

Lichtabsorption und Energietransfer in molekularen Aggregaten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Jan Roden

geboren am 08.08.1980 in Hannover

Eingereicht am 1. November 2010

Eingereicht am 1. November 2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Jan-Michael Rost
2. Gutachter: Prof. Dr. Walter T. Strunz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Modell des molekularen Aggregates	7
2.1	Das Monomer	7
2.1.1	Elektronische Zustände und Vibrationszustände	8
2.1.2	Zwei elektronische Zustände	9
2.1.3	Potentialflächen	10
2.1.4	Harmonische Potentialflächen und Normalmoden	10
2.2	Hamilton-Operator des Aggregates	15
2.2.1	Wechselwirkung zwischen den Monomeren	15
2.2.2	Ein-Exziton-Hamilton-Operator	16
2.2.3	Matrizelemente des Hamilton-Operators mit Franck-Condon-Faktoren	18
2.2.4	Aggregat-Hamilton-Operator für harmonische Monomer-Potentialflächen	19
3	Diskrete Vibrationsmoden	21
3.1	Vibronische Linienform von PTCDA-Oligomeren in Helium-Nanotröpf- chen	22
3.1.1	Experiment	25
3.1.2	Modell des Oligomers	26
3.1.3	Zeitabhängige Berechnung des Aggregat-Absorptionsspektrums	27
3.1.4	Anwendung des Formalismus auf PTCDA-Oligomere in Heli- um-Nanotröpfchen	32
3.2	Test der CES-Näherung: Absorption	42
3.2.1	Berechnung von Aggregat-Spektren durch direktes Diagonali- sieren des Hamilton-Operators	44
3.2.2	Das Monomer-Spektrum	49
3.2.3	CES-Näherung	50
3.2.4	Vergleich von CES-Spektren mit DD-Spektren	52
3.3	Energietransfer exakt und in der CES-Näherung	64
4	Kontinuum von Vibrationen – Zugang offener Quantensysteme	71
4.1	Nicht-markovsche Quanten-Zustands-Diffusion	73

4.1.1	Aggregat-Modell	73
4.1.2	Zeitentwicklung der System-Zustände	74
4.1.3	Die ZOFÉ-Näherung	77
4.1.4	Absorptionseigenschaften molekularer Oligomere im NMQSD-ZOFÉ-Zugang	78
4.1.5	Energietransfer im NMQSD-ZOFÉ-Zugang	83
4.2	Methode der Pseudomodén – markovsche Quanten-Zustands-Diffusion	88
4.2.1	Der Pseudomodén-Hamilton-Operator	89
4.2.2	Absorptionsspektrum im PM-Zugang	90
4.3	Vergleich von ZOFÉ- und exakten PM-Spektren	91
4.4	Ungewöhnlich starke Austausch-Verschmälerung des J-Bandes	101
4.4.1	Modell	103
4.4.2	Untersuchung der Austausch-Verschmälerung	104
4.5	Kopplung an Kontinuum von Vibrationen – Auswirkung auf den Energietransfer	113
5	Zusammenfassung und Ausblick	119
A	Kontinuum von Vibrationen	127
A.1	NMQSD-ZOFÉ-Methode: Berechnung von Spektren und Transfer . . .	127
A.1.1	Geschlossene Bewegungsgleichung für den Operator $\bar{O}_0^{(n)}(t)$. .	127
A.1.2	Erzeugung der stochastischen Prozesse	128
A.2	Exakt lösbare Fälle	130
A.2.1	Nicht wechselwirkende Monomere	130
A.2.2	Markovsche Umgebung	130
A.3	Absorption im Pseudomodén-Zugang	131
A.4	Gleichheit von NMQSD-Spektrum und PM-Spektrum	134
A.5	Analytische Formel für das Monomer-Absorptionsspektrum	139
	Literaturverzeichnis	141
	Danksagung	159

1 Einleitung

Die besonderen optischen und Energietransfer-Eigenschaften von Aggregaten aus Molekülen, in denen die Moleküle durch starke Wechselwirkung ihrer Übergangsdipole elektronische Anregung austauschen, werden in Natur, Technik, Biologie und Medizin in den verschiedensten Anwendungen genutzt.

Ein Beispiel sind die intensiv erforschten Lichtsammelkomplexe von Photosynthese betreibenden Lebewesen [1–10]. Die Lichtsammelkomplexe, in denen Farbstoffmoleküle (Chlorophyll und Carotinoide) in einem Proteingerüst gehalten werden, absorbieren zunächst Sonnenlicht [11]. Dadurch werden die Farbstoffmoleküle elektronisch angeregt. Diese Anregungsenergie wird von den Lichtsammelkomplexen zu sogenannten Reaktionszentren weitergeleitet, in denen dann die Ladungstrennung stattfindet, die die Photosynthese-Reaktion in Gang setzt [11]. Die Lichtabsorption und der Transfer der Anregungsenergie (electronic excitation transfer, EET) finden mit hoher Effizienz statt – es werden Transferzeiten im Pikosekunden-Bereich und eine Ausbeute von mehr als 95% bei der Licht-zu-Ladung-Umwandlung erreicht [12,13]. Man geht davon aus, dass diese hohe Transfargeschwindigkeit durch starke Wechselwirkung der elektronischen Übergangsdipole der dicht nebeneinander liegenden¹ Farbstoffmoleküle ermöglicht wird [13]. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle wird angenommen, dass die elektronische Anregung nicht auf einem Farbstoffmolekül lokalisiert ist, sondern sich auf mehrere Moleküle verteilt [11, 13, 16]. Diese delokalisierten angeregten elektronischen Zustände prägen nicht nur die EET-Dynamik, sondern auch die optischen Eigenschaften der Lichtsammelkomplexe [13].

Die genauen Mechanismen, auf denen die hohe Effizienz von Absorption und Transfer basiert, – insbesondere die Rolle der Proteinumgebung – sind jedoch noch nicht vollständig verstanden, da es schwierig ist, diese komplexen Systeme theoretisch zu beschreiben [13]. Auch ist noch unklar, inwieweit langlebige elektronische Quantenkohärenz, für die man kürzlich mit zweidimensionaler elektronischer Spektroskopie Hinweise fand, für einen effizienten Transfer wichtig ist [17]. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, theoretische Methoden zu entwickeln und zu untersuchen, mit denen unter anderem diese Fragen zukünftig behandelt werden können.

Außergewöhnliche Absorptionseigenschaften molekularer Aggregate wurden schon in den 1930er Jahren bei Aggregaten aus tausenden organischen Farbstoffmolekülen

¹aus Röntgen-Kristallstrukturanalyse ergeben sich teilweise Abstände in der Größenordnung von 10 Å [14, 15]

beobachtet, die sich bei Lösung des Farbstoffes in einer Flüssigkeit ab einer bestimmten Konzentration bilden. Man entdeckte, dass die Aggregate ein Absorptionsspektrum aufweisen, das sich stark von dem der nicht aggregierten Moleküle (Monomere), die bei niedriger Farbstoff-Konzentration vorliegen, unterscheidet: Während das Monomer-Spektrum breit ist – mit einer deutlichen Vibrationsstruktur –, zeigt das Aggregat-Spektrum einiger Farbstoffe erstaunlicherweise ein ins Rote verschobenes sehr schmales Band, bei dem die Vibrationsstruktur verschwunden ist. Dieses Band wird nach Jelley, einem seiner Entdecker, J-Band genannt [18–20] und die Aggregate, die ein solches Band aufweisen, nennt man auch J-Aggregate. Bemerkenswert ist, dass Aggregate anderer Farbstoffe ein gegenüber der Monomer-Absorption blauverschobenes Absorptionsband, das sogenannte H-Band (von *hypsochromic shift*), zeigen, das im Gegensatz zum J-Band oft breit und strukturiert ist [21]; sie werden auch H-Aggregate genannt. Manche Farbstoff-Aggregate besitzen sowohl ein J- als auch ein H-Band [22].

Molekulare Aggregate werden wegen ihrer optischen und EET-Eigenschaften [23–26] neben Anwendungen in Biologie und Medizin [27–32] auch seit Jahrzehnten als Sensibilisatoren in der Fotografie eingesetzt [33, 34]. Zudem wird ihre Verwendung in künstlichen Lichtsammelkomplexen, wie Farbstoffsolarzellen (Grätzel-Zellen) [35], diskutiert [36–42], die unter anderem als kostengünstige Alternative zu konventionellen Silizium-Solarzellen gesehen werden.

Die Absorption und die EET-Dynamik in molekularen Aggregaten werden oft stark von Vibrationen beeinflusst; die elektronische Anregung koppelt an diskrete interne Vibrationsfreiheitsgrade der Moleküle, aber auch an Vibrationsfreiheitsgrade der Umgebung (z. B. die Proteinumgebung in Lichtsammelkomplexen oder eine Flüssigkeitsumgebung). Diese komplexe Kopplung der elektronischen Anregung an die Vibrationen erschwert eine detaillierte theoretische Behandlung jedoch erheblich. Daher ist der genaue Einfluss der Vibrationen noch nicht gut verstanden. Um dieses Verständnis zu verbessern, entwickeln wir in dieser Arbeit neue Berechnungsmethoden und untersuchen damit die Auswirkungen der Vibrationen.

Zur Beschreibung der EET-Dynamik und der optischen Eigenschaften molekularer Aggregate wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden verwendet. Als Ausgangspunkt nimmt man meistens die Exzitonentheorie von Frenkel [11, 13, 16, 43–45], in der die elektronische Anregung aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Monomeren kohärent über die Monomere delocalisiert ist. Um den Einfluss eines Kontinuums von Umgebungsfreiheitsgraden und damit einhergehende Effekte wie Relaxation, Dissipation und Dekohärenz berücksichtigen zu können, wird häufig die Theorie offener Quantensysteme genutzt [46]. Oftmals wird dabei das elektronische System linear an eine Umgebung (Bad) aus harmonischen Oszillatoren gekoppelt und die Kopplung an das Bad und dessen Zustandsdichte durch die sogenannte Spektraldichte des Bades beschrieben [16, 47]; solche Spektraldichten können dann mitunter aus Experimenten nichtlinearer Spektroskopie gewonnen

werden [48]. Innerhalb dieses Modells werden oft mit verschiedenen (perturbativen) Näherungen Bewegungsgleichungen (sogenannte Quanten-Mastergleichungen) für die zeitabhängige reduzierte Dichtematrix abgeleitet, die sich nur noch im kleinen Raum des elektronischen Systems befindet und aus der verschiedene lineare und nichtlineare Spektren und der EET berechnet werden können [16,49]. Viele dieser Mastergleichungen sind jedoch nur in bestimmten Parameterbereichen brauchbar [47,50], wie z. B. die häufig verwendeten Redfield-Gleichungen [45,46,51], die störungstheoretisch für eine System-Bad-Kopplung, die klein gegenüber der Wechselwirkung zwischen den Monomeren ist, abgeleitet werden – oftmals in Kombination mit der Markov-Näherung, bei der angenommen wird, dass die Gedächtnis-Zeit des Bades verglichen mit den relevanten System-Zeitskalen kurz ist [52,53]. Bei experimentell beobachteten molekularen Aggregaten scheint es aber häufig keinen kleinen Kopplungsparameter zu geben und es wurden Methoden entwickelt, die in diesem intermediären Kopplungsbereich anwendbar sind [6,21,54–57].

Alternativ zu den Mastergleichungen für die reduzierte Dichtematrix wurden in den letzten Jahren stochastische Schrödinger-Gleichungen entwickelt, die die Zeitentwicklung eines Zustandes im kleinen Raum des Systems entlang stochastischer Pfade beschreiben [46,58–66]. Die reduzierte Dichtematrix kann man dann durch Mittelung über viele dieser verschiedenen stochastischen Pfade erhalten. Da die Anzahl der Komponenten der reduzierten Dichtematrix das Quadrat der Anzahl der Komponenten des Zustandsvektors ist, ist das zu lösende Gleichungssystem bei Verwendung einer stochastischen Schrödinger-Gleichung für große Systeme sehr viel kleiner als das Gleichungssystem einer Mastergleichung. Das erlaubt eine numerische Behandlung großer Systeme, z. B. großer molekularer Aggregate, mit stochastischen Schrödinger-Gleichungen. Zudem können stochastische Schrödinger-Gleichungen für viele Probleme zunächst ohne weitere Näherungen abgeleitet werden [61].

In dieser Arbeit nutzen wir solche stochastischen Schrödinger-Gleichungen, um den Einfluss eines Kontinuums von Vibrationsfreiheitsgraden auf EET und Spektren molekularer Aggregate zu untersuchen. Dabei verwenden wir unter anderem eine Näherung [63], die es uns ermöglicht, EET und Spektren mit einer sehr effizienten nicht-markovschen stochastischen Schrödinger-Gleichung zu berechnen. Da diese Näherung auf der abstrakten Ebene einer Funktionalentwicklung durchgeführt wird, ist ihr Gültigkeitsbereich jedoch unklar (wir nennen die Näherung im Folgenden ZOFE-Näherung, zeroth order functional expansion). Diesen Gültigkeitsbereich untersuchen wir in dieser Arbeit.

Andererseits gehen wir zudem speziell auf die Rolle interner Vibrationsfreiheitsgrade der Monomere ein, indem wir experimentelle Spektren aus der Helium-Nanotröpfchen-Isolation-Spektroskopie (HENDI) [67], mit der einzelne Vibrationslinien aufgelöst werden, mit Modellrechnungen vergleichen, bei denen wir die internen Vibrationen explizit einbeziehen.

Außerdem untersuchen wir mit der sogenannten CES-Näherung (coherent exciton scattering), die in der Vergangenheit erfolgreich zur Berechnung von Aggregat-Spektren verwendet wurde [21, 68–70], den EET entlang großer Aggregate und beleuchten die CES-Näherung durch Vergleiche mit exakten Rechnungen innerhalb eines einfachen Modells.

Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 beschreiben wir zunächst das Modell für die einzelnen Monomere und das von ihnen gebildete Aggregat, auf dem die Untersuchungen der Arbeit basieren. Zuerst diskutieren wir den Hamilton-Operator eines einzelnen Monomers und definieren die benötigten Größen. Dann gehen wir auf den Hamilton-Operator des gesamten Aggregates ein, der sich aus den Hamilton-Operatoren der Monomere und der Wechselwirkung zwischen ihnen zusammensetzt. Wir beschreiben vereinfachende Annahmen und Näherungen, z. B. bezüglich der Monomer-Monomer-Wechselwirkung, die auf das verwendete Modell führen. Die Grundlage bildet ein einfaches Frenkel-Exziton-Modell [16]. In vielen Arbeiten wurde ausgehend von diesem Frenkel-Exziton-Modell lediglich sogenannte statische Unordnung betrachtet, d. h. statische Unterschiede in den Energie-Niveaus und Wechselwirkungsstärken der verschiedenen Monomere, die z. B. durch unterschiedliche lokale Umgebungen der Monomere oder bestimmte geometrische Anordnungen hervorgerufen werden [71–79]. Eine solche statische Unordnung berücksichtigen wir in unserem Modell nicht, sondern konzentrieren uns auf den viel wichtigeren Einfluss von Vibrationen – wir beziehen Vibrationsfreiheitsgrade in das Modell ein, an die die elektronische Anregung koppelt.

In Kapitel 3 befassen wir uns mit Situationen, in denen die elektronische Anregung der Monomere nur an einige wenige (oder nur einen) diskrete Vibrationsfreiheitsgrade, z. B. interne Vibrationen der Monomere, koppelt. Wir reproduzieren Spektren von molekularen Aggregaten aus der Helium-Nanotröpfchen-Isolation-Spektroskopie (HENDI), bei der sich die Aggregate in Tröpfchen aus flüssigem Helium befinden, mit dem sie nur schwach wechselwirken, durch unsere Modellrechnungen, in denen wir explizit die internen Vibrationsfreiheitsgrade der Monomere berücksichtigen. Eine Gegenüberstellung von berechneten Spektren für nur einen effektiven Vibrationsfreiheitsgrad mit Spektren für mehrere Vibrationsfreiheitsgrade gibt hier zusätzlichen Aufschluss über die Auswirkungen der internen Vibrationen. Innerhalb des einfachen Aggregat-Modells mit nur einem (effektiven) Vibrationsfreiheitsgrad pro Monomer berechnen wir anschließend Spektren und EET mit der CES-Näherung und vergleichen sie mit den Resultaten einer exakten Rechnung. Dabei betrachten wir insbesondere die Abhängigkeit der Spektren und des EET von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Monomeren und untersuchen somit auch die CES-Näherung hinsichtlich dieses Parameters.

Kapitel 4 geht auf den in sehr vielen Experimenten vorliegenden Fall ein, in dem

die elektronische Anregung an ein (Quasi-)Kontinuum von Freiheitsgraden koppelt. Hier nutzen wir den Zugang offener Quantensysteme, wobei das System nur die elektronischen Freiheitsgrade enthält und die Umgebung (Bad) alle Vibrationen, auch die internen, umfasst. Mit Hilfe der ZOFÉ-Näherung verwenden wir eine stochastische Schrödinger-Gleichung vom Typ der sogenannten nicht-markovschen Quanten-Zustands-Diffusion (NMQSD) [61], um die Spektren molekularer Aggregate und den EET zu untersuchen – wir berechnen J- und H-Band-Spektren und betrachten den Übergang von kohärentem zu inkohärentem EET. Diese NMQSD-Methode ist sehr effizient, da sich die zu lösende Gleichung nur noch im kleinen Raum der elektronischen Freiheitsgrade befindet.

Da jedoch der Gültigkeitsbereich der ZOFÉ-Näherung unklar ist, nutzen wir im Rahmen der sogenannten Methode der Pseudomodern [80–82], bei der Hilfs-Vibrationsfreiheitsgrade (Pseudomodern, PM) mit zum System hinzugenommen werden, eine *markovsche* Quanten-Zustands-Diffusion, um Spektren kleiner Aggregate exakt zu berechnen; diese exakten Resultate der PM-Methode vergleichen wir dann mit den Spektren der NMQSD-ZOFÉ-Methode, um die ZOFÉ-Näherung zu testen.

In vielen theoretischen Beschreibungen verschmälert sich das Aggregat-Absorptionsspektrum (J-Band) mit steigender Anzahl kohärent gekoppelter Monomere im Aggregat [73,76,77,83]. Wir untersuchen diese sogenannte Austausch-Verschmälernng in unserem Modell, in dem die elektronische Anregung an eine kontinuierliche Umgebung koppelt. Dabei finden wir für eine markovsche Umgebung keine Verschmälernng und für eine nicht-markovsche Umgebung eine ungewöhnlich starke Verschmälernng. Das untersuchen wir näher und erklären die Resultate analytisch.

Zuletzt betrachten wir den EET entlang großer Aggregate. Dabei untersuchen wir den Übergang von einem Monomer-Absorptionsspektrum mit diskreten „Sticks“ für nur einen effektiven Vibrationsfreiheitsgrad zu einem kontinuierlichen breiten Monomer-Spektrum. Hier beobachten wir unter anderem ein „Einfangen“ des Exzitons, d. h. die elektronische Anregung verbleibt an ihrer anfänglichen Position.

In Kapitel 5 werden Erkenntnisse der Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

2 Modell des molekularen Aggregates

In diesem Kapitel beschreiben wir das Modell des molekularen Aggregates, von dem wir in dieser Arbeit ausgehen. Die Annahmen und Näherungen, auf denen das Modell basiert, sind in der Literatur weit verbreitet und z. B. in Ref. [45] ausführlich behandelt; ihre Beschreibung ist hier daher kurz gefasst.

Zuerst diskutieren wir den Hamilton-Operator eines einzelnen Monomers und definieren die benötigten Größen. Dabei fassen wir das Monomer als elektronisches Zwei-Niveau-System auf, dessen elektronische Anregung an Vibrationsfreiheitsgrade koppelt.

Dann gehen wir auf den Hamilton-Operator des gesamten Aggregates ein, der sich aus den Hamilton-Operatoren der Monomere und der Wechselwirkung zwischen ihnen zusammensetzt. Wir verwenden ein Frenkel-Exziton-Modell [16], um den Austausch von elektronischer Anregung zwischen den Monomeren zu beschreiben, der durch die Wechselwirkung verursacht wird.

2.1 Das Monomer

Zunächst betrachten wir ein einzelnes Monomer. Zur später notwendigen Unterscheidung der einzelnen Monomere nummerieren wir diese mit $n = 1, 2, \dots$ und versehen die zu Monomer n gehörenden Größen mit einem Index n . Der Hamilton-Operator von Monomer n ist

$$H_n = T_n^{\text{nuc}}(\mathbf{R}) + T_n^{\text{el}}(\mathbf{r}) + U_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

mit der kinetischen Energie $T_n^{\text{nuc}}(\mathbf{R})$ der Kerne, der kinetischen Energie $T_n^{\text{el}}(\mathbf{r})$ der Elektronen und der gesamten potentiellen Energie $U_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ der Kerne und Elektronen. Hier beinhaltet \mathbf{r} die Koordinaten aller Elektronen und \mathbf{R} die aller Kerne.

Die Energie-Eigenfunktionen $\Lambda_n^l(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und zugehörigen Eigenenergien ϵ_n^l des Monomers sind durch die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$H_n \Lambda_n^l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_n^l \Lambda_n^l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

gegeben.

2.1.1 Elektronische Zustände und Vibrationszustände

Zur weiteren Behandlung des Problems Gl. (2.2) folgen wir dem üblichen Vorgehen¹ und definieren den elektronischen Hamilton-Operator

$$H_n^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_n^{\text{el}}(\mathbf{r}) + U_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

ohne kinetische Energie der Kerne (vgl. Gl. (2.1)), der ein Operator im elektronischen Raum ist und parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängt. Die Eigenwerte $W_n^i(\mathbf{R})$ und Eigenfunktionen $\phi_n^i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ von $H_n^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ erfüllen die Schrödinger-Gleichung

$$H_n^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_n^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = W_n^i(\mathbf{R}) \phi_n^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

und hängen ebenfalls parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R} ab. Der Index i bezeichnet die verschiedenen elektronischen Zustände $|\phi_n^i(\mathbf{R})\rangle$ des Monomers, wobei

$$\phi_n^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r} | \phi_n^i(\mathbf{R}) \rangle. \quad (2.5)$$

Diese sind orthonormal zueinander, d. h.

$$\langle \phi_n^i(\mathbf{R}) | \phi_n^j(\mathbf{R}) \rangle = \int \phi_n^{i*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_n^j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (2.6)$$

und bilden zu jedem \mathbf{R} eine vollständige Basis des elektronischen Raumes.

