265 (1985).
- [24] M. Lax, J. Chem. Phys. **20**, 1752 (1952).
- [25] P. Ehrenfest, Z. Phys. **45**, 455 (1927).
- [26] L. D. Landau, Z. Sowjetunion U.R.S.S. **2**, 46 (1932).
- [27] J. C. Tully and R. K. Preston, J. Chem. Phys. **55**, 562 (1971).
- [28] G. Stock and M. Thoss, Phys. Rev. Lett. **78**, 578 (1997).
- [29] J. Schwinger, in *Quantum Theory of Angular Momentum*, edited by L. C. Biedenharn and H. V. Dam (Academic, New York, 1965).
- [30] E. J. Heller, *Chaos and Quantum Physics* (North Holland, Amsterdam, 1991).
- [31] H. Poincaré, *Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste Tome I* (Gauthier-Villars, Paris, 1892).
- [32] M. C. Gutzwiller, J. Math. Phys. **11**, 1791 (1970).
- [33] M. C. Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Springer, New York, 1990).
- [34] S. Hahn and G. Stock, Chem. Phys. Lett. **296**, 137 (1998).

- [35] S. Hahn, Dissertation, Freiburg (2000).
- [36] S. Dilthey, S. Hahn, and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **112**, 4910 (2000).
- [37] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [38] J. L. Liao and E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **116**, 2718 (2002).
- [39] S. Dilthey, B. Mehlig, and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **116**, 69 (2002).
- [40] S. Dilthey and G. Stock, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 140404 (2001).
- [41] S. Dilthey and G. Stock, eingereicht als Letter bei *J.Phys.Chem.*
- [42] J. Michl and V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry* (Wiley, New York, 1990).
- [43] L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 665 (1994).
- [44] L. Seidner and W. Domcke, *Chem. Phys.* **186**, 27 (1994).
- [45] J. D. Lewis, T. B. Malloy Jr., T. H. Chao, and J. Laane, *J. Mol. Struct.* **12**, 427 (1972).
- [46] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (University Press, Oxford, 1995).
- [47] S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **77**, 173 (1982).
- [48] M. Braun, C. Meier, and V. Engel, *J. Chem. Phys.* **103**, 7907 (1995).
- [49] M. Braun, C. Meier, and V. Engel, *J. Chem. Phys.* **105**, 530 (1996).
- [50] S. Meyer, C. Meier, and V. Engel, *J. Chem. Phys.* **108**, 7631 (1998).
- [51] R. Zadoyan, Z. Li, C. C. Martens, and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **101**, 6648 (1994).
- [52] M. Sterling, R. Zadoyan, and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **104**, 6497 (1996).
- [53] L. W. Ungar and J. A. Cina, *Adv. Chem. Phys.* **100**, 171 (1997).
- [54] Y.-C. Shen and J. A. Cina, *J. Chem. Phys.* **110**, 9793 (1999).
- [55] L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **103**, 3998 (1995).
- [56] R. Schneider and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 235 (1988).
- [57] H.-D. Meyer and H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **81**, 2605 (1984).

- [58] G. Stock, R. Schneider, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **90**, 7184 (1989).
- [59] M. Seel and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **95**, 7806 (1991).
- [60] U. Manthe and H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **93**, 345,1658 (1990).
- [61] R. Schneider, W. Domcke, and H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **92**, 1045 (1990).
- [62] M. Durga Prasad, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 27 (1992).
- [63] G. Stock, *J. Chem. Phys.* **103**, 2888 (1995).
- [64] G. Stock and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **93**, 5496 (1990).
- [65] L. M. Raff and D. L. Thompson, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, edited by M. Baer (Chemical Rubber, Boca Raton, Florida, 1985), Vol. 3.
- [66] N. F. Mott, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **27**, 553 (1931).
- [67] J. B. Delos and W. R. Thorson, *Phys. Rev. A* **6**, 720 (1972).
- [68] H.-D. Meyer and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **70**, 3214 (1979).
- [69] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [70] F. J. Webster, P. J. Rossky, and R. A. Friesner, *Comput. Phys. Commun.* **63**, 494 (1991).
- [71] T. Holstein and H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1098 (1940).
- [72] M. Thoss and G. Stock, *Phys. Rev. A* **59**, 64 (1999).
- [73] S. Bonella and D. F. Coker, *J. Chem. Phys.* **114**, 7778 (2001).
- [74] E. Thiele, *J. Chem. Phys.* **39**, 3258 (1963).
- [75] P. C. Haarhoff, *Mol. Phys.* **6**, 337 (1963).
- [76] M. Berblinger and C. Schlier, *J. Chem. Phys.* **96**, 6834 (1992).
- [77] C. Schlier, *J. Chem. Phys.* **103**, 1989 (1995).
- [78] U. Müller, Dissertation, Freiburg (1999).
- [79] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, 2nd ed. (World Scientific, Singapore, 1999).
- [80] A. J. Lichtenberg and M. A. Liebermann, *Regular and Stochastic Motion* (Springer, New York, 1983).