Wegen des großen Massenunterschiedes zwischen Elektronen und Kernen geht man üblicherweise davon aus, dass sich die schnellen Elektronen fast instantan (bezüglich charakteristischer Zeiten der Kernbewegung) an die aktuelle Konfiguration der langsamen Kerne anpassen². Dementsprechend lassen wir die Wellenfunktion der Elektronen parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängen und setzen für die Eigenfunktionen des Gesamt-Hamilton-Operators H_n statt der allgemeinen exakten sogenannten Born-Oppenheimer-Entwicklung [85]

$$\Lambda_n^l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i \phi_n^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \eta_{in}^l(\mathbf{R}), \quad (2.7)$$

mit \mathbf{R} -abhängigen Funktionen $\eta_{in}^l(\mathbf{R})$, ein Produkt

$$\Lambda_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_n^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R}) \quad (2.8)$$

an, den sogenannten adiabatischen Ansatz², mit Funktionen $\xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R})$, die nur von den Kernkoordinaten abhängen. Hier haben wir den Index l der Eigenfunktionen $\Lambda_n^l(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ durch einen Index α_n ersetzt, der in jedem elektronischen Zustand i eine

¹siehe z. B. Kapitel 1, Abschnitt 2 in Ref. [84] oder Kapitel 2 in Ref. [45]

²siehe z. B. Kapitel 1, Abschnitt 3 in Ref. [84]

Nummerierung $\alpha_n = 0, 1, \dots$ durchläuft. Durch Einsetzen des adiabatischen Ansatzes Gl. (2.8) in Gleichung (2.2) erhalten wir die Schrödinger-Gleichung

$$H_n \phi_n^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R}) = \epsilon_{in}^{\alpha_n} \phi_n^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

mit den Eigenenergien $\epsilon_{in}^{\alpha_n}$ des Monomers. Diese Gleichung multiplizieren wir von links mit $\phi_n^{i*}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, integrieren über die elektronischen Koordinaten \mathbf{r} und erhalten unter Verwendung von Gl. (2.6) eine Schrödinger-Gleichung

$$H_n^i(\mathbf{R}) \xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R}) = \epsilon_{in}^{\alpha_n} \xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R}) \quad (2.10)$$

für die Funktionen $\xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R})$ mit dem Hamilton-Operator

$$H_n^i(\mathbf{R}) = T_n^{\text{nuc}}(\mathbf{R}) + W_n^i(\mathbf{R}), \quad (2.11)$$

der nur von den Kernkoordinaten abhängt. Da wir elektronische Zustände betrachten, die energetisch klar voneinander getrennt sind, haben wir beim Übergang von Gleichung (2.9) auf Gleichung (2.10) nichtadiabatische Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen weggelassen (sogenannte adiabatische Näherung²). Die Funktionen $\xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R})$ bestimmen gemäß

$$\int |\Lambda_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2 d\mathbf{r} = |\xi_{in}^{\alpha_n}(\mathbf{R})|^2 \quad (2.12)$$

(hier haben wir Gl. (2.8) und (2.6) verwendet) die Wahrscheinlichkeitsdichte für eine bestimmte Kern-Konfiguration \mathbf{R} im Energie-Eigenzustand $|\Lambda_{in}^{\alpha_n}\rangle$ und wir werden sie somit im Folgenden als Kern-Wellenfunktionen, bzw. die zugehörigen Zustände $|\xi_{in}^{\alpha_n}\rangle$ als Kern-Zustände oder Vibrationszustände bezeichnen. Die Energie $\epsilon_{in}^{\alpha_n}$ ist die Energie des Vibrationsniveaus α_n im elektronischen Zustand $|\phi_n^i\rangle$.

2.1.2 Zwei elektronische Zustände

In dieser Arbeit betrachten wir Monomere, deren elektronische Zustände energetisch klar voneinander getrennt sind. Wir werden physikalische Phänomene bzw. Situationen untersuchen, für die nur der elektronische Grundzustand $|\phi_n^g\rangle$, d. h. $i = g$, und ein angeregter elektronischer Zustand $|\phi_n^e\rangle$, d. h. $i = e$, der Monomere relevant sind, und dementsprechend nur diese beiden elektronischen Zustände in unser Modell einbeziehen (darauf werden wir später noch eingehen, wenn wir dieses Modell auf konkrete Systeme anwenden, siehe insbesondere Abschnitt 3.1). Der gesamte Hamilton-Operator von Monomer n (siehe Gl. (2.1)) ist daher durch

$$H_n = H_n^g |\phi_n^g\rangle \langle \phi_n^g| + H_n^e |\phi_n^e\rangle \langle \phi_n^e| \quad (2.13)$$

gegeben, wobei H_n^g und H_n^e die Kern-Hamilton-Operatoren im elektronischen Grundzustand und im angeregten elektronischen Zustand aus Gleichung 2.11 sind.

2.1.3 Potentialflächen

Wie wir anhand des Kern-Hamilton-Operators Gl. (2.11) sehen, bewegen sich die Kerne im elektronischen Grundzustand in der Potentialfläche $W_n^g(\mathbf{R})$ und im angeregten elektronischen Zustand in der Potentialfläche $W_n^e(\mathbf{R})$. Als Energie-Nullpunkt wählen wir die Energie ϵ_{gn}^0 des niedrigsten Vibrationsniveaus $\alpha_n = 0$ im elektronischen Grundzustand, d. h.

$$\epsilon_{gn}^0 \equiv 0. \quad (2.14)$$

Die Energie-Differenz

$$\varepsilon_n \equiv \epsilon_{en}^0 - \epsilon_{gn}^0 \quad (2.15)$$

zwischen dem niedrigsten Vibrationsniveau im angeregten elektronischen Zustand und dem niedrigsten Vibrationsniveau im elektronischen Grundzustand bezeichnen wir als elektronische Übergangsenergie. Die Energien $\epsilon_{gn}^{\alpha_n}$ und $\epsilon_{en}^{\alpha_n}$ der Vibrationsniveaus im jeweiligen elektronischen Zustand ergeben sich aus den Formen der Potentialflächen $W_n^g(\mathbf{R})$ und $W_n^e(\mathbf{R})$ und der elektronischen Übergangsenergie ε_n .

Vibrationszustände und Franck-Condon-Faktoren

Die Formen der beiden Potentialflächen und ihre Verschiebung gegeneinander entlang der Kernkoordinaten \mathbf{R} bestimmen zudem die Franck-Condon-Faktoren [86]

$$f_{\beta_n n}^{\alpha_n} \equiv \langle \chi_n^{\alpha_n} | \xi_n^{\beta_n} \rangle, \quad (2.16)$$

die Übergangsamplituden zwischen den Vibrationszuständen der oberen und unteren Potentialfläche (s. Abbildung 2.1), wobei wir hier und im Folgenden die Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand mit $|\xi_n^{\alpha_n}\rangle$ und im angeregten elektronischen Zustand mit $|\chi_n^{\alpha_n}\rangle$ bezeichnen. Wir können durch Angabe der Energien $\epsilon_{gn}^{\alpha_n}$ und $\epsilon_{en}^{\alpha_n}$ der Vibrationsniveaus und der Franck-Condon-Faktoren $f_{\beta_n n}^{\alpha_n}$ beliebige Potentialflächen in unser Modell einbinden.

2.1.4 Harmonische Potentialflächen und Normalmoden

Für die meisten Untersuchungen in dieser Arbeit werden wir harmonische Potentialflächen in den beiden elektronischen Zuständen verwenden. Wie wir später sehen werden (siehe z. B. Abschnitt 3.1), sind wir dadurch in der Lage effiziente Berechnungsverfahren anzuwenden.

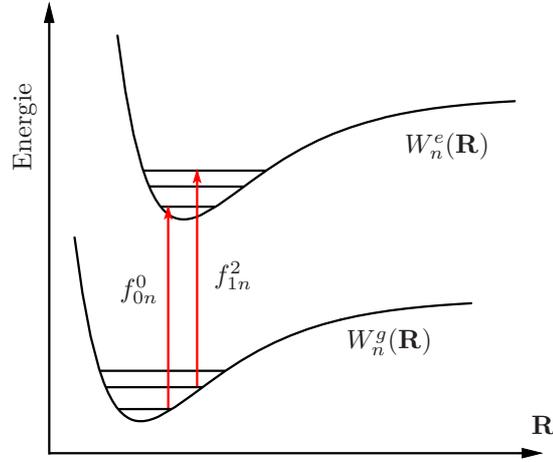


Abbildung 2.1: Die Franck-Condon-Faktoren $f_{\beta n}^{\alpha n}$ sind durch die Formen der Potentialflächen $W_n^g(\mathbf{R})$ und $W_n^e(\mathbf{R})$ und deren Verschiebung gegeneinander entlang der Kernkoordinaten \mathbf{R} gegeben.

Die Vibrationen beschreiben wir durch Normalmoden³ (im Folgenden auch Vibrationsmoden oder Moden genannt) mit Normalmoden-Koordinaten $Q_{n\lambda}$. Hier ist $Q_{n\lambda}$ die Koordinate der Mode λ von Monomer n und der zugehörige Impulsoperator ist $P_{n\lambda}$. Für die harmonische Potentialfläche im angeregten elektronischen Zustand nehmen wir die gleiche Form wie für die Potentialfläche im elektronischen Grundzustand, d. h. Vibrationsmode λ hat in beiden elektronischen Zuständen die gleiche Frequenz $\omega_{n\lambda}$ (das lässt eine effiziente numerische Behandlung mit Hilfe der im nächsten Abschnitt beschriebenen Erzeuger-Vernichter-Darstellung und der zugehörigen Anzahl-Zustände zu). Wir nehmen an, dass die Potentialkurve der Koordinate $Q_{n\lambda}$ im angeregten elektronischen Zustand um $\Delta Q_{n\lambda}$ entlang von $Q_{n\lambda}$ gegenüber der Potentialkurve im elektronischen Grundzustand verschoben ist (s. Abbildung 2.2). Entlang der Energie-Achse ist die obere Potentialfläche um die elektronische Übergangsenergie ε_n gegenüber der unteren Potentialfläche verschoben. Damit ist der Hamilton-Operator für die Vibrationen im elektronischen Grundzustand gegeben durch

$$H_n^g = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \left(P_{n\lambda}^2 + \omega_{n\lambda}^2 Q_{n\lambda}^2 \right) \quad (2.17)$$

und im angeregten elektronischen Zustand durch

$$H_n^e = \varepsilon_n + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \left(P_{n\lambda}^2 + \omega_{n\lambda}^2 (Q_{n\lambda} - \Delta Q_{n\lambda})^2 \right). \quad (2.18)$$

³siehe z. B. Abschnitt 2.4.1 in Ref. [45]

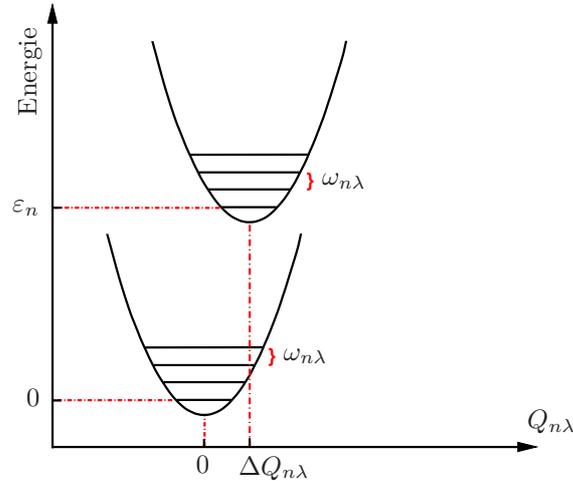


Abbildung 2.2: Die harmonischen Potentialkurven der Koordinate $Q_{n\lambda}$ der Vibrationsmode λ von Monomer n in den beiden elektronischen Zuständen haben die gleiche Form, d. h. die Mode hat in beiden elektronischen Zuständen die gleiche Frequenz $\omega_{n\lambda}$. Die obere Potentialkurve ist entlang von $Q_{n\lambda}$ um $\Delta Q_{n\lambda}$ und entlang der Energie-Achse um ε_n gegenüber der unteren Potentialkurve verschoben.

Je größer die Verschiebung $\Delta Q_{n\lambda}$ zwischen den Potentialkurven in den beiden elektronischen Zuständen ist, desto stärker wird bei einem elektronischen Übergang die Vibrationsmode λ angeregt (desto höher ist die angeregte Vibrationsenergie). Den dimensionslosen Huang-Rhys-Faktor [87]

$$X_{n\lambda} \equiv \frac{\omega_{n\lambda}}{2\hbar} (\Delta Q_{n\lambda})^2. \quad (2.19)$$

verwenden wir im Folgenden als Parameter für diese Stärke, mit der die elektronische Anregung von Monomer n an die Vibrationsmode λ dieses Monomers koppelt.

Erzeuger-Vernichter-Darstellung und Anzahl-Zustände

Wir werden die harmonischen Vibrationsmoden später nicht nur mit $Q_{n\lambda}$ und $P_{n\lambda}$, sondern auch mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren und Anzahl-Zuständen (Energie-Eigenzuständen der harmonischen Potentialkurven) beschreiben. Das erlaubt eine kompakte Formulierung der angewendeten theoretischen Methoden (siehe Kapitel 4) und insbesondere ermöglicht die Verwendung der Anzahl-Zustände eine effiziente numerische Behandlung (siehe z. B. Abschnitt 3.1).

Im elektronischen Grundzustand ist der Vernichtungsoperator der Vibrationsmode

λ von Monomer n gegeben durch

$$a_{n\lambda} = \sqrt{\frac{\omega_{n\lambda}}{2\hbar}} Q_{n\lambda} + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_{n\lambda}}} P_{n\lambda} \quad (2.20)$$

und der zugehörige Erzeugungsoperator durch $a_{n\lambda}^\dagger$. Der Hamilton-Operator der Vibrationen im elektronischen Grundzustand ist damit

$$H_n^g = \sum_{\lambda} \hbar\omega_{n\lambda} a_{n\lambda}^\dagger a_{n\lambda}. \quad (2.21)$$

Im angeregten elektronischen Zustand ist die Potentialkurve der Mode λ von Monomer n um $\Delta Q_{n\lambda}$ gegenüber der Potentialkurve im elektronischen Grundzustand verschoben (siehe Gl. (2.18)). Somit haben wir für die obere Potentialkurve den Vernichtungsoperator

$$a_{n\lambda}^e = \sqrt{\frac{\omega_{n\lambda}}{2\hbar}} (Q_{n\lambda} - \Delta Q_{n\lambda}) + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_{n\lambda}}} P_{n\lambda}. \quad (2.22)$$

Diesen können wir mit dem Huang-Rhys-Faktor $X_{n\lambda}$ aus Gleichung (2.19) und mit Gleichung (2.20) schreiben als

$$a_{n\lambda}^e = a_{n\lambda} - \sqrt{X_{n\lambda}}, \quad (2.23)$$

also den um $\sqrt{X_{n\lambda}}$ verschobenen Vernichtungsoperator $a_{n\lambda}$ des elektronischen Grundzustandes. Dies ist offensichtlich nur möglich, da die Moden λ in beiden elektronischen Zuständen die gleiche Frequenz $\omega_{n\lambda}$ haben, und wird z. B. in Abschnitt 3.1 eine numerisch effiziente Berechnungsmethode ermöglichen. Mit Gleichung (2.23) wird der Hamilton-Operator

$$H_n^e = \varepsilon_n + \sum_{\lambda} \hbar\omega_{n\lambda} a_{n\lambda}^e{}^\dagger a_{n\lambda}^e \quad (2.24)$$

für die Vibrationen im angeregten elektronischen Zustand zu

$$H_n^e = \varepsilon'_n + \sum_{\lambda} \hbar\omega_{n\lambda} a_{n\lambda}^\dagger a_{n\lambda} - \sum_{\lambda} \kappa_{n\lambda} (a_{n\lambda}^\dagger + a_{n\lambda}), \quad (2.25)$$

wobei wir hier die Größen

$$\varepsilon'_n \equiv \varepsilon_n + \sum_{\lambda} \hbar\omega_{n\lambda} X_{n\lambda} \quad (2.26)$$

(die Größe $2\sum_{\lambda} \hbar\omega_{n\lambda} X_{n\lambda}$ ist die sogenannte Stokes-Verschiebung, die experimentell aus der Verschiebung der Peaks zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren

erhalten werden kann⁴) und

$$\kappa_{n\lambda} \equiv \hbar\omega_{n\lambda}\sqrt{X_{n\lambda}} \quad (2.27)$$

eingeführt haben. Den Hamilton-Operator Gl. (2.25) werden wir später oft verwenden, wenn wir die Vibrationen im angeregten elektronischen Zustand durch Anzahl-Zustände der Vibrationen im elektronischen Grundzustand ausdrücken. Der Anzahl-Operator $a_{n\lambda}^\dagger a_{n\lambda}$ der Mode λ von Monomer n im elektronischen Grundzustand hat gemäß

$$a_{n\lambda}^\dagger a_{n\lambda} |\xi_{n\lambda}^{\alpha_{n\lambda}}\rangle = \alpha_{n\lambda} |\xi_{n\lambda}^{\alpha_{n\lambda}}\rangle \quad (2.28)$$

die Eigenzustände (Anzahl-Zustände) $|\xi_{n\lambda}^{\alpha_{n\lambda}}\rangle$ und Eigenwerte $\alpha_{n\lambda} = 0, 1, \dots$. Damit sind die Eigenzustände des Hamilton-Operators H_n^g Gl. (2.21) Produktzustände $\prod_\lambda |\xi_{n\lambda}^{\alpha_{n\lambda}}\rangle$. Analog haben wir im angeregten elektronischen Zustand Anzahl-Zustände $|\chi_{n\lambda}^{\alpha_{n\lambda}}\rangle$, die die Eigenwert-Gleichung

$$a_{n\lambda}^e{}^\dagger a_{n\lambda}^e |\chi_{n\lambda}^{\alpha_{n\lambda}}\rangle = \alpha_{n\lambda} |\chi_{n\lambda}^{\alpha_{n\lambda}}\rangle \quad (2.29)$$

erfüllen, mit Eigenwerten $\alpha_{n\lambda} = 0, 1, \dots$, und deren Produkte $\prod_\lambda |\chi_{n\lambda}^{\alpha_{n\lambda}}\rangle$ die Eigenzustände von H_n^e Gl. (2.24) sind. Diese Anzahl-Zustände und deren Produktzustände werden wir später als Basis-Zustände verwenden, um Hamilton-Operatoren und Schrödinger-Gleichungen numerisch zu behandeln.

Spektraldichte eines Monomers

Der Parameter $\kappa_{n\lambda}$ aus Gleichung (2.27) ist proportional zur Wurzel des Huang-Rhys-Faktors $X_{n\lambda}$ aus Gleichung (2.19) und ist somit ebenfalls ein Maß für die Stärke, mit der eine elektronische Anregung von Monomer n an dessen Vibrationsmode λ koppelt. Eine nützliche Größe, die viele Aspekte dieser Kopplung elektronischer Anregung an Vibrationen beschreibt, ist die sogenannte Spektraldichte [45]. Für Monomer n ist sie gegeben durch

$$J_n(\omega) = \sum_\lambda |\kappa_{n\lambda}|^2 \delta(\omega - \omega_{n\lambda}) \quad (2.30)$$

und gibt an wie stark Vibrationsfreiheitsgrade bestimmter Frequenzen angeregt werden, wenn Monomer n aus seinem elektronischen Grundzustand in den angeregten elektronischen Zustand übergeht. Die Spektraldichte $J_n(\omega)$ werden wir später benutzen, um die Vibrationen in unseren Modellen zu charakterisieren.

⁴Siehe Abschnitt 5.1.4 in Ref. [45].

2.2 Hamilton-Operator des Aggregates

In diesem Abschnitt betrachten wir ein Aggregat, das sich aus N miteinander wechselwirkenden Monomeren zusammensetzt. Das Aggregat-Modell, das wir hier beschreiben, ist in der Literatur weit verbreitet – eine detaillierte Behandlung findet man z. B. in Ref. [45]. Es ist im Wesentlichen ein einfaches Frenkel-Exziton-Modell [16], in dem die elektronische Anregung durch Wechselwirkungsmatrixelemente zwischen den Monomeren transferiert wird. Zusätzlich koppelt die elektronische Anregung an jedem Monomer lokal an Vibrationsfreiheitsgrade.

Ausgehend von dem hier beschriebenen Modell führen wir die Untersuchungen dieser Arbeit durch. Auf Annahmen und Näherungen des Modells werden wir später in den einzelnen Abschnitten, in denen spezifische Situationen betrachtet werden, noch eingehen.

2.2.1 Wechselwirkung zwischen den Monomeren

Betrachten wir zunächst die Wechselwirkung zwischen den Monomeren im Aggregat. Die Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen zweier Monomere nimmt exponentiell mit dem Abstand der Monomere ab. Wir nehmen den Abstand zwischen den Monomeren im Aggregat als so groß an, dass wir diese Überlappung vernachlässigen können⁵. Somit gehen wir davon aus, dass die Monomere nicht-kovalent aneinander gebunden sind, und vernachlässigen Wechselwirkung durch Elektronenaustausch zwischen den Monomeren. Allerdings können die Monomere durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen des einen Monomers und den Elektronen eines anderen Monomers miteinander wechselwirken. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Monomer n und Monomer m bezeichnen wir mit V_{nm} . Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, haben die Monomere in unserem Modell nur zwei elektronische Zustände $|\phi_n^g\rangle$ und $|\phi_n^e\rangle$. Zudem nehmen wir an, dass die elektronischen Übergangsenergien ε_n der verschiedenen Monomere ungefähr gleich groß sind. Wir betrachten die Matrixelemente

$$V_{nm}^{ggeg} = \langle \phi_n^g | \langle \phi_m^e | V_{nm} | \phi_m^g \rangle | \phi_n^g \rangle, \quad V_{nm}^{egeg} = \langle \phi_n^e | \langle \phi_m^g | V_{nm} | \phi_m^e \rangle | \phi_n^g \rangle, \dots \quad (2.31)$$

der Coulomb-Wechselwirkung, die die jeweilige Stärke der Wechselwirkung angeben, wenn sich die beiden wechselwirkenden Monomere n und m in ihren verschiedenen elektronischen Zuständen befinden (hier betrachten wir die Kerne der Monomere zunächst als fix). Diese Matrixelemente lassen sich bestimmten Wechselwirkungsprozessen zuordnen⁶. So beschreiben die Matrixelemente V_{nm}^{gggg} , V_{nm}^{eeee} , V_{nm}^{geeg} und

⁵Zur Diskussion der Wechselwirkung zwischen den Monomeren siehe Abschnitt 8.1 und 8.2 in Ref. [45].

⁶ Siehe Abschnitt 8.2.1 in Ref. [45].

V_{nm}^{egge} elektrostatische Wechselwirkung zwischen den elektronischen Ladungsdichten von Monomer n und Monomer m , bei der die Monomere ihre elektronischen Zustände nicht wechseln. Da wir annehmen, dass die Monomere in beiden elektronischen Zuständen keine erheblichen permanenten elektrischen Dipolmomente oder höhere Momente besitzen, vernachlässigen wir diese elektrostatischen Beiträge zur Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Monomeren. Auch vernachlässigen wir die Beiträge der Matrixelemente V_{nm}^{eggg} , V_{nm}^{ggge} , V_{nm}^{geee} , V_{nm}^{eeeg} , V_{nm}^{eegg} und V_{nm}^{ggee} , da diese nicht-resonante Wechselwirkungsprozesse beschreiben, bei denen die Energie nicht erhalten ist (sogenannte Heitler-London-Näherung). Übrig bleiben die beiden Matrixelemente V_{nm}^{egeg} und V_{nm}^{gege} , die zu resonanten Prozessen gehören, bei denen das eine Monomer elektronisch angeregt wird, während das andere Monomer vom angeregten Zustand in den Grundzustand übergeht. Im Folgenden werden wir nur diese Art der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Monomeren berücksichtigen.

Als nächstes betrachten wir die Überlappung der Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes mit der Wellenfunktion des angeregten elektronischen Zustandes eines Monomers. Wenn man annimmt, dass die räumliche Ausdehnung dieser Überlappung klein gegenüber dem Abstand zweier Monomere ist, dann kann der kurzreichweitige Anteil der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Monomeren in einer Multipol-Entwicklung vernachlässigt werden und man erhält in Dipol-Dipol-Näherung das Matrixelement⁶

$$V_{nm} \approx \frac{1}{R_{nm}^3} [\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_m^* - 3(\vec{e}_{nm} \cdot \vec{\mu}_n)(\vec{e}_{nm} \cdot \vec{\mu}_m^*)] \quad (2.32)$$

für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Monomer n und Monomer m . Hier ist R_{nm} der Abstand zwischen Monomer n und Monomer m und \vec{e}_{nm} ist der Einheitsvektor (mit Länge eins), der von Monomer n zu Monomer m zeigt (* bezeichnet komplexe Konjugation). Außerdem haben wir das Übergangsdipolmoment

$$\vec{\mu}_n \equiv \langle \phi_n^e | \hat{\mu}_n | \phi_n^g \rangle \quad (2.33)$$

von Monomer n eingeführt, wobei

$$\hat{\mu}_n = \sum_j e \vec{r}_{nj} \quad (2.34)$$

der elektronische Dipol-Operator von Monomer n ist, mit den Koordinaten \vec{r}_{nj} des j -ten Elektrons von Monomer n und der Elementarladung e .

2.2.2 Ein-Exziton-Hamilton-Operator

Wir führen nun elektronische Zustände des gesamten Aggregates ein, bezüglich denen wir dann den Hamilton-Operator des Aggregates formulieren. Als elektronischen

Grundzustand des gesamten Aggregates bezeichnen wir den Zustand

$$|g_{\text{el}}\rangle = |\phi_1^g\rangle \cdots |\phi_N^g\rangle, \quad (2.35)$$

in dem alle N Monomere in ihrem elektronischen Grundzustand sind. Zustände des Aggregates, in denen nur ein einziges Monomer n elektronisch angeregt ist und alle übrigen Monomere in ihrem elektronischen Grundzustand sind, bezeichnen wir mit [21, 68–70, 88, 89]

$$|\pi_n\rangle = |\phi_n^e\rangle \prod_{m \neq n}^N |\phi_m^g\rangle. \quad (2.36)$$

Diese Zustände $|\pi_n\rangle$ werden *Ein-Exziton-Zustände* genannt, da sich in ihnen nur eine elektronische Anregung, ein sogenanntes (Frenkel-)Exziton, im gesamten Aggregat befindet. Da wir in dieser Arbeit nur lineare Absorption und Energietransfer mit Anfangszuständen, die Superpositionen aus Ein-Exziton-Zuständen sind, betrachten, brauchen wir keine Zustände, in denen sich mehr als eine elektronische Anregung im Aggregat befindet, zu berücksichtigen (solche sogenannten Multi-Exziton-Zustände sind z. B. im Hinblick auf nichtlineare optische Eigenschaften molekularer Aggregate wichtig [90, 91]). Das hier beschriebene Aggregat-Modell lässt sich jedoch einfach um Multi-Exziton-Zustände erweitern.

Wir nehmen nun an, dass sich die Monomere, bzw. deren Schwerpunkte, im Aggregat an festen Positionen befinden und die Monomere eine feste Ausrichtung zueinander haben, vernachlässigen also Relativbewegungen zwischen den Monomeren. Zudem gehen wir davon aus, dass die relativen Orientierungen der Übergangsdipolmomente der Monomere nicht fluktuieren und dass die Übergangsdipolmomente nicht von den Kernkoordinaten abhängen (sogenannte Condon-Näherung). Dann ist der Hamilton-Operator des Aggregates gegeben durch [92, 93]

$$H = H^g |g_{\text{el}}\rangle \langle g_{\text{el}}| + H^e \sum_{n=1}^N |\pi_n\rangle \langle \pi_n|, \quad (2.37)$$

mit dem Anteil

$$H^g = \sum_{n=1}^N H_n^g \quad (2.38)$$

für den elektronischen Grundzustand des Aggregates und dem Ein-Exziton-Hamilton-Operator

$$H^e = \sum_{n=1}^N \left(H_n^e + \sum_{m \neq n}^N H_m^g \right) |\pi_n\rangle \langle \pi_n| + \sum_{n,m=1}^N V_{nm} |\pi_n\rangle \langle \pi_m| \quad (2.39)$$

für den angeregten elektronischen Zustand des Aggregates. Hier sind H_n^g und H_n^e die Monomer-Hamilton-Operatoren im elektronischen Grundzustand und im angeregten elektronischen Zustand von Monomer n aus Abschnitt 2.1. Das Matrixelement V_{nm} , das die Wechselwirkung zwischen Monomer n und Monomer m beschreibt (siehe Abschnitt 2.2.1), nehmen wir als unabhängig von Kernkoordinaten an.

2.2.3 Matrixelemente des Hamilton-Operators mit Franck-Condon-Faktoren

In den Kapiteln 3 und 4 werden wir Schrödinger-Gleichungen (sowohl stationär als auch zeitabhängig) für den Ein-Exziton-Hamilton-Operator H^e aus Gleichung (2.39) numerisch lösen. Dazu entwickeln wir diesen in einer Basis von Zuständen [86, 94]

$$|\pi_n\rangle |\{\alpha\}_n\rangle \equiv |\pi_n\rangle |\xi_1^{\alpha_1} \cdots \chi_n^{\alpha_n} \cdots \xi_N^{\alpha_N}\rangle, \quad (2.40)$$

wobei $|\pi_n\rangle$ die Ein-Exziton-Zustände aus Gl. (2.36) sind und $|\xi_1^{\alpha_1} \cdots \chi_n^{\alpha_n} \cdots \xi_N^{\alpha_N}\rangle$ ein Produkt von Vibrationszuständen $|\xi_m^{\alpha_m}\rangle$ im elektronischen Grundzustand von Monomer m und einem Vibrationszustand $|\chi_n^{\alpha_n}\rangle$ im angeregten elektronischen Zustand von Monomer n ist (siehe Gl. (2.16)). Zu beachten ist hier, dass in jedem Basis-Zustand nur ein einzelnes Monomer n elektronisch angeregt ist und sich auch nur dieses in einem Vibrationszustand $|\chi_n^{\alpha_n}\rangle$ der oberen Potentialfläche befindet (siehe Abschnitt 2.1.3). Da diese Basis-Zustände für verschwindende Wechselwirkung $V_{nm} = 0$ zwischen den Monomeren Energie-Eigenzustände von H^e sind und wir angenommen haben, dass V_{nm} nicht von den Vibrationen abhängt, sind die Matrixelemente von H^e in dieser Basis die einfachen Ausdrücke [86, 94]

$$\langle \{\alpha\}_n | \langle \pi_n | H^e | \pi_m \rangle | \{\beta\}_m \rangle = \epsilon^{\{\alpha\}_n} \delta_{nm} \delta_{\{\alpha\}_n \{\beta\}_m} + V_{nm} f_{\beta_n n}^{\alpha_n} (f_{\alpha_m m}^{\beta_m})^* \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq n, m}}^N \delta_{\alpha_i \beta_i}. \quad (2.41)$$

Hier haben wir die Summe

$$\epsilon^{\{\alpha\}_n} \equiv \epsilon_{g1}^{\alpha_1} + \cdots + \epsilon_{en}^{\alpha_n} + \cdots + \epsilon_{gN}^{\alpha_N} \quad (2.42)$$

eingeführt, wobei $\epsilon_{en}^{\alpha_n}$ die Energie von Monomer n im Vibrationszustand $|\chi_n^{\alpha_n}\rangle$ des angeregten elektronischen Zustandes und $\epsilon_{gm}^{\alpha_m}$ die Energie von Monomer m im Vibrationszustand $|\xi_m^{\alpha_m}\rangle$ des elektronischen Grundzustandes ist (siehe Abschnitt 2.1.3)⁷. Außerdem haben wir die Franck-Condon-Faktoren $f_{\beta_n n}^{\alpha_n}$ aus Gleichung (2.16) verwen-

⁷Das Kronecker-Delta $\delta_{\{\alpha\}_n \{\beta\}_m}$ in Gleichung (2.41) ist 1, falls alle Einträge α_i der Liste $\{\alpha\}_n$ gleich den entsprechenden Einträgen β_i der Liste $\{\beta\}_m$ sind, und sonst ist es 0. Diese Notation werden wir auch im weiteren Verlauf der Arbeit im Zusammenhang mit Listen und Multi-Indices verwenden.

det.

2.2.4 Aggregat-Hamilton-Operator für harmonische Monomer-Potentialflächen

Um das Lösen der Schrödinger-Gleichung für das Aggregat gegenüber der Behandlung beliebiger Potentialflächen zu vereinfachen, setzen wir für fast alle Untersuchungen dieser Arbeit (außer in Abschnitt 4.5) entsprechend Abschnitt 2.1.4 harmonische Monomer-Potentialflächen an, die in beiden elektronischen Zuständen der Monomere die gleiche Form haben und lediglich bezüglich Vibrationskoordinaten und Energie gegeneinander verschoben sind [92,93]. Wir setzen also den Monomer-Hamilton-Operator H_n^g der Vibrationen im elektronischen Grundzustand aus Gleichung (2.21) in die Gleichung (2.38) ein und erhalten

$$H^g = \sum_{n=1}^N \sum_{\lambda} \hbar \omega_{n\lambda} a_{n\lambda}^{\dagger} a_{n\lambda} \quad (2.43)$$

für den Aggregat-Hamilton-Operator im elektronischen Grundzustand $|g_{\text{el}}\rangle$ des Aggregates. Dieser enthält für jedes Monomer n einen Satz von Vibrationsmoden λ mit Frequenzen $\omega_{n\lambda}$. Der Ein-Exziton-Hamilton-Operator H^e des Aggregates aus Gleichung (2.39) lässt sich nach Einsetzen der Monomer-Hamilton-Operatoren H_n^g und H_n^e aus Gl. (2.21) und Gl. (2.25) für die Vibrationen in den beiden elektronischen Zuständen der Monomere schreiben als [92, 93, 95]

$$H^e = H_{\text{el}} + H_{\text{el-vib}} + H_{\text{vib}}, \quad (2.44)$$

mit einem rein elektronischen Teil

$$H_{\text{el}} = \sum_{n=1}^N \varepsilon'_n |\pi_n\rangle \langle \pi_n| + \sum_{n,m=1}^N V_{nm} |\pi_n\rangle \langle \pi_m| \quad (2.45)$$

(hier ist ε'_n die in Gleichung (2.26) definierte Energie von Monomer n) und einem Teil

$$H_{\text{vib}} = \sum_{n=1}^N \sum_{\lambda} \hbar \omega_{n\lambda} a_{n\lambda}^{\dagger} a_{n\lambda}, \quad (2.46)$$

der gleich dem Hamilton-Operator H^g aus Gleichung (2.43) ist und die Vibrationen enthält. Der Teil

$$H_{\text{el-vib}} = - \sum_{n=1}^N |\pi_n\rangle \langle \pi_n| \sum_{\lambda} \kappa_{n\lambda} (a_{n\lambda}^{\dagger} + a_{n\lambda}) \quad (2.47)$$

in Gleichung (2.44) beschreibt die Kopplung elektronischer Anregung an die Vibrationen mit der in Gleichung (2.27) definierten Kopplungsstärke $\kappa_{n\lambda}$.

3 Diskrete Vibrationsmoden

In diesem Kapitel werden Situationen betrachtet, in denen die elektronische Anregung der Monomere nur an einige wenige (oder nur einen) diskrete Vibrationsfreiheitsgrade, z. B. interne Vibrationen der Monomere, koppelt.

In Abschnitt 3.1 wird auf Spektren aus der Helium-Nanotröpfchen-Isolation-Spektroskopie (HENDI) eingegangen, bei der sich Monomere und Aggregate in Tröpfchen aus flüssigem Helium mit einer Temperatur von unter 1 K befinden, mit dem sie nur schwach wechselwirken [67]. Mit dieser Methode werden in den Spektren der Monomere die einzelnen Vibrationslinien aufgelöst [67, 96, 97]. Man fand jedoch, dass das HENDI-Spektrum von Oligomeren¹ des organischen Farbstoffes PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid, $C_{24}H_8O_6$) aus breiten Peaks besteht, die um Größenordnungen breiter sind als die klar separierten, sehr schmalen Vibrationslinien im HENDI-Spektrum von PTCDA-Monomeren [67].

Wie dieses Oligomer-Spektrum zu Stande kommt, wird in Abschnitt 3.1 mit einem einfachen Frenkel-Exziton-Modell, in das interne Vibrationsfreiheitsgrade der Monomere einbezogen werden (gemäß Kapitel 2), erklärt. Auch wird auf den Einfluss mehrerer diskreter Vibrationsmoden auf das Aggregat-Spektrum im Allgemeinen eingegangen. Eine Gegenüberstellung von berechneten Spektren für nur einen effektiven Vibrationsfreiheitsgrad mit Spektren für mehrere Vibrationsfreiheitsgrade gibt hier zusätzlichen Aufschluss über die Auswirkungen der internen Vibrationen.

In vielen anderen Experimenten bestehen die Aggregate aus einer großen Anzahl von Monomeren (> 100) und die elektronische Anregung koppelt nicht nur an interne Vibrationsfreiheitsgrade, sondern auch an die vielen Freiheitsgrade der Umgebung. In einer solchen Situation hat sich in der Vergangenheit die CES-Näherung (coherent exciton scattering) bewährt, mit der experimentelle Spektren verschiedener Aggregate im Detail reproduziert werden konnten [21, 68–70].

Um die Eigenschaften der CES-Näherung besser zu verstehen, werden in Abschnitt 3.2 und 3.3 mit der CES-Näherung berechnete Spektren und Energietransfer (electronic excitation transfer, EET) innerhalb eines einfachen Aggregat-Modells, in dem die elektronische Anregung in jedem Monomer an einen einzelnen Vibrationsfreiheitsgrad koppelt, mit exakten Rechnungen verglichen. Dabei wird insbesondere

¹Aggregate aus nur wenigen Monomeren

die Abhängigkeit der Spektren und des EET von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Monomeren betrachtet und somit auch die CES-Näherung hinsichtlich dieses Parameters untersucht.

3.1 Vibronische Linienform von PTCDA-Oligomeren in Helium-Nanotröpfchen

In der Vergangenheit wurde viel an der Entstehung von kleinen molekularen Aggregaten geforscht [98–103]. Für die Untersuchung solcher Aggregate spielt die optische Spektroskopie eine wichtige Rolle, da sich die Aggregation in (oft drastischen) Veränderungen im Absorptionsspektrum zeigt [21,36,104–108]. Üblicherweise befinden sich die betrachteten Aggregate bei den spektroskopischen Experimenten in einer flüssigen Lösung bei Raumtemperatur, was eine beträchtliche zusätzliche Verbreiterung der einzelnen vibronischen Absorptionslinien mit sich bringt [109–111]. Obgleich diese spektroskopischen Untersuchungen schon nützliche Information, z. B. über Dimerisationskonstanten, erbringen, sind viele Details wegen der Verbreiterung durch die hohe Temperatur und die starken Wechselwirkungen zwischen Aggregat und Umgebung (Lösungsmittel) nicht verfügbar.

Mithilfe der Helium-Nanotröpfchen-Isolation-Spektroskopie (HENDI) ist es möglich geworden, die Aggregation in einer Umgebung (flüssiges Helium) zu untersuchen, die nur schwach mit den betrachteten Farbstoffmolekülen wechselwirkt. Wie in den Arbeiten Ref. [67,96,97] gezeigt wurde, erlaubt es diese Technik, Monomer-Spektren organischer Moleküle mit einzeln aufgelösten Vibrationslinien zu messen.

In diesem Abschnitt untersuchen wir Absorptionsspektren von Oligomeren des organischen Halbleiters PTCDA in Helium-Nanotröpfchen. PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid, $C_{24}H_8O_6$) ist eines der meistuntersuchten Perylen-Derivate. Seine Halbleiter-Eigenschaften und die Fähigkeit, hoch strukturierte kristalline Schichten auf unterschiedlichen Substraten zu bilden [112], machen dieses planare Molekül interessant für verschiedenste Anwendungen [113], wie z. B. organische Leuchtdioden [114, 115], Dünnschicht-Transistoren [116–119] oder farbstoff-sensibilisierte Solarzellen [120–123]. Die meisten Messungen an PTCDA betreffen dünne Schichten oder Kristalle. Stark geordnete Schichten von PTCDA konnte man auf poly- und monokristallinen Substraten, wie Glimmer und Gold [124], Silber [125], Graphen [126], Aluminium, Titan, Indium und Zinn [127], aufwachsen und untersuchen. Raman-Spektroskopie epitaxialer Schichten [128], Elektroabsorption [129], Photolumineszenz [130] und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie-Messungen (UPS) auf Gold-, Silber- und Kupfer-Substraten [131] wurden ebenfalls vorgenommen.

Isolierte PTCDA-Moleküle wurden schon in verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln [132], in einer SiO_2 -Festkörper-Matrix [133], auf optischen Nanofasern [134] und

mit UPS in der Gasphase [135, 136] untersucht.

In all diesen Untersuchungen lag eine starke Wechselwirkung zwischen dem PTCDA und einer Umgebung vor. Hier betrachten wir hingegen PTCDA-Moleküle, die in ein Helium-Nanotröpfchen eingebettet sind, wo sie nur sehr schwach gestört werden. Das macht sie zu einem idealen System für einen Vergleich mit theoretischen Modellrechnungen. Die Isolation von organischen Molekülen in Helium-Nanotröpfchen wurde als eine vielseitige Methode zur Untersuchung der Absorptions- (siehe Ref. [137] und Verweise darin) und Emissionseigenschaften [138, 139] mit hoher Auflösung eingeführt. Es wurden schon spektroskopische Messungen von einzelnen organischen Molekülen und ihren Derivaten mit einer Auflösung der vibronischen Spektren von unter 1 cm^{-1} durchgeführt, was detaillierte Informationen über die Vibrationsstruktur von z. B. Perylen [140], PTCDA [67], MePTCDI [97], Phthalocyanin [138] und einigen Polyacenen [139] erbrachte. Abbildung 3.1 zeigt einen Vergleich des Absorptionsspektrums einzelner PTCDA-Moleküle in Helium-Nanotröpfchen (Abb. 3.1b) mit einem Absorptionsspektrum von PTCDA in einem organischen Lösungsmittel (Abb. 3.1a), was den immensen Unterschied in der Auflösung der vibronischen Linien in den Spektren demonstriert.

Innerhalb der Helium-Nanotröpfchen können mehrere PTCDA-Moleküle zu einem Oligomer aggregieren. Diese Oligomere wurden mithilfe von Fluoreszenz-Absorptionsspektroskopie untersucht, um exzitonische Übergänge zu erforschen [67]. Es wurde entdeckt, dass das Oligomer-Spektrum, obwohl sich das Oligomer im Helium-Tröpfchen befindet, im Gegensatz zu den schmalen diskreten vibronischen Absorptionslinien des Monomers (siehe Abb. 3.1b) breite Peaks aufweist, ähnlich wie Spektren von Oligomeren in einer Lösung oder auf einer Oberfläche. Bisher gab es keine Einordnung der einzelnen Peaks und insbesondere gab es trotz der Isolation der PTCDA-Oligomere und der niedrigen Temperatur keine Konzepte zur theoretischen Erklärung des Auftretens und der Breite der Peaks. In Abbildung 3.1c ist ein entsprechendes PTCDA-Oligomer-Spektrum gezeigt. Während die Oligomer-Spektren in vorhergehenden Arbeiten nur in einem begrenzten Bereich der Anregungsenergie gemessen wurden [67], konnte dieser Bereich in Ref. [93] bis zu 24300 cm^{-1} erweitert werden, was einen zusätzlichen Peak auf der Hochenergie-Seite des Spektrums aufdeckte.