- [81] L. Müller, J. Stolze, H. Leschke, and P. Nagel, *Phys. Rev. A* **44**, 1022 (1991).
- [82] J. W. Zwanziger, E. R. Grant, and G. S. Ezra, *J. Chem. Phys.* **85**, 2089 (1986).
- [83] I. C. Percival, *Adv. Chem. Phys.* **36**, 1 (1977).
- [84] A. Seiter, Diplomarbeit, Freiburg (1992).
- [85] S. C. Farantos, *Int. Rev. Phys. Chem.* **15**, 345 (1996).
- [86] B. Mehlig, K. Müller, and B. Eckhardt, *Phys. Rev. E* **59**, 5272 (1999).
- [87] K. Müller, Dissertation, Heidelberg (1992).
- [88] Z. Li, J.-Y. Fang, and C. C. Martens, *J. Chem. Phys.* **104**, 6919 (1996).
- [89] H. Dietz and V. Engel, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7406 (1998).
- [90] M. J. Davis and E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **80**, 5036 (1984).
- [91] M. L. Brewer, PhD-Thesis, Oxford (1998).
- [92] S. C. Creagh and R. G. Littlejohn, *Phys. Rev. A* **44**, 836 (1990).
- [93] S. C. Creagh and R. G. Littlejohn, *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 1643 (1991).
- [94] S. C. Creagh and R. G. Littlejohn, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26**, 95 (1992).
- [95] R. Heather and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **90**, 6903 (1989).

Danksagung

Mein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Gerhard Stock für seine sehr gute Betreuung und seine freundliche, offene Art. Er war stets ansprechbar, sei es für fachliche Diskussionen oder andere Gespräche, und legte großen Wert auf die Motivation seiner Mitarbeiter.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Peter Kopietz für die Übernahme des Koreferats.

Da ich den ersten Teil meiner Arbeit an der Physik-Fakultät der Universität Freiburg angefertigt habe, möchte ich zunächst Prof. John B. Briggs für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe „Theoretische Quantendynamik“ danken. Ebenso bedanke ich mich bei allen meinen ehemaligen Kollegen, insbesondere Dr. Susanne Hahn, Dr. Uwe Müller und Mark Santer, für die angenehme Atmosphäre in der Gruppe, die gute Zusammenarbeit und viele interessante Diskussionen, sowie beim *Risc*-Team für die Wartung des Computer-Netzwerks. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Bernhard Mehlig und Dr. Ansgar Seiter für zahlreiche Diskussionen und Anregungen bezüglich der Periodischen Orbits.

Hier in Frankfurt gilt mein Dank Dr. Rainer Hegger und Birgit Balzer für das sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit und zahlreiche inspirierende Diskussionen. Besonderer Dank gebührt unserem hervorragenden System-Administrator Dr. Rainer Hegger, der bei Computerproblemen immer sofort hilfsbereit war. Außerdem möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitskreise von Prof. Dr. Gerhard Stock und Prof. Dr. Joseph Wachtveitl für die entspannenden Tee- und Kaffeerunden und die stets gute Stimmung bedanken.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt haben.

Auch allen anderen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und hier nicht namentlich erwähnt sind, gebührt mein Dank.

Lebenslauf

Name: Stefan Dilthey geboren: am 6.4.1974 in Speyer

Eltern: Georg Dilthey (Oberstudienrat)
 Marianne Dilthey, geb. Schuster (Oberstudienrätin)

Schulbildung:

- Aug. 1980 - Juli 1984: Grundschule „Woogbachschule“ in Speyer
- Aug. 1984 - Juni 1993: Hans-Purrmann-Gymnasium in Speyer
- Abitur am 15.6.1993 mit Durchschnittsnote „sehr gut“ (1,0)

Musikalische Ausbildung:

Ausbildung zum Kirchenmusiker (Organist und Chorleiter) am Bischöflichen Kirchenmusikalischen Institut in Speyer (Okt. 1990 - Okt. 1993);
1.10.1993: C-Examen mit „sehr gut“

Studium:

- Beginn des Physikstudiums mit Nebenfach Informatik im WS 1993/94 an der Universität Kaiserslautern
- 3.11.1995: Physik-Vordiplom mit Gesamtnote „sehr gut“;
Mathematik-Vordiplom mit Gesamtnote „sehr gut“
- seit WS 1997/98 wissenschaftliche Hilfskraft als Übungsleiter in diversen Vorlesungen und Praktika
- 1.12.1997 - 30.11.1998:
Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Rühl über „Unitäre Matrix-Modelle“
- 30.11.1998: Physik-Diplom mit Gesamtnote 1,0 (mit Auszeichnung)
Vertiefungsrichtung Theoretische Physik, Nebenfach Mathematik
(Hauptprüfung bei Prof. Dr. A. Vancura und Prof. Dr. H. Hotop)

Promotion:

- seit 15.2.1999 Promotion über das Thema:
„Modellierung der Femtosekunden-Spektroskopie nicht-
adiabatischer Moleküldynamik mit klassischen periodi-
schen Orbits“ bei Prof. Dr. Gerhard Stock
- bis 31.10.2000 Beginn an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg,
Fakultät für Physik in der Abteilung „Theoretische Quan-
tendynamik“ (Leiter Prof. John B. Briggs)
- ab 1.11.2000 Fortsetzung der Promotion an der Johann-Wolfgang Goe-
the Universität Frankfurt im Fachbereich Chemische und
Pharmazeutische Wissenschaften (Abteilung Physikalische
und Theoretische Chemie), da mein Betreuer dort einen
Ruf auf eine C4-Professur erhalten hat.