In Ref. [93] können wir zudem diese experimentellen Resultate durch Anwendung eines einfachen Frenkel-Exziton-Modells [43, 141], das neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Monomeren auch die Kopplung der elektronischen Anregung an interne Vibrationen der Monomere enthält, reproduzieren. Insbesondere erklären wir mithilfe dieses Modells das Auftreten der Peaks im Oligomer-Spektrum und beleuchten den Ursprung ihrer Breite. Da hier nicht das gemessene Oligomer-Spektrum im Detail gefittet, sondern ein Einblick in die zugrundeliegenden Mechanismen gewonnen werden soll, verwenden wir ein minimalistisches Modell (sowohl für das PTCDA-Monomer als auch für das Oligomer).

Es wird zunächst auf das Experiment und das gemessene Monomer- und Oligo-

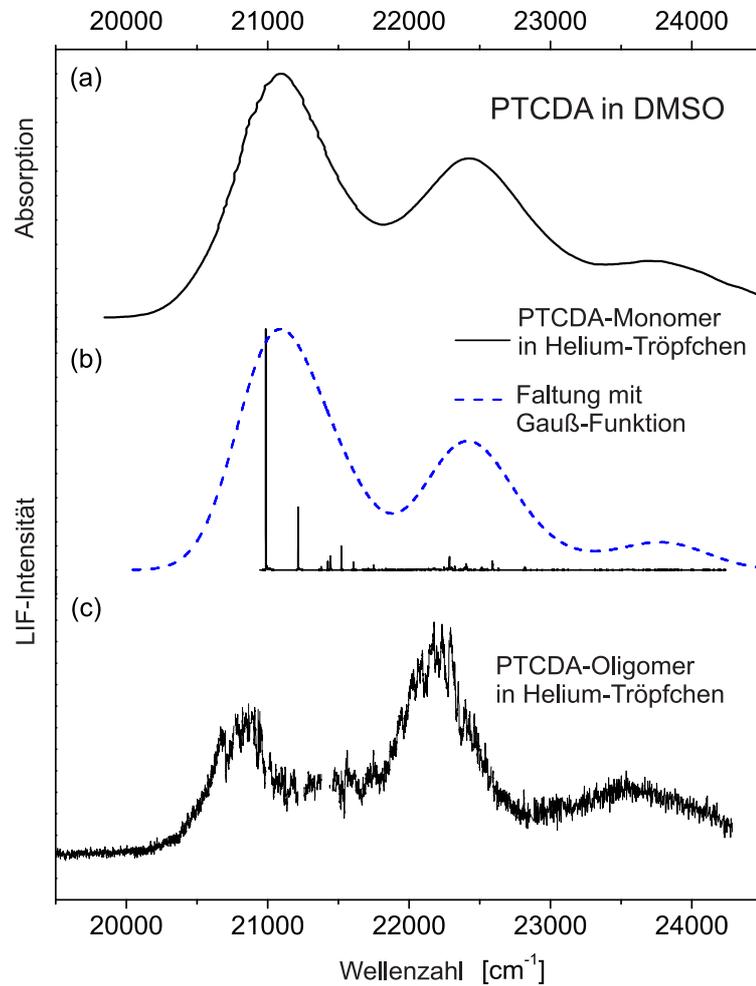


Abbildung 3.1: a) Gemessenes Absorptionsspektrum von PTCDA-Monomeren in einem organischen Lösungsmittel (DMSO) bei Raumtemperatur aus Ref. [132]. Zur Vereinfachung des Vergleichs ist das gezeigte Spektrum um 1800 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. b) Gemessenes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PTCDA-Monomeren in Helium-Nanotröpfchen [67] (schmale Linien). Die gestrichelte Kurve ist eine Faltung des gemessenen Spektrums mit einer Gauß-Funktion der Breite 600 cm^{-1} und soll den Vergleich mit dem in (a) gezeigten Spektrum vereinfachen. c) Gemessenes Fluoreszenz-Anregungsspektrum von PTCDA-Oligomeren in Helium-Nanotröpfchen aus Ref. [93].

mer-Spektrum eingegangen. Dann wird das Modell für Monomer und Aggregat spezifiziert und die Berechnung des Absorptionsspektrums beschrieben. Danach wird dieser Formalismus angewendet, um Oligomer-Spektren zu berechnen. Dafür werden zuerst die Parameter festgelegt, die zur Beschreibung des PTCDA-Monomers benötigt werden. Da wir eine Berechnung des Oligomer-Spektrums unter Einbeziehung aller Vibrationsmoden von PTCDA nicht in einer annehmbaren Computer-Rechenzeit durchführen können, werden sogenannte Effektiv-Moden (EM) eingeführt: Es werden jeweils mehrere der ursprünglichen Vibrationsmoden in einer Effektiv-Mode zusammengefasst und die Rechnung mit einigen wenigen dieser Effektiv-Moden durchgeführt. Unter Verwendung der EMn wird dann die Abhängigkeit des Oligomer-Spektrums von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Monomeren und von der Zahl der berücksichtigten EMn untersucht. Mithilfe der aus diesen Betrachtungen gewonnenen Erkenntnisse wird anschließend das gemessene Oligomer-Spektrum mit Modellrechnungen reproduziert.

3.1.1 Experiment

Das Experiment ist in Ref. [93] beschrieben. Hier soll es noch einmal kurz umrissen werden.

Durch Expansion von unter hohem Druck (40 bis 55 Bar) stehendem Helium-Gas durch eine $10\ \mu\text{m}$ -Düse hindurch in ein Vakuum wird ein Strahl von Helium-Tröpfchen erzeugt. Die Helium-Tröpfchen haben eine mittlere Größe von ungefähr $2 \cdot 10^4$ Atomen. In einer zweiten Vakuum-Kammer fliegen die Helium-Tröpfchen durch einen Ofen, wo sie mit PTCDA-Molekülen dotiert werden. Bei einer festen Größenverteilung der Helium-Tröpfchen hängt die Zahl der PTCDA-Moleküle, die von den Tröpfchen aufgenommen werden, von der Dichte der PTCDA-Moleküle im Ofen ab, die wiederum durch die Ofen-Temperatur und den bekannten Dampfdruck gegeben ist. Das Mengenverhältnis der Oligomere verschiedener Größe N (Anzahl der Monomere im Oligomer) in den Tröpfchen ist dann durch die Statistik der Kollisionsereignisse gegeben und folgt einer Poisson-Verteilung [142]. Bei einer Ofen-Temperatur von $350\ \text{°C}$ enthalten die meisten der mit PTCDA-Molekülen dotierten Helium-Tröpfchen nur ein einziges PTCDA-Molekül. Für das Oligomer-Spektrum in Abbildung 3.1c wurde die Ofen-Temperatur auf $390\ \text{°C}$ eingestellt. Nach der Poisson-Statistik sind bei diesen Bedingungen ca. 8% der Tröpfchen undotiert, 21% der Tröpfchen enthalten ein einziges PTCDA-Molekül, 26% sind mit zwei Molekülen dotiert, 21% mit drei, 13% mit vier und 6% mit fünf [67]. In dem Spektrum Abb. 3.1c wurden die sehr schmalen Monomer-Linien bereits subtrahiert. Innerhalb der Flugzeit zu den Detektoren werden die in die Helium-Tröpfchen eingebetteten Oligomere durch Abdampfen von Helium-Atomen auf die Tröpfchen-Endtemperatur von $380\ \text{mK}$ [143] abgekühlt. Bei diesen Temperaturen sind nur die Vibrationsgrundzustände der Moleküle bevölkert. Es wurde ermittelt, dass die Verschiebungen der Vibrationsenergien durch den

Einfluss der Helium-Umgebung weniger als 0.1% betragen [144]. Verschiebungen der elektronischen Bänder organischer Moleküle in Helium-Nanotröpfchen wurden im Bereich von 10 – 100 Wellenzahlen [137] beobachtet. Hinter dem Ofen wird der Strahl der dotierten Helium-Tröpfchen zur elektronischen Anregung des PTCDA von einem gepulsten Laserstrahl gekreuzt. Das emittierte Licht der laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) wird aufgefangen und auf einen Photomultiplier fokussiert, der senkrecht sowohl zum Tröpfchen-Strahl als auch zum Laserstrahl platziert ist.

3.1.2 Modell des Oligomers

Wir betrachten zunächst ein einzelnes PTCDA-Molekül (Monomer). Neben dem elektronischen Grundzustand $|\phi^g\rangle$ des Monomers berücksichtigen wir einen angeregten elektronischen Zustand $|\phi^e\rangle$, entsprechend den beiden Zuständen S_0 und S_1 , zwischen denen im Experiment der elektronische Übergang stattfindet. Im Monomer koppelt die elektronische Anregung an einen Satz von Vibrationsmoden. Diese Vibrationsmoden setzen wir auf die in Abschnitt 2.1.4 beschriebene Weise als harmonische Vibrationsmoden an, die in beiden elektronischen Zuständen dieselbe Frequenz haben und linear an die elektronische Anregung koppeln. Das erlaubt eine effiziente numerische Berechnung des Oligomer-Spektrums (wie wir in Abschnitt 3.1.3 noch sehen werden). Für jedes Monomer betrachten wir M Vibrationsmoden und bezeichnen die Frequenz der Mode λ von Monomer n mit $\omega_{n\lambda}$ (die konkrete Wahl dieser Moden, oder Effektiv-Moden, werden wir später diskutieren). Dann sind die Hamilton-Operatoren der Vibrationen in den beiden elektronischen Zuständen durch die Gleichungen (2.17) und (2.18) gegeben. Als Maß für die Stärke, mit der die elektronische Anregung von Monomer n an die Vibrationsmode λ dieses Monomers koppelt, werden wir im Folgenden den dimensionslosen Huang-Rhys-Faktor $X_{n\lambda}$ aus Gleichung (2.19) verwenden.

Kommen wir nun zur Beschreibung des Oligomers. Eine unserer Grundannahmen ist, dass die N Monomere, die das Aggregat bilden, feste Positionen und Orientierungen relativ zueinander haben. Das bedeutet, dass wir Vibrationsbewegungen der Monomere relativ zueinander und auch konformative Änderungen, die bei elektronischer Anregung auftreten könnten, vernachlässigen. Da wir lineare Absorption betrachten, ist es ausreichend, im Raum der elektronischen Freiheitsgrade nur den elektronischen Grundzustand $|g_{el}\rangle$ des Aggregates aus Gleichung (2.35), in dem alle N Monomere in ihrem elektronischen Grundzustand sind, und die Ein-Exziton-Zustände $|\pi_n\rangle$ aus Gleichung (2.36), in denen nur ein Monomer n elektronisch angeregt ist und die übrigen Monomere in ihrem Grundzustand sind, zu berücksichtigen. Um das Modell einfach zu halten, nehmen wir an, dass sich die Form der Born-Oppenheimer-Potentiale der Monomere im Vergleich zum einzelnen Monomer nicht ändert, wenn die Monomere in das Aggregat eingebunden sind. Außerdem gehen wir davon aus, dass die elektronischen Wellenfunktionen verschiedener Monomere nicht

überlappen (s. a. Abschnitt 2.2.1). Als die wesentliche, für die Oligomer-Absorptionslinienform verantwortliche Wechselwirkung zwischen den Monomeren nehmen wir die Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolen der Monomere an, die wir explizit in das Modell einbeziehen. Zusätzlich berücksichtigen wir Energie-Verschiebungen, z. B. durch die veränderte (Van-der-Waals-)Wechselwirkung zwischen den Monomeren [11,145], mittels einer globalen Verschiebung des gesamten berechneten Oligomer-Absorptionsspektrums entlang der Energieachse. Da anzunehmen ist, dass die einzelnen Energie-Verschiebungen von der Zahl N der Monomere im Oligomer abhängen, lassen wir ebenfalls die berücksichtigte Gesamt-Verschiebung des Spektrums von N abhängen. Somit ist der Hamilton-Operator H^g im elektronischen Grundzustand $|g_{\text{el}}\rangle$ des Aggregates durch Gleichung (2.38) und der Ein-Exziton-Hamilton-Operator H^e im angeregten elektronischen Zustand des Aggregates durch Gleichung (2.39) gegeben, wobei wir mit V_{nm} die Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolen von Monomer n und m bezeichnen, die wir als unabhängig von Kernkoordinaten annehmen.

3.1.3 Zeitabhängige Berechnung des Aggregat-Absorptionsspektrums

Da die Temperatur der Moleküle in den Heliumtröpfchen unter 1 K liegt und damit mehr als zwei Größenordnungen kleiner ist als die Temperatur, die einem Energie-Quant der Vibrationsmode mit der niedrigsten Frequenz (230 cm^{-1}) von PTCDA entspricht, gehen wir davon aus, dass anfangs alle Vibrationsmoden der PTCDA-Moleküle in ihrem Grundzustand sind. Somit nehmen wir als Anfangszustand des Aggregates den Zustand

$$|\Phi(t=0)\rangle = |g_{\text{el}}\rangle |g_{\text{vib}}\rangle \quad (3.1)$$

an, der ein Produkt aus dem elektronischen Grundzustand $|g_{\text{el}}\rangle$ aus Gleichung (2.35), in dem sich alle Moleküle in ihrem elektronischen Grundzustand befinden, und dem Vibrationsgrundzustand

$$|g_{\text{vib}}\rangle = \prod_{n=1}^N \prod_{\lambda} |\xi_{n\lambda}^0\rangle \quad (3.2)$$

des Aggregates ist, wobei $|\xi_{n\lambda}^0\rangle$ der Vibrationsgrundzustand von Vibrationsmode λ im elektronischen Grundzustand von Molekül n ist (siehe Gleichung (2.28)). Die Aggregat-Absorption von Licht mit Polarisation $\vec{\mathcal{E}}$ und Frequenz ν aus dem Zustand $|\Phi(t=0)\rangle$ heraus ist dann gegeben durch die Absorptionsstärke [45, 146]

$$\mathcal{A}(\nu) = \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\nu t} M(t) \quad (3.3)$$

mit der Dipol-Korrelationsfunktion

$$M(t) = \langle \Phi(t=0) | \vec{\mathcal{E}} \cdot \hat{\vec{\mu}} \exp(-iH^e t/\hbar) \vec{\mathcal{E}}^* \cdot \hat{\vec{\mu}} | \Phi(t=0) \rangle. \quad (3.4)$$

Hier bezeichnet $\hat{\mu}$ den Dipol-Operator des gesamten Aggregates, der die Summe

$$\hat{\mu} = \sum_{n=1}^N \hat{\mu}_n \quad (3.5)$$

der Dipol-Operatoren $\hat{\mu}_n$ der einzelnen Monomere aus Gleichung (2.34) ist, und H^e ist der Ein-Exziton-Hamilton-Operator des Aggregates aus Gleichung (2.39). Wenn wir Gleichung (3.1) und (3.5) in Gleichung (3.4) einsetzen und die Condon-Näherung, dass $\hat{\mu}_n$ unabhängig von Vibrationen ist, verwenden, wird die Dipol-Korrelationsfunktion zu

$$M(t) = \sum_{n,m=1}^N (\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu}_m^*) \langle \pi_m | \langle g_{\text{vib}} | \exp(-iH^e t/\hbar) | g_{\text{vib}} \rangle | \pi_n \rangle (\vec{\mathcal{E}}^* \cdot \vec{\mu}_n) \quad (3.6)$$

mit dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_n$ von Monomer n aus Gleichung (2.33) und den Ein-Exziton-Zuständen $|\pi_n\rangle$ aus Gleichung (2.36). Nun definieren wir

$$\mu_{\text{tot}} \equiv \sqrt{\sum_{n=1}^N |\vec{\mathcal{E}}^* \cdot \vec{\mu}_n|^2} \quad (3.7)$$

und schreiben Gleichung (3.6) als

$$M(t) = \mu_{\text{tot}}^2 \langle \Psi(t=0) | \Psi(t) \rangle \quad (3.8)$$

mit dem zeitabhängigen Aggregat-Zustand

$$|\Psi(t)\rangle = \exp(-iH^e t/\hbar) |\Psi(t=0)\rangle, \quad (3.9)$$

der zur Startzeit $t=0$ der Zustand

$$|\Psi(t=0)\rangle = |\psi_0\rangle |g_{\text{vib}}\rangle \quad (3.10)$$

ist. Der elektronische Zustand $|\psi_0\rangle$ in Gleichung (3.10) ist durch

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\mu_{\text{tot}}} \sum_{n=1}^N (\vec{\mathcal{E}}^* \cdot \vec{\mu}_n) |\pi_n\rangle \quad (3.11)$$

gegeben und enthält die Geometrie des Aggregates durch die Orientierung der Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_n$ der Monomere. Wir nehmen an, dass die Monomer-Dipole alle identisch sind, d. h. $\vec{\mu}_n = \vec{\mu}$ für alle Monomere n (und setzen $(\vec{\mathcal{E}}^* \cdot \vec{\mu}) = |\vec{\mu}|$).

Dann wird μ_{tot} aus Gleichung (3.7) zu

$$\mu_{\text{tot}} = \sqrt{N}|\vec{\mu}| \quad (3.12)$$

und der elektronische Teil $|\psi_0\rangle$ des Anfangszustandes aus Gleichung (3.11) wird mit Gleichung (3.12) zu

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N |\pi_n\rangle. \quad (3.13)$$

Um das Aggregat-Absorptionsspektrum zu erhalten, berechnen wir nun zunächst den zeitabhängigen Aggregat-Zustand $|\Psi(t)\rangle$ gemäß Gleichung (3.9) durch Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t |\Psi(t)\rangle = H^e |\Psi(t)\rangle \quad (3.14)$$

mit der Anfangsbedingung $|\Psi(t=0)\rangle$ aus Gleichung (3.10). Dann berechnen wir die Dipol-Korrelationsfunktion $M(t)$ mit Gleichung (3.8), d. h. durch Projizieren von $|\Psi(t)\rangle$ auf den Anfangszustand $|\Psi(t=0)\rangle$, und erhalten gemäß Gleichung (3.3) durch eine Fourier-Transformation von $M(t)$ das Absorptionsspektrum².

Einzelheiten der numerischen Berechnung

In der Praxis wird die Propagation von $|\Psi(t)\rangle$ nur bis zu einer bestimmten Zeit t_{end} durchgeführt, zu der $M(t)$ auf Null abgefallen sein sollte, um das Spektrum numerisch mit einer diskreten Fourier-Transformation berechnen zu können³. Diese Zeitspanne ergibt dann die Energie-Auflösung im Absorptionsspektrum. Da das Aggregat-Modell in diesem Abschnitt keine Dämpfungsmechanismen enthält, wie es später in Kapitel 4 der Fall sein wird, multiplizieren wir die Dipol-Korrelationsfunktion $M(t)$ mit einer gaußförmigen Fensterfunktion der Breite σ_τ , um ihr Abklingen auf Null bis zum Ende der Propagationszeit zu erreichen. Das führt zu einer Faltung des resultierenden Absorptionsspektrums mit einer Gauß-Funktion der inversen Breite $\sigma = 1/\sigma_\tau$. Diese

²Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ für N_{agg} Aggregate in einem Volumen \mathfrak{V} ergibt sich für isotrope Orientierung der Aggregate durch $\alpha(\nu) = (4\pi\nu N_{\text{agg}}/(3\hbar c \mathfrak{V}))\mathcal{A}(\nu)$ aus der Absorptionsstärke $\mathcal{A}(\nu)$ aus Gl. (3.3), wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Medium bezeichnet und der Faktor 3 im Nenner aus der Mittelung über die Orientierungen folgt (siehe hierzu Abschnitte 5.1, 5.2 und 8.3 in Ref. [45]).

³Genaugenommen braucht bis zur Endzeit t_{end} der Propagation nur der Imaginärteil von $M(t)$ auf Null abgefallen zu sein und der Realteil sollte kurz vor t_{end} einen konstanten Verlauf angenommen haben. Denn vor der diskreten Fourier-Transformation wird die berechnete Dipol-Korrelationsfunktion $M(t)$ ab der Zeit t_{end} durch ihr komplex-konjugiertes zeitlich Gespiegeltes fortgesetzt, d. h. $M(t_{\text{end}} + t) = M(t_{\text{end}} - t)^*$. Dadurch erhält man insgesamt eine mit sich selbst glatt periodisch fortsetzbare Korrelationsfunktion und vermeidet so den sogenannten Leakage-Effekt im Absorptionsspektrum [147]. Das Abklingen auf Null (bzw. der konstante Verlauf des Realteils) bei t_{end} ist dabei wichtig, damit die fortgesetzte Funktion bei t_{end} glatt ist.

Breite der Faltungsfunktion werden wir im Folgenden immer angeben (als FWHM, full width at half maximum).

Basis aus Anzahl-Zuständen Für das numerische Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung Gl. (3.14) drücken wir den Ein-Exziton-Hamilton-Operator H^e wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben mithilfe der Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren der harmonischen Vibrationsmoden aus (siehe Gln. (2.44) bis (2.47)). Dann nutzen wir eine Basis aus Produkten von Ein-Exziton-Zuständen und den Eigenzuständen (Anzahl-Zuständen) der harmonischen Monomer-Potentialflächen aus Abschnitt 2.1.4. Wir definieren die Basis-Zustände

$$|\pi_n\rangle |\{\alpha\}^g\rangle \equiv |\pi_n\rangle \prod_{m=1}^N \prod_{\lambda} |\xi_{m\lambda}^{\alpha_{m\lambda}}\rangle, \quad (3.15)$$

wobei $|\xi_{m\lambda}^{\alpha_{m\lambda}}\rangle$ der Eigenzustand der harmonischen Potentialkurve von Vibrationsmode λ im elektronischen Grundzustand von Monomer m aus Gleichung (2.28) ist, d. h. Eigenzustand des Anzahl-Operators $a_{m\lambda}^\dagger a_{m\lambda}$ mit Eigenwert $\alpha_{m\lambda} = 0, 1, \dots$. Hier ist zu beachten, dass in den Basis-Zuständen Gl. (3.15) alle auftretenden Vibrationszustände $|\xi_{m\lambda}^{\alpha_{m\lambda}}\rangle$ Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand der Monomere sind – im Unterschied zu den Basis-Zuständen $|\pi_n\rangle |\{\alpha\}_n\rangle$ aus Gleichung (2.40), in denen für ein Monomer n der Vibrationszustand $|\chi_n^{\alpha_n}\rangle$ im angeregten elektronischen Zustand genommen wird⁴. Daher sind die Zustände $|\pi_n\rangle |\{\alpha\}^g\rangle$ für verschwindende Wechselwirkung $V_{nm} = 0$ auch keine Eigenzustände des Ein-Exziton-Hamilton-Operators H^e , wie es bei den Zuständen $|\pi_n\rangle |\{\alpha\}_n\rangle$ der Fall ist.

In der Basis Gl. (3.15) sind die Matrixelemente des Ein-Exziton-Hamilton-Operators H^e Gln. (2.44) bis (2.47) gegeben durch [93]

$$\begin{aligned} \langle \{\alpha\}^g | \langle \pi_n | H^e | \pi_m \rangle | \{\beta\}^g \rangle &= \delta_{nm} \delta_{\{\alpha\}^g \{\beta\}^g} \left(\varepsilon'_n + \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda} \hbar \omega_{i\lambda} \alpha_{i\lambda} \right) \\ &- \delta_{nm} \sum_{\lambda} \frac{\delta_{\{\alpha\}^g \{\beta\}^g}}{\delta_{\alpha_{n\lambda}, \beta_{n\lambda}}} \kappa_{n\lambda} \left(\sqrt{\beta_{n\lambda} + 1} \delta_{\alpha_{n\lambda}, \beta_{n\lambda} + 1} + \sqrt{\beta_{n\lambda}} \delta_{\alpha_{n\lambda}, \beta_{n\lambda} - 1} \right) \\ &+ V_{nm} \delta_{\{\alpha\}^g \{\beta\}^g}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

mit der Abkürzung

$$\delta_{\{\alpha\}^g \{\beta\}^g} \equiv \prod_{n=1}^N \prod_{\lambda} \delta_{\alpha_{n\lambda}, \beta_{n\lambda}}. \quad (3.17)$$

Hier ist ε'_n die in Gleichung (2.26) definierte Energie von Monomer n und $\kappa_{n\lambda}$ ist die

⁴Deswegen haben wir das $\{\alpha\}$ in $|\{\alpha\}^g\rangle$ in Gleichung (3.15) mit einem hochgestellten g versehen, um eine Unterscheidung von $|\{\alpha\}_n\rangle$ aus Gleichung (2.40) zu erleichtern.

Kopplungsstärke zwischen der elektronischen Anregung und Mode λ von Monomer n mit Frequenz $\omega_{n\lambda}$ (siehe Gl. (2.27)). In Gleichung (3.16) tritt in jedem Summanden der Faktor $\delta_{\{\alpha\}^g\{\beta\}^g}$ auf, der nur dann ungleich Null ist, falls die Vibrationsquantenzahlen $\alpha_{n\lambda}$ in der Liste $\{\alpha\}^g$ für alle Vibrationsmoden λ und alle Monomere n gleich den entsprechenden Vibrationsquantenzahlen $\beta_{n\lambda}$ in der Liste $\{\beta\}^g$ sind. Daran sehen wir, dass in dieser Basis die Zahl der Matrixelemente von H^e , die ungleich Null sind, viel kleiner als die Zahl der Null-Einträge der Matrix ist.

Wir entwickeln die Schrödinger-Gleichung Gl. (3.14) in der Basis der Zustände $|\pi_n\rangle|\{\alpha\}^g\rangle$ aus Gleichung (3.15) und erhalten mit den Matrixelementen von H^e aus Gleichung (3.16) ein System

$$\begin{aligned}
 \partial_t \langle\{\alpha\}^g|\langle\pi_n|\Psi(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \left(\varepsilon'_n + \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda=1}^M \hbar\omega_{i\lambda}\alpha_{i\lambda} \right) \langle\{\alpha\}^g|\langle\pi_n|\Psi(t)\rangle \\
 &+ \frac{i}{\hbar} \sum_{\lambda=1}^M \hbar\omega_{n\lambda} \sqrt{X_{n\lambda}} \sqrt{\alpha_{n\lambda}} \langle\{\alpha_{11}, \dots, \alpha_{n\lambda} - 1, \dots, \alpha_{NM}\}^g|\langle\pi_n|\Psi(t)\rangle \\
 &+ \frac{i}{\hbar} \sum_{\lambda=1}^M \hbar\omega_{n\lambda} \sqrt{X_{n\lambda}} \sqrt{\alpha_{n\lambda} + 1} \langle\{\alpha_{11}, \dots, \alpha_{n\lambda} + 1, \dots, \alpha_{NM}\}^g|\langle\pi_n|\Psi(t)\rangle \\
 &- \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq n} V_{nm} \langle\{\alpha\}^g|\langle\pi_m|\Psi(t)\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

von Differentialgleichungen. Entsprechend der dünnen Besetzung der Matrix Gl. (3.16) wird in dem Gleichungssystem Gl. (3.18) nur über im Verhältnis zur Anzahl der Gleichungen wenige Terme summiert. So sind wir in der Lage eine sehr viel größere Matrix-Dimension und damit eine größere Zahl von Freiheitsgraden im Aggregat numerisch zu bewältigen, als es eine nicht dünn besetzte Matrix zuließe.

Beim numerischen Lösen des Differentialgleichungssystems Gl. (3.18)⁵ berücksichtigen wir nur bestimmte relevante Zustände aus der (unendlichen) $|\pi_n\rangle|\{\alpha\}^g\rangle$ -Basis. Diese Zustände werden wie folgt ausgewählt. Zunächst beschränken wir die Zahlen, die jedes $\alpha_{n\lambda}$ annehmen kann, (und damit die Energie jeder einzelnen Vibrationsmode) durch ein Maximum. Im Zustand $|\pi_n\rangle$, in dem Monomer n elektronisch angeregt ist, nehmen wir für dieses Maximum die Zahl $Z_{n\lambda}^e$. Im Zustand $|\pi_m\rangle$ mit $n \neq m$ hingegen, in dem Monomer n in seinem elektronischen Grundzustand ist, definieren wir ein anderes Maximum $Z_{n\lambda}^g$. Es gilt also

$$\alpha_{n\lambda} \leq \begin{cases} Z_{n\lambda}^e & \text{für } |\pi_n\rangle|\{\alpha\}^g\rangle \\ Z_{n\lambda}^g & \text{für } |\pi_m\rangle|\{\alpha\}^g\rangle \text{ mit } n \neq m. \end{cases} \tag{3.19}$$

⁵wir verwenden hierzu einen Runge-Kutta-Algorithmus vierter Ordnung

Des Weiteren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Vibrationsquantenzahlen (und damit die Vibrationsenergie) für das jeweilige λ in der folgenden Weise durch ein Maximum zu beschränken: Wir setzen ein Maximum Z_λ so, dass

$$\sum_{n=1}^N \alpha_{n\lambda} \leq Z_\lambda \quad (3.20)$$

für die Mode λ gilt. Die Konvergenz der berechneten Spektren wird dann geprüft, indem jeweils eines der Maxima $Z_{n\lambda}^g$, $Z_{n\lambda}^e$ oder Z_λ um Eins erhöht wird. Beispielsweise haben wir in der Berechnung des Trimer-Spektrums, das in Abbildung 3.5c gezeigt wird, $Z_1^g = 2$, $Z_2^g = 1$, $Z_3^g = 2$ und $Z_4^g = 1$ für die vier berücksichtigten Vibrationsmoden (dieselben Werte für alle drei Monomere) und $Z^e = 11$ für alle vier Moden und alle Monomere verwendet. Zusätzlich haben wir in dieser Rechnung gemäß Gleichung (3.20) die Beschränkungen $Z_1 = 3$, $Z_2 = 2$, $Z_3 = 3$ und $Z_4 = 2$ für die vier Moden vorgenommen.

Bei der Berechnung der Dipol-Korrelationsfunktion $M(t)$ wenden wir die in Ref. [148] beschriebene Methode an, um die Effizienz zu erhöhen.

3.1.4 Anwendung des Formalismus auf PTCDA-Oligomere in Helium-Nanotröpfchen

Die Monomer-Parameter

Um den in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 beschriebenen Formalismus zur Berechnung des Oligomer-Spektrums anzuwenden, benötigen wir die Frequenzen $\omega_{n\lambda}$ und Huang-Rhys-Faktoren $X_{n\lambda}$ der verschiedenen Vibrationsmoden des PTCDA-Monomers. Jedoch übersteigt die numerische Berechnung des Spektrums Gl. (3.3) schnell die Leistungsfähigkeit der Computer, sogar für ein Dimer, wenn viele Moden, die an die elektronische Anregung koppeln, berücksichtigt werden. Für die numerischen Berechnungen fassen wir daher mehrere Moden ρ mit Frequenzen ω_ρ , die in einem bestimmten Frequenz-Intervall liegen, zu einer sogenannten Effektiv-Mode (EM) λ zusammen. Diese Effektiv-Mode λ hat einen neuen Huang-Rhys-Faktor

$$X_\lambda^{\text{eff}} = \sum_{\rho} X_{\rho} , \quad (3.21)$$

der die Summe der Huang-Rhys-Faktoren X_ρ der ursprünglichen Moden ρ ist, und eine neue Frequenz

$$\omega_\lambda^{\text{eff}} = \frac{1}{X_\lambda^{\text{eff}}} \sum_{\rho} X_{\rho} \omega_{\rho} , \quad (3.22)$$

die das (Huang-Rhys-Faktor-gewichtete) Mittel der Frequenzen ω_ρ der ursprünglichen Moden ist. Dieses Verfahren wurde z. B. auch in Ref. [149] angewendet. Es sollte

jedoch bedacht werden, dass die Einführung der EMn eine Näherung der ursprünglichen Spektraldichte ist. Je mehr ursprüngliche Moden zu einer EM zusammengefasst werden, desto mehr Details des ursprünglichen Spektrums werden verloren gehen. Es ist außerdem zu beachten, dass der numerische Aufwand bei der Berechnung des Spektrums nicht nur von der Anzahl der berücksichtigten EMn, sondern auch von den Werten der Huang-Rhys-Faktoren abhängt: Je stärker die elektronische Anregung an eine bestimmte Vibrationsmode koppelt, umso mehr Vibrationszustände dieser Mode müssen bei der numerischen Berechnung des Spektrums berücksichtigt werden. Wegen des Umstandes, dass der Huang-Rhys(HR)-Faktor einer EM die Summe der HR-Faktoren der in der EM zusammengefassten Moden ist, werden die HR-Faktoren der EMn anwachsen, wenn die Anzahl der EMn reduziert wird. Für größere HR-Faktoren benötigt man jedoch eine größere Basis von Vibrationszuständen, was die Zahl N der Monomere im Oligomer, die noch numerisch bewältigt werden kann, limitiert.

Beim Konstruieren der EMn nehmen wir für die zugrundeliegenden ursprünglichen Moden die Frequenzen und HR-Faktoren, die aus dem gemessenen PTCDA-Monomer-Spektrum Abb. 3.1b extrahiert wurden und in Ref. [96] gegeben sind (s. a. Spalte A in Tabelle 3.1). In Ref. [96] wurde zwar angemerkt, dass die Peak-Intensitäten des gemessenen Monomer-Spektrums nicht exakt einer Poisson-Verteilung folgen, wie man es für harmonische Vibrationsmoden erwartet, doch sind diese Abweichungen für den Zweck der hier vorgenommenen Untersuchungen nicht relevant. Die Frequenzen ω_λ und zugehörigen HR-Faktoren X_λ für alle 31 in Ref. [96] gefundenen Moden sind in Abbildung 3.2a gezeigt (und zudem in Spalte A von Tabelle 3.1 aufgelistet). Das zugehörige berechnete Monomer-Absorptionsspektrum ist ebenfalls gezeigt (siehe Abbildung 3.2e). Zur besseren Vergleichbarkeit mit den anderen Spektren wurden die scharfen Peaks im Monomer-Spektrum zudem mit einer schmalen Gauß-Funktion gefaltet. Ein Zugang, der oft bei der Behandlung von Oligomeren in wässriger Lösung Anwendung findet, ist die Verwendung von nur einer einzigen EM, die den Einfluss der Hochenergie-Vibrationen beschreiben soll [102, 150–156]. In Abbildung 3.2b haben wir diesen Zugang dargestellt, indem wir die Hochenergie-Moden im Intervall 1000-1800 cm^{-1} aus Abbildung 3.2a zu einer EM zusammenfassen. Ebenfalls gezeigt ist das resultierende Monomer-Spektrum (siehe Abbildung 3.2f). Hier ist der Unterschied zum ursprünglichen Spektrum Abb. 3.2a zu beachten. Wir werden dieses einfache Modell mit nur einer EM verwenden, um die drei Haupt-Peaks des gemessenen Oligomer-Spektrums zu erklären.

Um eine realistischere Beschreibung des Monomers zu erhalten, möchte man so viele EMn wie möglich berücksichtigen. Die Anzahl der EMn, die in der numerischen Rechnung berücksichtigt werden können, hängt jedoch stark von der Zahl N der Monomere im Oligomer ab. Das Spektrum eines Dimers mit 6-7 Moden kann innerhalb einer Stunde mit einem Standard-PC berechnet werden. Mit einer ähnlich langen Rechenzeit können für ein Trimer schon nur noch 3 Moden berücksichtigt werden. In der Berechnung der Spektren, die im Folgenden gezeigt werden, haben

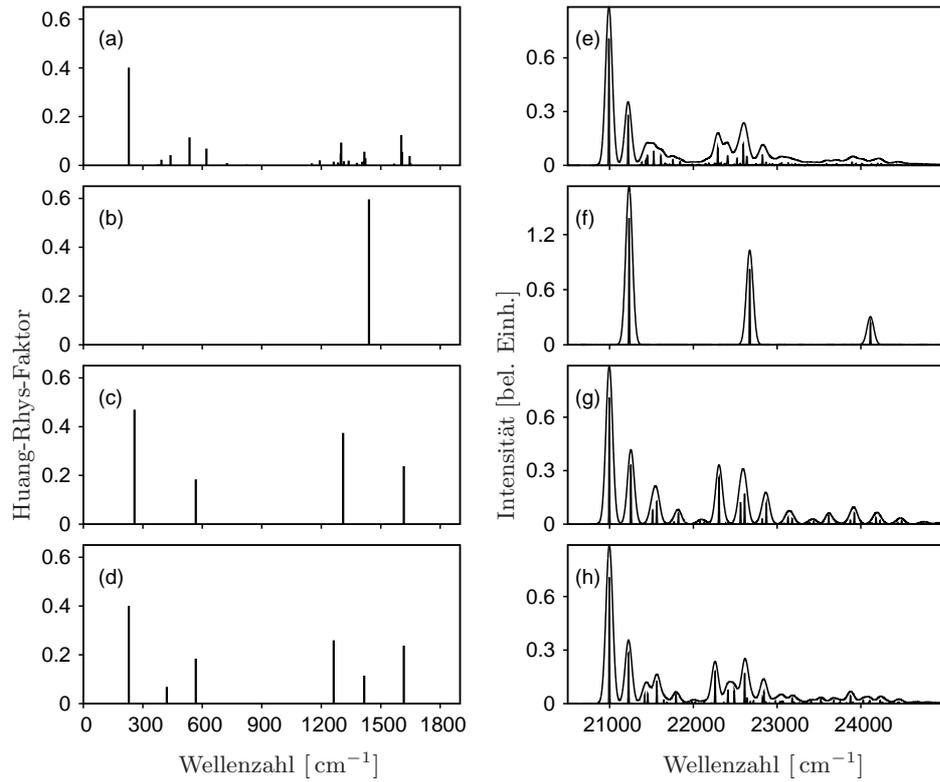


Abbildung 3.2: Linke Spalte: Spektraldichten der Vibrationsmoden. Rechte Spalte: Zugehörige berechnete Monomer-Spektren. a) Alle 31 Moden aus Ref. [96]. b) Eine EM, die die Moden im Frequenz-Intervall $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ aus (a) zusammenfasst. c) 4 EMn, in denen alle Moden aus (a) zusammengefasst sind. d) 6 EMn, in denen alle Moden aus (a) zusammengefasst sind. Die Spektren in der rechten Spalte sind als scharfe Peaks und gefaltet mit einer Gauß-Funktion mit $\text{FWHM} = 100\text{ cm}^{-1}$ gezeigt.

3.1 Vibronische Linienform von PTCDA-Oligomeren in Helium-Nanotröpfchen

A		B		C		D	
ω	X	ω	X	ω	X	ω	X
229.5	0.401					229.5	0.4
378.3	0.004			258	0.47		
393.6	0.0229					421	0.07
439.9	0.0421						
535.3	0.115			567	0.18	567	0.18
620.8	0.069						
724.1	0.0097						
823.2	0.0032						
1152.2	0.0085						
1192.2	0.0209						
1262.4	0.0155						
1284.8	0.0121					1263	0.26
1298.1	0.0495						
1300.3	0.0937			1310	0.37		
1314.3	0.0172						
1338.1	0.0192						
1379.2	0.0101	1441	0.6				
1405.6	0.0137						
1413.2	0.0167					1416	0.11
1417.0	0.056						
1422.6	0.0284						
1567.2	0.0075						
1583.8	0.002						
1603.5	0.124						
1606.3	0.0555			1616	0.24	1616	0.24
1646.0	0.0384						
1651.3	0.0076						
1919.3	0.0007						
1953.4	0.0008						
2060.6	0.0005						
2176.7	0.0008						

Tabelle 3.1: Die vier benutzten Spektraldichten. Aufgelistet sind die Werte der Frequenzen ω der Moden (in cm^{-1}) und der zugehörigen Huang-Rhys-Faktoren X . Spalte A: Werte aller 31 Moden aus Ref. [96], s. a. Abbildung 3.2a. Spalte B: Werte der einen EM aus Abbildung 3.2b. Spalte C: Werte der 4 EMn aus Abbildung 3.2c. Spalte D: Werte der 6 EMn aus Abbildung 3.2d. Die horizontalen Begrenzungslinien geben an, welche Moden aus Spalte A zu den jeweiligen EMn in den anderen Spalten zusammengefasst sind.

wir bis zu 6 Moden für das Dimer und 4 Moden für das Trimer (mit der damit einhergehenden Verlängerung der Rechenzeit) verwendet. Wie bereits erwähnt, ist die konkrete Auswahl der EMn, in denen die ursprünglichen Moden zusammengefasst werden, recht beliebig. Jedoch sieht man, dass in der vollen Spektraldichte Abb. 3.2a mehrere Moden dicht beieinander liegen, wie in dem Bereich um 1300 cm^{-1} . Daher scheint es natürlich, diese dicht liegenden Moden in einer EM zu bündeln. Ähnlich ist es für die Moden um 1600 cm^{-1} . Eine spezifische Wahl von vier/sechs Effektiv-Moden ist in Abbildung 3.2c/Abbildung 3.2d gezeigt, die wir in den Berechnungen der nachfolgend betrachteten Spektren verwenden. Natürlich sind diese gewählten Sätze von EMn nur eine von vielen Auswahlmöglichkeiten, jedoch eine recht sinnvolle. Bemerkenswerterweise ähnelt das Monomer-Spektrum Abb. 3.2g für den Fall von vier EMn dem ursprünglichen Spektrum Abb. 3.2e schon recht stark.

Interpretation des gemessenen Oligomer-Spektrums

Wir wenden nun das bisher spezifizierete Modell an, um die beobachteten Merkmale des gemessenen Oligomer-Spektrums Abb. 3.1c zu erklären.

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, ist zu erwarten, dass das Oligomer-Spektrum hauptsächlich aus Dimer- und Trimer-Anteilen besteht. Da der Berechnungsaufwand stark mit der Oligomer-Größe ansteigt und da wir nicht darauf abzielen, kleine Details des gemessenen Spektrums zu beschreiben, vernachlässigen wir im Folgenden den Beitrag von Oligomeren, die aus mehr als drei Monomeren bestehen. Von den vielen möglichen Geometrien des Oligomers wählen wir eine besonders einfache: Wir betrachten eine lineare Kette äquidistant angeordneter Monomere, deren Übergangsdipolmomente alle parallel stehen. Folglich verwenden wir für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung V_{nm} zwischen Monomer n und Monomer m den Ausdruck

$$V_{nm} = \frac{V}{|n - m|^3} \quad (3.23)$$

mit einer Konstanten V (vgl. Gleichung (2.32)). Wie in Abschnitt 3.1.2 dargelegt wurde, berücksichtigen wir alle übrigen Wechselwirkungen lediglich durch eine N -abhängige Gesamtverschiebung des Spektrums.

Modellrechnungen Um eine Erklärung für das Auftreten der drei Haupt-Peaks im Oligomer-Spektrum zu geben, betrachten wir zunächst nur eine einzige effektive Hochenergie-Mode pro Monomer mit ω und X entsprechend Abbildung 3.2b, d. h. $X = 0.6$ und $\omega = 1441\text{ cm}^{-1}$. Abbildung 3.3 zeigt Dimer-Spektren (linke Spalte) und Trimer-Spektren (rechte Spalte) für verschiedene Stärken V der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Monomeren (s. Gleichung (3.23)). Für schwache Wechselwirkung $V = \pm 200\text{ cm}^{-1}$ sehen die Spektren dem Monomer-Spektrum ($V = 0$) noch

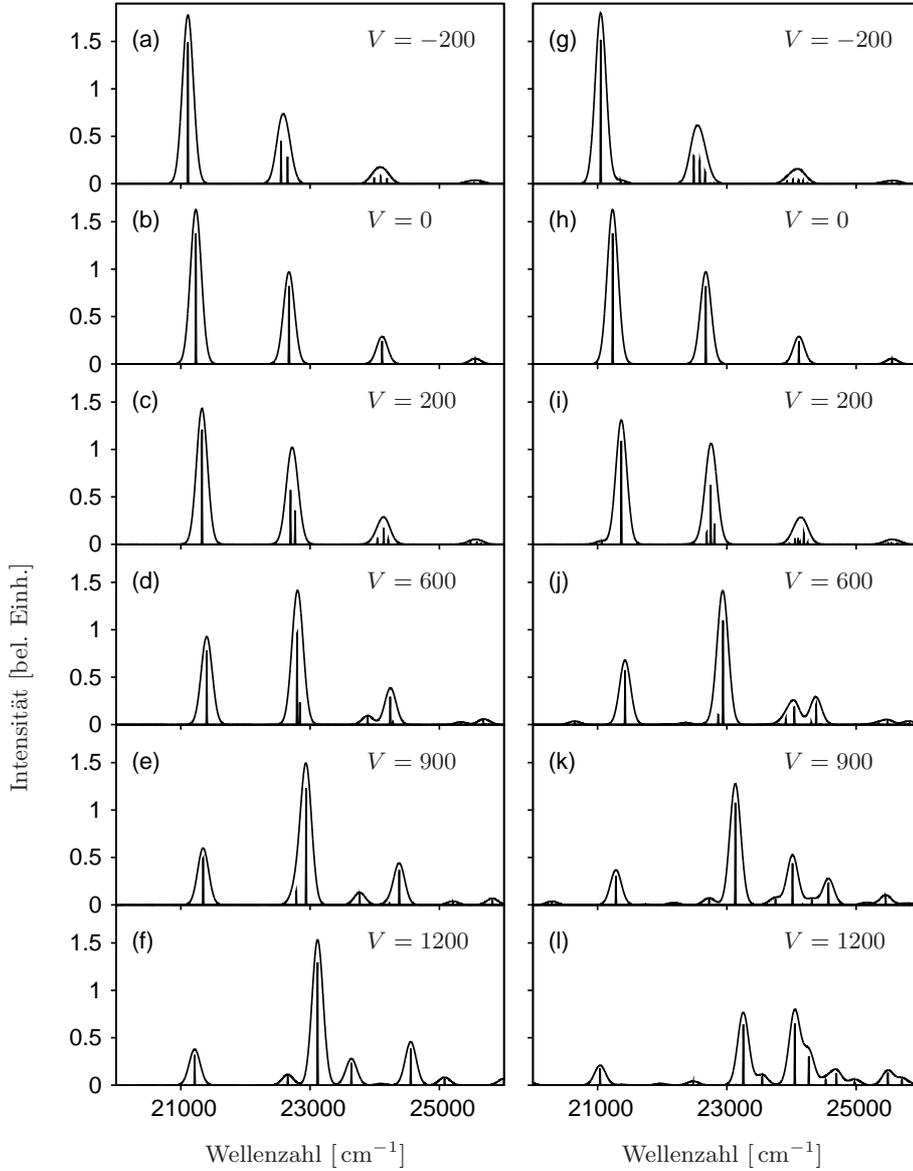


Abbildung 3.3: Dimer- (linke Spalte) und Trimer-Spektren (rechte Spalte) für verschiedene Stärken V (in cm^{-1}) der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Monomeren. Nur die eine EM aus Abbildung 3.2b ist bei der Berechnung der Spektren einbezogen worden. Die Spektren sind als scharfe Peaks und gefaltet mit einer Gauß-Funktion mit $\text{FWHM} = 200 \text{ cm}^{-1}$ gezeigt (um den Vergleich der Gesamtintensitäten zu vereinfachen).

ähnlich. Der Hauptunterschied ist eine feine Aufspaltung der Hochenergie-Peaks, die bei $V = 0$ vorliegende Entartung der Energie-Niveaus aufhebt. Nach dem Falten mit einer Gauß-Funktion sieht man nur noch kleine Änderungen wenn man von $V = 0$ zu $V = \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ geht. Wenn V größer wird, ändert sich das jedoch erheblich. Für $V = 600 \text{ cm}^{-1}$ sieht man sowohl im Dimer- als auch im Trimer-Spektrum eine Peak-Struktur (relative Peak-Höhen und Abstände zwischen den Peaks), die der des experimentellen Spektrums Abb. 3.1c ähnelt. Demnach kann man schon mit einer effektiven Hochenergie-Mode die drei Peaks des gemessenen Spektrums verstehen.

Wenn man nun mehr Effektiv-Moden berücksichtigt, findet man, dass eine deutliche Verbreiterung der Peaks stattfindet. Das ist in Abbildung 3.4 demonstriert, wo Dimer- und Trimer-Spektren für dieselben Werte von V wie in Abbildung 3.3 gezeigt sind, jedoch sind sie nun unter Einbeziehung von 4 Effektiv-Moden pro Monomer berechnet worden. Die verwendete Spektraldichte der EMn ist die in Abbildung 3.2c gezeigte; die Werte für ω_λ und X_λ sind zudem in Spalte C von Tabelle 3.1 angegeben. In Abbildung 3.4 liegen nun in bestimmten Energie-Bereichen, z. B. um 23000 cm^{-1} für $V = 600 \text{ cm}^{-1}$, viele Peaks dicht beieinander und bilden ein Quasi-Kontinuum. Dieser Effekt tritt besonders im Hochenergie-Bereich der Spektren deutlich hervor. Das Auftreten der vielen dicht liegenden Peaks führt zu einer effektiven Verbreiterung (aber keiner signifikanten Veränderung der Positionen) der drei Haupt-Peaks im Vergleich zu dem Fall nur einer berücksichtigten EM (Abbildung 3.3). Um die Verbreiterung des Aggregat-Spektrums zu verstehen, ist es daher sehr wichtig, so viele interne Vibrationsmoden wie möglich zu berücksichtigen (das trifft vermutlich ebenfalls für Spektren von PTCDA in anderen Umgebungen zu, allerdings ist zu erwarten, dass bei Lösungsmittel-Spektren die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eine ebenso große Rolle bei der Verbreiterung der Spektren spielt).

Vergleich mit dem gemessenen Oligomer-Spektrum Ein direkter Vergleich zwischen berechneten Spektren und dem gemessenen Oligomer-Spektrum (Abb. 3.1c) ist in Abbildung 3.5 gegeben. Hier haben wir für die berechneten Spektren $V = 600 \text{ cm}^{-1}$ gewählt, wofür die relativen Höhen und Abstände der drei Haupt-Peaks des gemessenen Spektrums (Abbildung 3.5a) recht gut reproduziert werden. Das Dimer- und Trimer-Spektrum (berechnet mit Einbeziehung von 6 EMn gemäß Abb. 3.2d für das Dimer und 4 EMn gemäß Abb. 3.2c für das Trimer) wurde dann als Ganzes ins Rote verschoben, so dass es in den Positionen der drei Haupt-Peaks mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Wir haben für das Trimer eine etwas größere Rotverschiebung (550 cm^{-1}) als für das Dimer (450 cm^{-1}) verwendet. Wie in Abschnitt 3.1.2 angemerkt, erwartet man, dass solche Verschiebungen z. B. auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhen. Das so erhaltene Dimer-Spektrum ist in Abbildung 3.5b und das Trimer-Spektrum in Abbildung 3.5c gezeigt. Schließlich ist in Abbildung 3.5d eine gewichtete Summe aus Dimer-Spektrum Abb. 3.5b und Trimer-

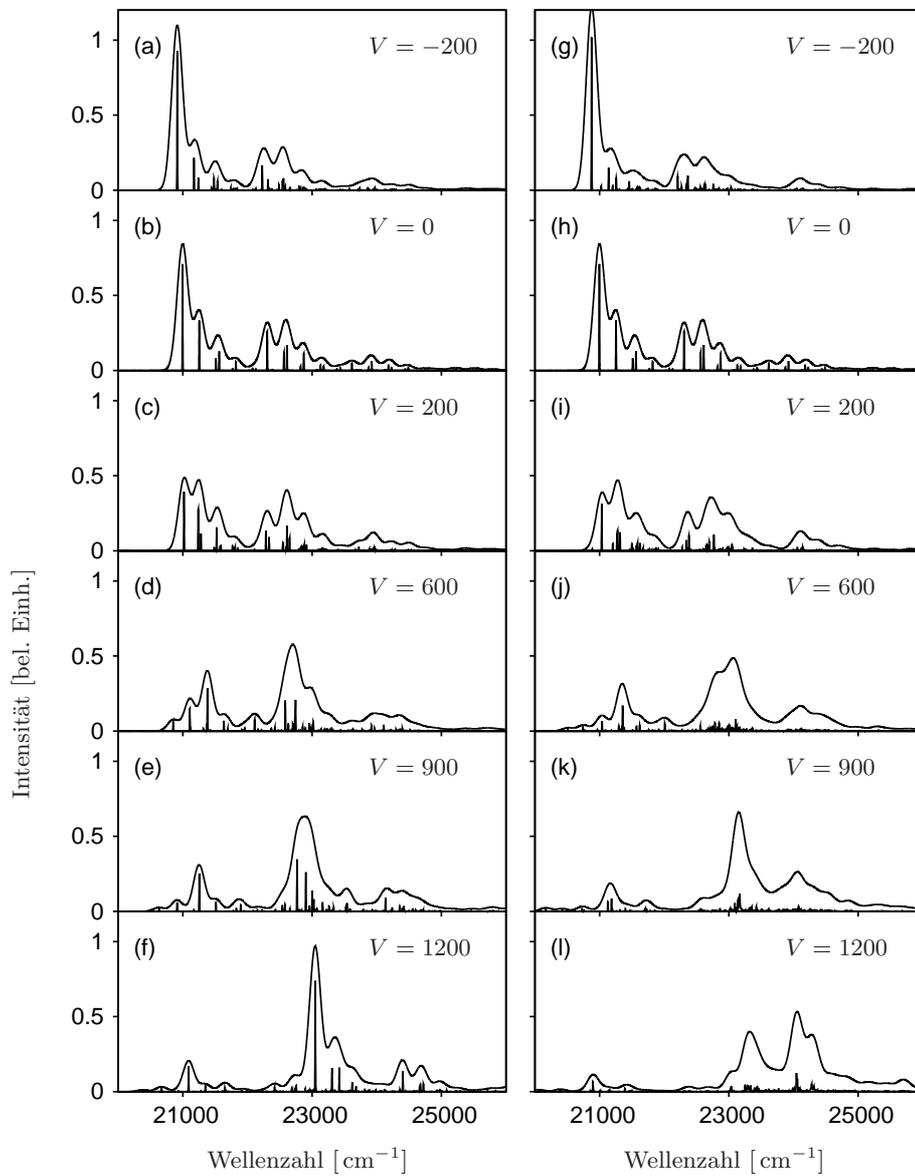


Abbildung 3.4: Wie Abbildung 3.3, aber mit Einbeziehung der vier Effektiv-Moden aus Abbildung 3.2c.

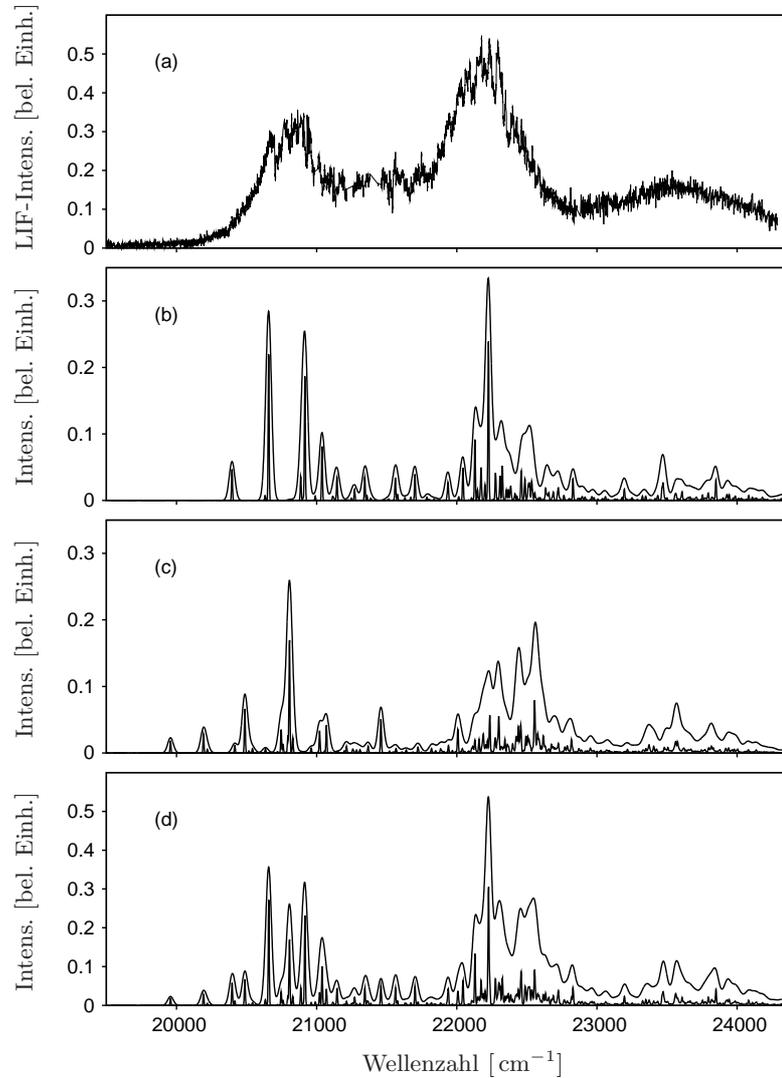


Abbildung 3.5: a) Gemessenes Oligomer-Spektrum (aus Abbildung 3.1c). b-d) Berechnete Oligomer-Spektren für $V = 600 \text{ cm}^{-1}$. b) Berechnetes Dimer-Spektrum für die 6-EMn-Spektraldichte aus Abbildung 3.2d, rotverschoben um 450 cm^{-1} . c) Berechnetes Trimer-Spektrum für die 4-EMn-Spektraldichte aus Abbildung 3.2c, rotverschoben um 550 cm^{-1} . d) Summe aus Dimer-Spektrum (b) und Trimer-Spektrum (c), wobei die beiden Spektren entsprechend dem Verhältnis 26/21 von Dimer- und Trimer-Anteil im gemessenen Spektrum (a) gewichtet sind. Die berechneten Spektren sind als scharfe Peaks und gefaltet mit einer Gauß-Funktion mit $\text{FWHM} = 50 \text{ cm}^{-1}$ gezeigt.

Spektrum Abb. 3.5c gezeigt. Die relative Gewichtung ist 26/21 für Dimer/Trimer und ist somit konsistent mit dem Anzahl-Verhältnis der Helium-Tröpfchen, die zwei und drei PTCDA-Moleküle enthalten (s. Abschnitt 3.1.1). Um den Vergleich mit dem gemessenen Spektrum zu vereinfachen, haben wir die scharfen Peaks der berechneten Spektren mit einer schmalen Gauß-Funktion mit $\text{FWHM} = 50 \text{ cm}^{-1}$, sehr viel schmäler als die augenscheinliche Breite der drei Haupt-Peaks des gemessenen Spektrums, gefaltet. Natürlich hat diese künstliche Verbreiterung keinen physikalischen Grund. Jedoch vereinfacht sie die Abschätzung der Gesamtintensität der vielen scharfen Peaks.

Die vorhergehenden Betrachtungen zeigen, dass die Grundstruktur (relative Höhen, Positionen und Breiten der Haupt-Peaks) des gemessenen Oligomer-Spektrums mit einem Frenkel-Exziton-Modell [43,141], in das monomer-interne Vibrationen eingebunden sind, erklärt werden kann.

Bei diesen Untersuchungen haben wir die Monomer-Positionen als fest angenommen. Jedoch könnten bei elektronischer Anregung Relativbewegungen zwischen den Monomeren induziert werden. Die Wichtigkeit solcher Bewegungen wurde in Ref. [157] demonstriert. Ihre Berücksichtigung würde zu einer zusätzlichen Verbreiterung der einzelnen Vibrationslinien durch Niedrig-Frequenz-Bewegung (Vibration, Torsion, Dissoziation) der Monomere relativ zueinander führen.

Abschließende Bemerkungen

Wir haben gesehen, dass die Haupt-Merkmale des gemessenen PTCDA-Oligomer-Spektrums bereits mit einem einfachen Frenkel-Exziton-Modell, in das eine einzige effektive Hochenergie-Vibrationsmode pro Monomer einbezogen wird, erklärt werden können. Durch Einbeziehung zusätzlicher Vibrationsmoden stellte sich heraus, dass die Breite (oder zumindest ein großer Teil davon) der drei Haupt-Peaks des experimentellen Oligomer-Spektrums von einem Quasi-Kontinuum dicht liegender Vibrationslinien herrührt. Während im Hochenergie-Bereich (über 21500 cm^{-1}) des berechneten Spektrums eine ausreichend hohe Dichte der Vibrationslinien vorliegt um das quasi-kontinuierliche gemessene Spektrum zu erklären, ist diese Dichte unterhalb von 21500 cm^{-1} allerdings zu niedrig, um die experimentellen Daten zu reproduzieren. Jedoch haben wir uns hier auf Dimer- und Trimer-Rechnungen beschränkt und eine Berücksichtigung größerer Oligomere (die ca. ein Viertel des gemessenen Spektrums ausmachen) würde zu einer größeren Liniendichte in diesem Energiebereich führen.

Das verwendete einfache Modell erfasst offenbar alle Haupt-Charakteristika des Spektrums, trotz einschränkender Annahmen, wie der Betrachtung einer festen Geometrie und der Vernachlässigung von Ladungstransfer-Effekten. Um ein detaillierteres Bild davon zu erlangen, welche Arten von Oligomeren zu den gemessenen Spektren beitragen, sollten diese zusätzlichen Einflüsse jedoch berücksichtigt werden. Da aber

die experimentellen Daten nicht in die Anteile der verschiedenen Oligomer-Größen unterteilt sind, scheint ein genaueres Modell gegenwärtig nicht angebracht zu sein, da es die experimentellen Resultate überinterpretieren würde.

Durch Verwendung von Techniken des spektralen Lochbrennens könnte es möglich sein, die einzelnen Beiträge der Dimere, Trimere und größeren Aggregate zu erhalten und zudem unterschiedliche geometrische Anordnungen zu unterscheiden. Außerdem könnten Summenregeln [145] hilfreich sein, um Informationen über die Konformation der verschiedenen Oligomer-Arten zu erlangen.

Gleichwohl geben die hier durchgeführten Untersuchungen bereits Aufschluss über grundlegende Einflüsse, die in den Oligomer-Spektren zu Tage treten. Insbesondere wurde gezeigt, dass es wichtig ist, so viele interne Vibrationsfreiheitsgrade wie möglich in die Modellrechnungen einzubeziehen. Vibrationsaufgelöste Spektren, wie sie mit der Helium-Nanotröpfchen-Isolation-Spektroskopie gemessen werden, haben sich als hilfreicher Ausgangspunkt für die Modellierung und das Verständnis der Absorption organischer Aggregate erwiesen.

3.2 Test der CES-Näherung: Absorption

In einer Reihe von Veröffentlichungen [21, 68–70] wurde die *Coherent Exciton Scattering Approximation* (CES-Näherung) erfolgreich angewendet, um Absorptionsspektren und Zirkulardichroismus-Spektren verschiedener Aggregate aus Farbstoffmolekülen zu berechnen. Ihrer Struktur entsprechend weisen diese Aggregate eine kontinuierliche J- oder H-Band-Absorption auf (siehe z. B. Ref. [11, 34]) und die CES-Näherung, die direkt mit dem kontinuierlichen vibronischen Absorptionsprofil arbeitet, kann die Formen beider Absorptionsband-Typen im Detail reproduzieren. Die CES-Näherung berücksichtigt intramolekulare Vibrationen explizit und die Kopplung an andere Moden nur implizit durch Verwenden kontinuierlich verbreiteter experimenteller Spektren. Im Laufe der Jahre gab es viele andere Zugänge zur Berücksichtigung vibronischer Einflüsse auf Aggregat-Spektren, siehe z. B. Ref. [156, 158–165].

In der CES-Näherung wird die exakte Monomer-Green-Funktion, die sowohl elektronische Freiheitsgrade als auch Vibrationsfreiheitsgrade enthält, durch ihr Mittel im Vibrationsgrundzustand ersetzt. Das erlaubt es, das Aggregat-Spektrum mittels des Monomer-Spektrums auszudrücken, wobei die elektronische Monomer-Monomer-Wechselwirkung \hat{V} der einzige Fit-Parameter ist. Wenn $G(E) = (E - H_{\text{mon}} - \hat{V} + i\delta)^{-1}$ der Aggregat-Green-Operator bei Energie E und $g(E) = (E - H_{\text{mon}} + i\delta)^{-1}$ der Green-Operator der nicht wechselwirkenden Monomere ist, so hat man die Identität

$$G = g + g\hat{V}G, \quad (3.24)$$

wobei H_{mon} die Summe der Monomer-Hamilton-Operatoren und \hat{V} der Operator der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Monomeren ist. Die CES-Näherung

entspricht dem Ersetzen des exakten Monomer-Green-Operators g durch $\langle g \rangle$, wobei $\langle \dots \rangle$ das Mittel bezüglich des Aggregat-Vibrationsgrundzustandes bezeichnet. Dann wird

$$\langle G \rangle = \langle g \rangle + \langle g \hat{V} G \rangle \quad (3.25)$$

zu

$$\langle G \rangle = \langle g \rangle + \langle g \rangle \hat{V} \langle G \rangle, \quad (3.26)$$

wenn \hat{V} als von Vibrationen unabhängig angenommen wird. Gleichung (3.26) hat symbolisch die Lösung

$$\langle G \rangle = \frac{1}{1 - \langle g \rangle \hat{V}} \langle g \rangle. \quad (3.27)$$

Der physikalische Gehalt der CES-Näherung jedoch, kann am besten durch Entwickeln von Gleichung (3.26) in einer Born-Reihe gesehen werden, d. h.

$$\langle G \rangle = \langle g \rangle + \langle g \rangle \hat{V} \langle g \rangle + \langle g \rangle \hat{V} \langle g \rangle \hat{V} \langle g \rangle + \dots \quad (3.28)$$

Für das Matrixelement $G_{nm} = \langle \pi_n | G | \pi_m \rangle$ bezüglich der Zustände $|\pi_n\rangle$ aus Gl. (2.36), in denen nur ein einziges Monomer n elektronisch angeregt ist und alle übrigen Monomere in ihrem elektronischen Grundzustand sind, wird Gleichung (3.28) zu

$$\begin{aligned} \langle G_{nm} \rangle &= \langle g_n \rangle \delta_{nm} + \langle g_n \rangle V_{nm} \langle g_m \rangle \\ &+ \sum_{n'} \langle g_n \rangle V_{nn'} \langle g_{n'} \rangle V_{n'm} \langle g_m \rangle + \dots \end{aligned} \quad (3.29)$$

Das zeigt, dass wann immer die elektronische Anregung von einem Monomer zu einem anderen übergeht, das Monomer, das die Anregung abgibt, in seinen *Vibrationsgrundzustand* im elektronischen Grundzustand zurückgeht. Das ist der wesentliche Bestandteil der CES-Näherung.

Die CES-Näherung wurde erfolgreich verwendet, um die detaillierte Linienform verschiedener gemessener Aggregat-Spektren in den Bereichen intermediärer und starker Monomer-Monomer-Wechselwirkung \hat{V} zu beschreiben [21, 68–70]. Simpson und Peterson [166] folgend definieren wir den Bereich starker Wechselwirkung durch die Bedingung $\hat{V} > \Delta$ und den Bereich schwacher Wechselwirkung durch $\hat{V} < \Delta$, wobei Δ die Breite des Monomer-Absorptionsspektrums ist. Wir sprechen von intermediärer Wechselwirkung, wenn $\hat{V} \approx \Delta$.

In mancher Hinsicht funktioniert die CES-Näherung besser als sie sollte, insofern als dass sie in ihrer ursprünglichen Formulierung [88, 89] nur den Aggregat-Grundzustand (bei Temperatur Null) als ein einfaches Produkt von Monomer-Vibrationsgrundzuständen einbezieht. In den Fällen, in denen sie angewendet wurde, wurden jedoch die Messungen bei Raumtemperatur und in verschiedenen Lösungsmitteln, die mit den Farbstoffmolekülen wechselwirken, durchgeführt. Der Grund für den Erfolg

der CES-Näherung in diesen allgemeineren Zusammenhängen mag in der vor kurzem demonstrierten Tatsache [25] liegen, dass ihre wesentliche Struktur (Gl. (3.27)) erhalten bleibt, wenn das Mittel $\langle \dots \rangle$ erweitert wird, um endliche Temperatur und Mittelungen über Monomer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen einzubeziehen. Diese Fragen der Temperatur- und Lösungsmittel-Einflüsse auf J-Aggregat-Spektren wurden sowohl experimentell [111] als auch theoretisch [167] umfangreich untersucht.

Hier konzentrieren wir uns auf die intramolekularen Vibrationen und berücksichtigen nicht die Kopplung an Phononen der Umgebung, die die CES-Methode implizit einbezieht. Wir vergleichen die Resultate der CES-Näherung mit denen einer direkten Diagonalisierung des vibronischen Aggregat-Hamilton-Operators.

Obwohl die ursprüngliche Herleitung [88, 89] nahelegt, dass die CES-Näherung auf den Fall starker Monomer-Monomer-Wechselwirkung anwendbar ist, wurde in Ref. [168] behauptet, dass sie nur im Fall schwacher Wechselwirkung gültig sei. Der darauffolgende Vergleich mit experimentellen Resultaten [21] weist jedoch auf Gültigkeit sowohl für starke als auch intermediäre Wechselwirkung hin. Um diesen Sachverhalt weiter aufzuklären, untersuchen wir in diesem Abschnitt detailliert die Gültigkeit der CES-Näherung in ihrer ursprünglichen Form, in der die Mittelung nur bezüglich des Vibrationsgrundzustandes durchgeführt wird. Dazu vergleichen wir Aggregat-Absorptionsspektren, die mit und ohne Anwendung der CES-Näherung berechnet wurden. In Abschnitt 3.2.1 wird die Methode zur Berechnung der Spektren beschrieben und in Abschnitt 3.2.4 werden die resultierenden berechneten Spektren verglichen.

3.2.1 Berechnung von Aggregat-Spektren durch direktes Diagonalisieren des Hamilton-Operators

In diesem Abschnitt beschreiben wir, wie wir das Absorptionsspektrum des Aggregates berechnen. Bei der Methode, die wir hier anwenden, lösen wir die stationäre Schrödinger-Gleichung für das Aggregat, indem wir den Aggregat-Hamilton-Operator numerisch diagonalisieren. Aus den Eigenzuständen und Eigenenergien des Aggregates berechnen wir dann das Absorptionsspektrum. Das hier angewendete Vorgehen zur Berechnung des Spektrums ist numerisch weniger effizient als die zeitabhängige Berechnung in Abschnitt 3.1.3 bei der Untersuchung von PTCDA, die wir erst später entwickelt haben. In Abschnitt 3.1.3 konnten wir durch Verwendung der Basis Gl. (3.15) erreichen, dass die Hamilton-Operator-Matrix sehr dünn besetzt ist. Daher war die Dimension der Matrix, die wir numerisch noch bewältigen konnten, deutlich größer als bei der hier angewendeten Methode. Die hier verwendete Basis Gl. (2.40) hat aber den Vorteil, dass im Prinzip beliebige Monomer-Potentialflächen betrachtet werden können, die über die Monomer-Energien und Franck-Condon-Faktoren in den Hamilton-Operator einfließen. Die effizientere Berechnungsmethode in Abschnitt 3.1.3 ist hingegen auf harmonische Potentialflächen beschränkt, die in den beiden elektronischen Zuständen der Monomere die gleiche Form haben und lediglich

gegeneinander verschoben sind.

Wir betrachten ein Aggregat, das aus N identischen Monomeren besteht, wobei ein beliebiges Monomer n , wie in den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 beschrieben, einen elektronischen Grundzustand $|\phi_n^g\rangle$ mit Vibrationszuständen $|\xi_n^{\alpha n}\rangle$ und einen angeregten elektronischen Zustand $|\phi_n^e\rangle$ mit Vibrationszuständen $|\chi_n^{\alpha n}\rangle$ hat. Des Weiteren bedienen wir uns des Modells aus den Abschnitten 2.2.1 bis 2.2.3 für das molekulare Aggregat und die elektronische Wechselwirkung V_{nm} zwischen den Monomeren und benutzen die Basis-Zustände $|\pi_n\rangle|\{\alpha\}_n\rangle$ aus Gleichung (2.40) und die entsprechenden Matrixelemente $\langle\{\alpha\}_n|\langle\pi_n|H^e|\pi_m\rangle|\{\beta\}_m\rangle$ des Ein-Exziton-Hamilton-Operators H^e des Aggregates aus Gleichung (2.41). Die Eigenzustände $|\Upsilon_l\rangle$ und Eigenenergien E_l dieses Aggregat-Hamilton-Operators sind durch die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$H^e |\Upsilon_l\rangle = E_l |\Upsilon_l\rangle \quad (3.30)$$

gegeben. Wir bezeichnen mit $|g\rangle$ den absoluten vibronischen Grundzustand des Aggregates. Dieser ist das Produkt

$$|g\rangle = |g_{\text{el}}\rangle |g_{\text{vib}}\rangle \quad (3.31)$$

aus dem elektronischen Grundzustand $|g_{\text{el}}\rangle$ aus Gleichung (2.35), in dem alle Monomere in ihrem elektronischen Grundzustand sind, und dem Vibrationsgrundzustand

$$|g_{\text{vib}}\rangle = \prod_{n=1}^N |\xi_n^0\rangle \quad (3.32)$$

des Aggregates, wobei $|\xi_n^0\rangle$ der Vibrationsgrundzustand im elektronischen Grundzustand von Monomer n ist. Dann ist die Energieabhängigkeit der Aggregat-Absorption aus dem Zustand $|g\rangle$ heraus gegeben durch die Absorptionsstärke [45]

$$\mathcal{A}(E_l) = \left| \langle g | \vec{\mathcal{E}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \Upsilon_l \rangle \right|^2. \quad (3.33)$$

Hier ist $\vec{\mathcal{E}}$ die Licht-Polarisation und $\hat{\vec{\mu}}$ bezeichnet den Dipol-Operator des gesamten Aggregates aus Gleichung (3.5), der die Summe der Dipol-Operatoren $\hat{\vec{\mu}}_n$ der einzelnen Monomere aus Gleichung (2.34) ist. Die Absorptionsstärke Gl. (3.33) entspricht bis auf einen konstanten Vorfaktor $\pi\hbar$ der zeitabhängig berechneten Absorptionsstärke Gl. (3.3) in Abschnitt 3.1.3. Um Gleichung (3.33) weiter auszuwerten, schieben wir zwischen $\hat{\vec{\mu}}$ und $|\Upsilon_l\rangle$ den Eins-Operator $\sum_{m,\{\alpha\}_m} |\pi_m\rangle|\{\alpha\}_m\rangle \langle\{\alpha\}_m|\langle\pi_m|$ ein und benutzen Gleichung (3.5), so dass

$$\mathcal{A}(E_l) = \left| \sum_{m,\{\alpha\}_m} \vec{\mathcal{E}} \cdot \langle g | \sum_n \hat{\vec{\mu}}_n | \pi_m \rangle |\{\alpha\}_m\rangle \langle\{\alpha\}_m| \langle \pi_m | \Upsilon_l \rangle \right|^2. \quad (3.34)$$

Das Dipol-Matrixelement, das in Gleichung (3.34) auftritt, kann zu

$$\langle g | \hat{\vec{\mu}}_n | \pi_m \rangle | \{ \alpha \}_m \rangle = \langle \xi_n^0 | \langle \phi_n^g | \hat{\vec{\mu}}_n | \phi_n^e \rangle | \chi_n^{\alpha_n} \rangle \delta_{nm} \delta_{\{ \alpha \}_m, (0 \dots \alpha_n \dots 0)} \quad (3.35)$$

vereinfacht werden. Konsistent mit unserer Annahme, dass die elektronische Monomer-Monomer-Wechselwirkung \hat{V} unabhängig von Vibrationen ist, verwenden wir die Condon-Näherung, dass ebenfalls $\hat{\vec{\mu}}_n$ unabhängig von Vibrationen ist, so dass das Übergangsdipol-Matrixelement $\langle \xi_n^{\beta_n} | \langle \phi_n^g | \hat{\vec{\mu}}_n | \phi_n^e \rangle | \chi_n^{\alpha_n} \rangle$ von Monomer n zu

$$\langle \xi_n^{\beta_n} | \langle \phi_n^g | \hat{\vec{\mu}}_n | \phi_n^e \rangle | \chi_n^{\alpha_n} \rangle = \vec{\mu}_n^* \langle \xi_n^{\beta_n} | \chi_n^{\alpha_n} \rangle \quad (3.36)$$

wird, mit dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_n$ von Monomer n aus Gleichung (2.33). Damit reduziert sich die Absorptionsstärke Gl. (3.33) zu

$$\mathcal{A}(E_l) = \left| \sum_{n, \alpha_n} \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu}_n^* \langle \xi_n^0 | \chi_n^{\alpha_n} \rangle \langle \{ 0 \dots \alpha_n \dots 0 \}_n | \langle \pi_n | \Upsilon_l \rangle \right|^2. \quad (3.37)$$

Das Aggregat-(Stick-)Spektrum ist dann durch

$$\mathcal{A}(E) = \sum_l \mathcal{A}(E_l) \delta(E - E_l) \quad (3.38)$$

gegeben.

Die Dimension der $|\pi_n\rangle | \{ \alpha \}_n$ -Basis und damit die Zahl der Terme in der Summation Gl. (3.38) hängt von der Zahl der berücksichtigten Vibrationszustände ab. Wenn alle Monomere n_g Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand und n_e Vibrationszustände im angeregten elektronischen Zustand haben, ist die Dimension

$$\dim = N \cdot n_e \cdot n_g^{N-1}. \quad (3.39)$$

Daher ist die Zahl der Absorption-Sticks schon groß (ungefähr 10^4) für ein Aggregat aus zehn Monomeren mit zwei Vibrationszuständen in jedem der beiden elektronischen Zustände. Es ist zu beachten, dass die Dimension entscheidend von der Zahl n_g der Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand abhängt.

Translationssymmetrisches Aggregat

Als speziellen Fall eines Aggregates mit Translationssymmetrie betrachten wir einen Ring von Monomeren, in dem alle N Monomere identisch sind und jedes Monomer bezüglich der anderen Monomere gleich orientiert ist (zwei Beispiele für eine solche Anordnung sind in Abbildung 3.6 dargestellt). Dann können wir statt der Basis Gl. (2.40), in deren Zuständen $|\pi_n\rangle | \{ \alpha \}_n$ das Exziton auf einem Monomer n lokali-

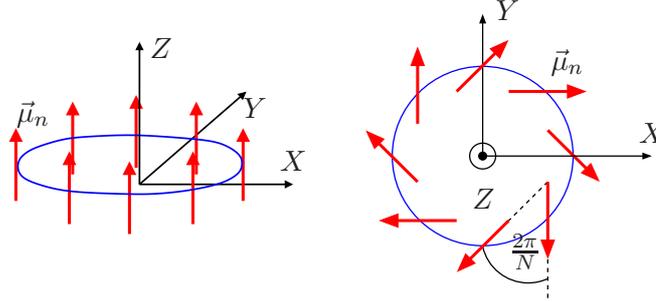


Abbildung 3.6: Ring aus $N = 8$ Monomeren. Links: Übergangsdipole $\vec{\mu}_n$ der Monomere stehen parallel zueinander und senkrecht auf der Ringebene. Rechts: Übergangsdipole liegen in der Ringebene und bilden immer den gleichen Winkel $\frac{2\pi}{8}$ mit den beiden benachbarten Übergangsdipolen.

siert ist, gemäß Ref. [94] eine Basis mit delokalisiertem Exziton verwenden. Dadurch verringert sich die Dimension der beim Lösen der stationären Schrödinger-Gleichung zu diagonalisierenden Matrix um den Faktor N (Anzahl der Monomere), wie wir im Folgenden sehen werden.

Wie die Basis-Zustände mit dem delokalisierten Exziton konstruiert werden, zeigen wir zunächst anhand des einfachen Beispiels eines zyklischen Trimers ($N = 3$). Für das Trimer besteht diese Basis aus Zuständen $|k, \{\alpha\}_1\rangle$, mit $k = \frac{2}{3}\pi, \frac{4}{3}\pi, 2\pi$, die eine Superposition

$$|k, \{\alpha\}_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(e^{ik} |\pi_1\rangle |\chi_1^{\alpha_1} \xi_2^{\alpha_2} \xi_3^{\alpha_3}\rangle + e^{2ik} |\pi_2\rangle |\xi_3^{\alpha_3} \chi_1^{\alpha_1} \xi_2^{\alpha_2}\rangle + e^{3ik} |\pi_3\rangle |\xi_2^{\alpha_2} \xi_3^{\alpha_3} \chi_1^{\alpha_1}\rangle \right) \quad (3.40)$$

der drei möglichen Verschiebungen des Zustandes $|\pi_1\rangle |\{\alpha\}_1\rangle$ entlang des zyklischen Aggregates sind. Allgemein, für ein zyklisches N -mer, sind die Basis-Zustände $|k, \{\alpha\}_1\rangle$ gegeben durch [94]

$$|k, \{\alpha\}_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikn} S_{n-1} |\pi_1\rangle |\{\alpha\}_1\rangle, \quad (3.41)$$

mit

$$k = \frac{2j}{N}\pi, \quad j = 1, \dots, N. \quad (3.42)$$

Hier ist S_m ein Verschiebungsoperator, der sowohl die elektronische Anregung als auch die Vibrationsanregung um m Monomere entlang des Aggregates hin zu einem höheren Monomer-Index $i' = i + m$ verschiebt, d. h.

$$S_m |\pi_1\rangle |\{\alpha\}_1\rangle = |\pi_{1+m}\rangle \left| \xi_{N+1-m}^{\alpha_{N+1-m}} \cdots \chi_1^{\alpha_1} \cdots \xi_{N-m}^{\alpha_{N-m}} \right\rangle. \quad (3.43)$$

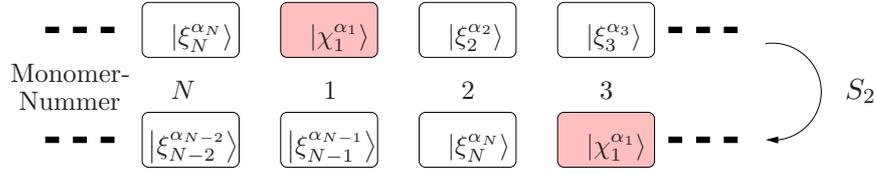


Abbildung 3.7: Skizze der Anwendung des Verschiebungsoperators S . Als Beispiel wird S_2 betrachtet. Der angeregte elektronische Zustand ist farbig hervorgehoben.

Die Anwendung von S_m ist in Abbildung 3.7 skizziert. Der Einfachheit halber betrachten wir nur Nächster-Nachbar-Wechselwirkung

$$V \equiv V_{n,n+1} \quad (3.44)$$

zwischen den Monomeren, wobei V eine von n unabhängige Konstante ist, und definieren

$$C \equiv \begin{cases} V & \text{für } N = 2 \text{ (Dimer)} \\ 2V & \text{für } N > 2 \end{cases} \quad (3.45)$$

Dann sind die Matrixelemente des Ein-Exziton-Hamilton-Operators H^e aus Gleichung (2.39) gegeben durch [94]

$$\begin{aligned} \langle k, \{\alpha\}_1 | H^e | k', \{\beta\}_1 \rangle = \\ \left(\epsilon^{\{\alpha\}_1} \delta_{\{\alpha\}_1 \{\beta\}_1} + e^{-ik} \frac{C}{2} f_{\beta_2}^{\alpha_1} (f_{\alpha_N}^{\beta_1})^* \prod_{i=2}^{N-1} \delta_{\alpha_i \beta_{i+1}} + e^{ik} \frac{C}{2} f_{\beta_N}^{\alpha_1} (f_{\alpha_2}^{\beta_1})^* \prod_{i=2}^{N-1} \delta_{\alpha_{i+1} \beta_i} \right) \delta_{kk'}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

mit $\{\alpha\}_1 = (\alpha_1, \dots, \alpha_N)$ und $\{\beta\}_1 = (\beta_1, \dots, \beta_N)$. Hier ist $\epsilon^{\{\alpha\}_1}$ gemäß Gl. (2.42) die Summe der durch $\{\alpha\}_1$ spezifizierten Energien der Monomer-Vibrationszustände. Da wir identische Monomere betrachten, sind in Gleichung (3.46) die Franck-Condon-Faktoren $f_{\alpha_m}^{\beta_n}$ (siehe Gleichung (2.16)) für alle Monomere gleich und sie tragen somit keinen Monomer-Index (es ist zu beachten, dass ein Franck-Condon-Faktor $f_{\alpha_m}^{\beta_n}$ Vibrationsquantenzahlen α_m und β_n zweier unterschiedlicher Monomere m und n als Indices hat). Wie wir anhand von Gl. (3.46) sehen, ist H^e in dieser Basis des delokalisierten Exzitons diagonal bezüglich k . Dann kann das Eigenwert-Problem

$$H^e |\Upsilon_{kq}\rangle = E_{kq} |\Upsilon_{kq}\rangle \quad (3.47)$$

separat für jedes $k = 2\pi/N, \dots, 2\pi$ gelöst werden, mit $q = 1, \dots, n_e \cdot n_g^{N-1}$ (wenn n_g Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand und n_e Vibrationszustände im angeregten elektronischen Zustand jedes Monomers berücksichtigt werden, vgl.

Gleichung (3.39)). Die Absorptionsstärke für Absorption aus dem Aggregat-Grundzustand $|g\rangle$ aus Gl. (3.31) in den Eigenzustand $|\Upsilon_{kq}\rangle$ ist dann durch

$$\mathcal{A}(E_{kq}) = \frac{1}{N} \left| \vec{\mathcal{E}} \cdot \sum_{n=1}^N e^{ikn} \vec{\mu}_n^* \right|^2 \cdot \left| \sum_{\alpha_1=0}^{n_e-1} \langle \xi_1^0 | \chi_1^{\alpha_1} \rangle \langle k, \{\alpha_1, 0 \dots 0\}_1 | \Upsilon_{kq} \rangle \right|^2 \quad (3.48)$$

gegeben (vgl. Gleichung (3.37)). Der erste Faktor auf der rechten Seite ist das effektive elektronische Dipolmoment des Aggregates im Exziton-Zustand k und hängt von der Aggregat-Geometrie ab. Im einfachsten Fall, wenn alle Monomer-Dipole parallel sind, vereinfacht sich dieser Faktor zu $N \left| \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu}_1^* \right|^2 \delta_{k, 2\pi}$. In diesem Fall braucht man, um das Absorptionsspektrum zu berechnen, nur den Block mit $k = 2\pi$ der Hamilton-Operator-Matrix Gl. (3.46) zu diagonalisieren und das Stick-Spektrum ist durch

$$\mathcal{A}(E) = \sum_q \mathcal{A}(E_{2\pi,q}) \delta(E - E_{2\pi,q}) \quad (3.49)$$

gegeben (vgl. Gleichung (3.38)), mit

$$\mathcal{A}(E_{2\pi,q}) = N \left| \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu}_1^* \sum_{\alpha_1=0}^{n_e-1} \langle \xi_1^0 | \chi_1^{\alpha_1} \rangle \langle k, \{\alpha_1, 0 \dots 0\}_1 | \Upsilon_{2\pi,q} \rangle \right|^2. \quad (3.50)$$

Berechnungen des Aggregat-Spektrums mit Gleichung (3.50) unter Verwendung der Eigenzustände und Eigenenergien aus direkter Diagonalisierung (DD) des Aggregat-Hamilton-Operators (d. h. numerischem Lösen von Gleichung (3.47)) werden wir im Folgenden als DD-Rechnungen bezeichnen.

3.2.2 Das Monomer-Spektrum

Alles, was benötigt wird, um die durch Vibrationen bestimmte Form des Monomer-Spektrums zu spezifizieren und die Berechnung des Aggregat-Spektrums durchzuführen, sind die Franck-Condon-Faktoren des Monomers zwischen den Vibrationszuständen im angeregten elektronischen Zustand und im elektronischen Grundzustand (siehe Gleichung (2.16)) und die Energien der Vibrationszustände (zur Berechnung des Aggregat-Spektrums ist zusätzlich noch die Stärke C der Wechselwirkung zwischen den Monomeren erforderlich). Daher können die Berechnungen für beliebige Born-Oppenheimer-Potentialflächen in den beiden elektronischen Zuständen ausgeführt werden. Um jedoch mit einer Vielzahl anderer Arbeiten konform zu sein, die insbesondere den Formalismus der Zweiten Quantisierung nutzen, betrachten wir hier, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, harmonische Potentialflächen der gleichen Form in beiden elektronischen Zuständen, deren Minima entlang der Vibrationskoordinate Q um ΔQ gegeneinander verschoben sind. Hierbei ist Q die Vibrationskoordinate, die

zu einer einzelnen dominanten Vibrationsprogression im Monomer-Spektrum führt. Trotz seiner Einfachheit ergibt dieses Modell eine überraschend gute Übereinstimmung mit den Spektren einer Vielzahl organischer Moleküle. Es hat den Vorteil, dass die Franck-Condon-Faktoren analytisch berechnet werden können [87] und man das Monomer-Spektrum in einer einfachen analytischen Form erhält. Die Franck-Condon-Faktoren $f_0^\alpha = \langle \chi^\alpha | \xi^0 \rangle$ für die Übergänge aus dem Vibrationsgrundzustand $|\xi^0\rangle$ im elektronischen Grundzustand in die Vibrationszustände $|\chi^\alpha\rangle$ im angeregten elektronischen Zustand erfüllen dann

$$|f_0^\alpha|^2 = \frac{X^\alpha e^{-X}}{\alpha!}, \quad (3.51)$$

d. h. eine Poisson-Verteilung mit dem Huang-Rhys-Faktor $X = \omega(\Delta Q)^2/(2\hbar)$ aus Gleichung (2.19), und die Monomer-Absorption aus dem Vibrationsgrundzustand ist gegeben durch

$$\mathcal{M}(E) = \sum_{\alpha=0}^{n_e-1} |f_0^\alpha|^2 \delta(E - \alpha\hbar\omega), \quad (3.52)$$

wobei ω die harmonische Vibrationsfrequenz ist (hier haben wir die elektronische Übergangsenergie gleich Null gesetzt). Die Breite (Standardabweichung) des Monomer-Spektrums ist in diesem Fall einer Poisson-Verteilung durch

$$\Delta = \sqrt{X}\hbar\omega \quad (3.53)$$

gegeben. Beispiele für Monomer-Spektren zu verschiedenen Werten des Parameters Δ sind in Abbildung 3.8 gezeigt. Bekanntermaßen hat die Poisson-Verteilung für kleines X , d. h. kleines Δ , nur einen dominanten Peak (siehe Abb. 3.8(a)), wird jedoch mehr und mehr gaußförmig, wenn X größer wird und sich die Verteilung verbreitert.

3.2.3 CES-Näherung

Ausgehend von der Diskussion zu Beginn des Abschnittes 3.2 wird klar, dass die CES-Näherung äquivalent dazu ist, die Diagonalisierung in Abschnitt 3.2.1 in einer Basis durchzuführen, die im elektronischen Grundzustand nur den Vibrationsgrundzustand erfasst. Dann muss der Transfer von Anregung zu oder weg von einem Monomer über diesen Zustand gehen, wie man anhand der Entwicklung Gl. (3.29) der CES-Näherung sieht. Der Einfluss der CES-Näherung auf die Linienform der Absorption wird jedoch besser durch die Form Gl. (3.27) dargestellt. Der Imaginärteil der Monomer-Funktion $\langle g(E) \rangle$ ist proportional zu der Monomer-Absorptionsstärke Gl. (3.52). Sobald $\text{Im} \langle g \rangle \equiv g_I$ bestimmt ist, kann der Realteil aus der Kramers-Kronig-Dispersionsrelation berechnet werden. Dann kann die Aggregat-Absorptionsstärke aus $\text{Im} \langle G \rangle$ berechnet werden, wobei $\langle G \rangle$ durch den Ausdruck Gl. (3.27) gegeben ist.

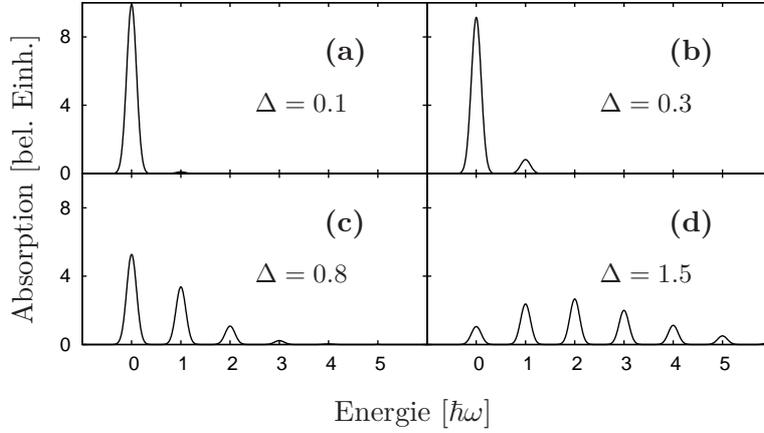


Abbildung 3.8: Monomer-Spektren verschiedener Breite (Standardabweichung) Δ gefaltet mit einer schmalen Gauß-Funktion (mit Standardabweichung $\sigma = 0.1$). Alle Energien sind in Einheiten von $\hbar\omega$ angegeben.

Für ein Monomer-Stick-Spektrum ist $\text{Re}\langle g \rangle \equiv g_R$ leicht zu berechnen und die Funktion $1/g_R(E)$ ist in Abbildung 3.9 gezeigt (siehe auch Ref. [21]). Diese Funktion divergiert an den diskreten Energie-Stellen, an denen das Monomer absorbiert (gegeben durch die Energie-Werte $\alpha\hbar\omega$). Außerhalb dieser Stellen ist die Funktion $\langle g \rangle$ gänzlich reell, so dass die Aggregat-Funktion $\langle G \rangle$ Pole (und damit Absorption) bei der Monomer-Monomer-Wechselwirkungsstärke $C = 1/g_R$ besitzt (für die Definition von C siehe Gleichung (3.45)). Diese Pole sind durch die Schnittpunkte horizontaler Linien (die verschiedene Wechselwirkungsstärken C repräsentieren) mit der Funktion $1/g_R(E)$ gegeben. Anhand von Abbildung 3.9 sieht man, dass die Stellen der Aggregat-Absorption empfindlich vom Vorzeichen und der Größe von C abhängen. Wie in Ref. [21] im Detail diskutiert wird, erklärt das die qualitative Unterschiedlichkeit von J- und H-Band-Spektren. Bei den Energien E_l , bei denen das Aggregat absorbiert (Pole), kann man die Absorptionsfunktion des Aggregates als

$$\mathcal{A}(E) = \sum_l \left(\frac{\partial g_R^{-1}}{\partial E} \right)_{E=E_l}^{-1} \delta(E - E_l) \quad (3.54)$$

berechnen [21]. Das zeigt, dass die Absorptionsstärke an einem bestimmten Pol umgekehrt proportional zu der Steigung von g_R^{-1} an diesem Punkt ist. Daher absorbieren nur die Pole nennenswert, an denen g_R^{-1} eine Steigung in der Größenordnung von Eins hat, und diese Punkte sind in Abbildung 3.9 mit Kreisen gekennzeichnet. Zu beachten ist außerdem, dass in der CES-Näherung die Zahl der Pole auf die Zahl

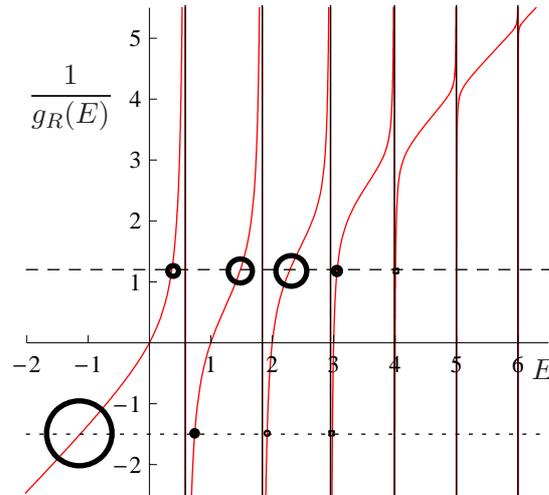


Abbildung 3.9: Monomer-Funktion $1/g_R$ als Funktion der Energie E , für Monomer-Spektrum der Breite $\Delta = 0.8$. Die Absorptionsstärke an jedem Pol ist durch die Größe des Kreises angezeigt und die gestrichelten horizontalen Linien liegen bei den Wechselwirkungsstärken $C = -1.5$ und $C = 1.2$.

n_e der Vibrationszustände, die im angeregten elektronischen Zustand berücksichtigt werden, begrenzt ist, unabhängig von der Zahl N der betrachteten Monomere.

3.2.4 Vergleich von CES-Spektren mit DD-Spektren

Sowohl die direkte Diagonalisierung (DD) als auch die CES-Rechnungen ergeben Stick-Spektren. Tatsächlich werden die CES-Resultate aus der DD-Rechnung durch Beschränkung auf den Vibrationsgrundzustand erhalten (d. h. $n_g = 1$), aber es wurde überprüft, dass die Ergebnisse mit den aus Gleichung (3.54) gewonnenen übereinstimmen. Um den Vergleich der CES- und DD-Ergebnisse zu vereinfachen, wurden die berechneten Stick-Spektren mit einer schmalen Gauß-Funktion mit Standardabweichung $\sigma = 0.1 \hbar\omega$ gefaltet. Wie man in Abbildung 3.8 sehen kann, ist diese Breite klein genug, um die einzelnen Peaks des Monomer-Absorptionsspektrums klar aufzulösen.

Die Dimension der Hamilton-Operator-Matrix Gl. (3.46) ist $n_e \cdot n_g^{N-1}$ und die Computer-Rechenzeit für die Diagonalisierung steigt daher insbesondere dann stark an, wenn n_g erhöht wird. Alle DD-Spektren wurden jedoch auf Konvergenz hin überprüft und die hier gezeigten Spektren haben mindestens eine Überlappung von 95 % mit den Spektren für um Eins erhöhtes n_g und/oder n_e . Für alle gezeigten Spektren haben wir $n_e = 9$ verwendet. In Abbildung 3.10 ist unser Konvergenz-Kriterium für ein typisches Beispiel illustriert.

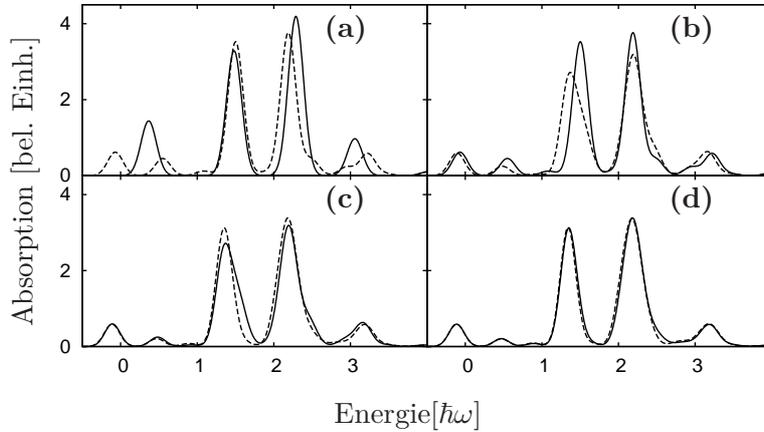


Abbildung 3.10: Veranschaulichung des Konvergenz-Kriteriums für die Aggregat-Absorptionsspektren. a) $n_g = 1$ (durchgezogene Linie) und $n_g = 2$ (gestrichelt). Die Überlappung ist 68%. b) $n_g = 2$ (durchgezogen) und $n_g = 3$ (gestrichelt). Die Überlappung ist 81%. c) $n_g = 3$ (durchgezogen) und $n_g = 4$ (gestrichelt). Die Überlappung ist 90%. d) $n_g = 4$ (durchgezogen) und $n_g = 5$ (gestrichelt). Die Überlappung ist 95%. Die verwendeten Parameter sind $N = 4$, $C = 1.2$, $\Delta = 0.8$ und $n_e = 9$.

Die Form des Aggregat-Spektrums wird von drei Parametern bestimmt, nämlich der Stärke C der Monomer-Monomer-Wechselwirkung, der Breite Δ des Monomer-Spektrums und der Größe N des Aggregates. In dem hier vollzogenen Vergleich werden repräsentative Punkte in diesem dreidimensionalen Parameterraum ausgewählt. Gewissermaßen können die Parameter C und Δ zu dem dimensionslosen Simpson-Peterson(SP)-Parameter

$$\text{SP} = \frac{C}{\Delta} \quad (3.55)$$

kombiniert werden, wobei für starke Wechselwirkung $|C|/\Delta > 1$ und für schwache Wechselwirkung $|C|/\Delta < 1$ gilt⁶. Obgleich das ein sehr grobes Maß ist, wird sich herausstellen, dass die CES-Näherung für $N \gg 2$ sowohl für schwache als auch für starke Wechselwirkung gut ist und nur im Bereich der intermediären positiven Wechselwirkung Probleme haben kann. Ebenso wurde gezeigt, dass die CES-Näherung nicht gut für Dimere ($N = 2$) ist, da die elektronische Anregung beim Dimer unendlich lange auf nur zwei Monomeren gefangen ist (siehe Ref. [169]). Diese Feststellung wird von den hier präsentierten Ergebnissen bekräftigt, außer im Fall schwacher Wechselwirkung zwischen den Monomeren.

⁶wir werden den Simpson-Peterson-Parameter SP auch in späteren Untersuchungen der Arbeit als Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Monomeren relativ zur Breite des Monomer-Spektrums verwenden (s. Abschnitte 3.3 und 4.5)

Bei der Betrachtung dieser Vergleiche sollten zwei Summenregeln, die sowohl von den DD- als auch den CES-Spektren erfüllt werden, bedacht werden [88,170]. Die eine ist, dass die gesamte Absorptionsstärke jedes Spektrums gleich der des Monomer-Spektrums ist (erste Summenregel SR1), und zweitens, dass die mittlere Energie des Spektrums (erstes Moment) um genau die Wechselwirkungsstärke C gegenüber der mittleren Energie des Monomer-Spektrums verschoben ist (zweite Summenregel SR2).

Da das CES-Resultat unabhängig von der Aggregatgröße N ist, ist es folgerichtig, die Vergleiche der DD-Spektren mit CES für feste Werte von C und Δ zu präsentieren und zu sehen, bei welchem N die CES-Näherung adäquat wird.

Obwohl wir Rechnungen für verschiedene Huang-Rhys-Faktoren X von $X = 0$ bis $X = 2$ durchgeführt haben, werden wir uns in diesem Abschnitt auf den Fall $X = 0.64$, d. h. $\Delta = 0.8\hbar\omega$ konzentrieren. Dieser Wert von X ist charakteristisch für Werte, die für die dominante Vibrationsprogression vieler organischer Farbstoffe gefundenen wurden. Man kann die hier betrachtete eine Vibrationsmode als Effektivmode auffassen, mit der wir wie bei der Untersuchung von PTCDA in Abschnitt 3.1 mehrere Vibrationsmoden zusammenfassen, die in einem bestimmten Frequenz-Intervall liegen. Der Wert $X = 0.64$ des Huang-Rhys-Faktors entspricht etwa dem Wert $X = 0.6$, den wir in Abschnitt 3.1 im Fall nur einer Hochenergie-Effektivmode für PTCDA verwendet haben (siehe Tabelle 3.1).

Starke negative Wechselwirkung

Der Fall starker negativer Wechselwirkung zwischen den Monomeren ist der klassische Fall der Entstehung eines J-Bandes. Charakteristische Spektren sind in Abbildung 3.11 für $SP \approx -6$ gezeigt. Die Werte von n_g , die in den einzelnen Bildern angegeben sind, sind die Werte, die für die Berechnung der DD-Spektren verwendet wurden. Die gezeigten Resultate sind für die Wechselwirkungsstärke $C = -5$ berechnet, jedoch haben wir überprüft, dass sich die Form der Spektren für $C < -5$ nicht ändert. Das Monomer-Spektrum für diesen Fall ist in Abbildung 3.8(c) gezeigt. Mit größer werdendem N tritt im Wesentlichen nur noch ein starker Peak auf der Niederenergie-Seite des Monomer-Bandes auf, dessen mittlere Energie um C gegenüber der mittleren Energie des Monomer-Spektrums verschoben ist. In Abbildung 3.11(d) ($N = 8$) sieht man, dass die CES-Näherung in guter Übereinstimmung mit dem DD-Ergebnis ist. Als Folge der Summenregeln bewirkt der kleine Peak nahe $E = -3.5$ im DD-Spektrum, dass das zugehörige J-Band relativ zum CES-J-Band-Peak etwas weniger intensiv und zu etwas kleineren Energien hin verschoben ist. In der Dispersionskurve in Abbildung 3.9 sieht man die Entstehung des J-Bandes durch das Abspalten eines einzelnen Pols bei negativer Energie vom Monomer-Band. Auf diesem Pol ist fast die gesamte Absorptionsstärke konzentriert. Für die anderen Pole ist die g_R^{-1} Kurve fast vertikal, was gemäß Gleichung (3.54) verschwindende Absorption ergibt.

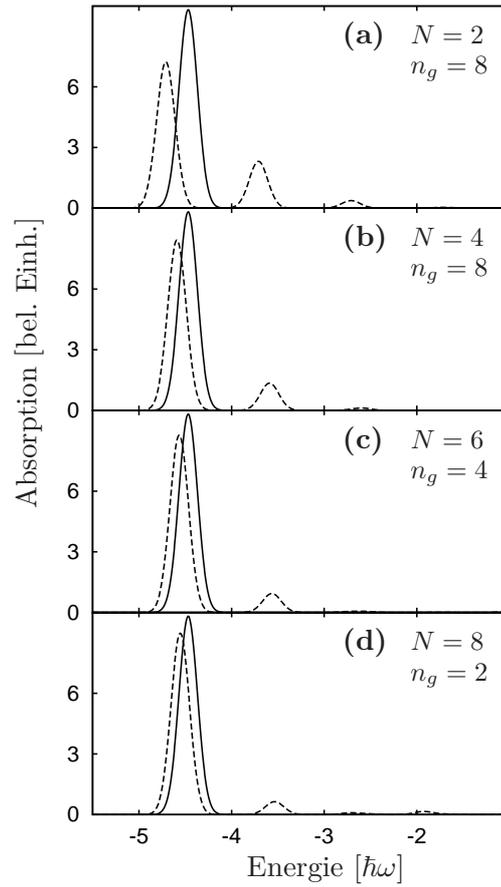


Abbildung 3.11: Starke negative Wechselwirkung. Durchgezogene Kurven CES-Spektren, gestrichelte Kurven DD-Spektren, für Wechselwirkungsstärke $C = -5$ und Monomer-Spektrum-Breite $\Delta = 0.8$. Die Anzahl N der Monomere und die Anzahl n_g der Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand sind in den einzelnen Bildern angegeben.

Intermediäre negative Wechselwirkung

Im Fall intermediärer negativer Wechselwirkung haben wir $C = -1.5$ gewählt, so dass $SP \approx -2$; alle übrigen Parameter sind so wie für Abbildung 3.11. Anhand von Abbildung 3.12 erkennt man, dass das CES-Spektrum nun kleine zusätzliche Peaks besitzt. Diese entstehen, wie Abbildung 3.9 zeigt, aufgrund von zusätzlichen Polen im Bereich der Monomer-Absorption, die etwas Absorptionsstärke erlangen. Dennoch ist das CES-Spektrum weiterhin von dem isolierten Pol des J-Band-Peaks dominiert. Obgleich sich die Peaks im Bereich der Monomer-Absorption im DD-Spektrum von denen im CES-Spektrum unterscheiden, nehmen diese Beiträge mit größer werdendem N ab, so dass für $N = 8$ wieder sehr gute Übereinstimmung zwischen CES- und DD-Spektrum vorliegt.

Schwache negative und schwache positive Wechselwirkung

Für schwache negative Wechselwirkung haben wir $C = -0.2$, $SP = -0.25$ (Abbildung 3.13) und für schwache positive Wechselwirkung $C = +0.3$, $SP \approx 0.38$ (Abbildung 3.14) gewählt und alle übrigen Parameter wie in Abbildung 3.11 beibehalten.

Im Fall schwacher Wechselwirkung ändern sich die DD-Spektren nicht mit N (für $\Delta = 0.8$) und somit sind in den Abbildungen 3.13 und 3.14 nur die Dimer-Spektren ($N = 2$) gezeigt. Hier ist die Übereinstimmung zwischen DD- und CES-Spektren sowohl in der Größe als auch der Position der Peaks exzellent. Das ist vielleicht bemerkenswert, wenn man sich erinnert, dass die DD-Spektren eine Faltung über bis zu etwa 10000 einzelne Eigenwerte darstellen, wohingegen das CES-Spektrum aus nur den vier für $C = -0.2$ bzw. für $C = +0.3$ hauptsächlich beitragenden Polen hervorgeht.

Um zusammenzufassen: Wir haben gezeigt, dass die CES-Resultate (d. h., es wird im elektronischen Grundzustand nur der Vibrationsgrundzustand berücksichtigt) für Aggregate der Länge $N \gtrsim 6$ gut mit den Resultaten der DD-Rechnungen, in denen im elektronischen Grundzustand mehrere Vibrationszustände berücksichtigt werden, übereinstimmen, und zwar für alle negativen Wechselwirkungsstärken und für schwache positive Wechselwirkung. Für schwache negative und positive Wechselwirkung ergibt die CES-Methode sogar für das Dimer gute Resultate.

Der Fall starker positiver Wechselwirkung wird hier nicht gezeigt, da für eine große Verschiebung hin zu höheren Energien die Absorption mit höheren elektronischen Bändern überlappen und somit unser Modell versagen würde.

Es bleibt der interessanteste Fall der intermediären positiven Wechselwirkung, in dem die Aggregat-Absorption im Bereich der Monomer-Absorption auftritt, was typisch ist für die Bildung eines breiten H-Bandes. Diesen Fall werden wir etwas detaillierter betrachten.

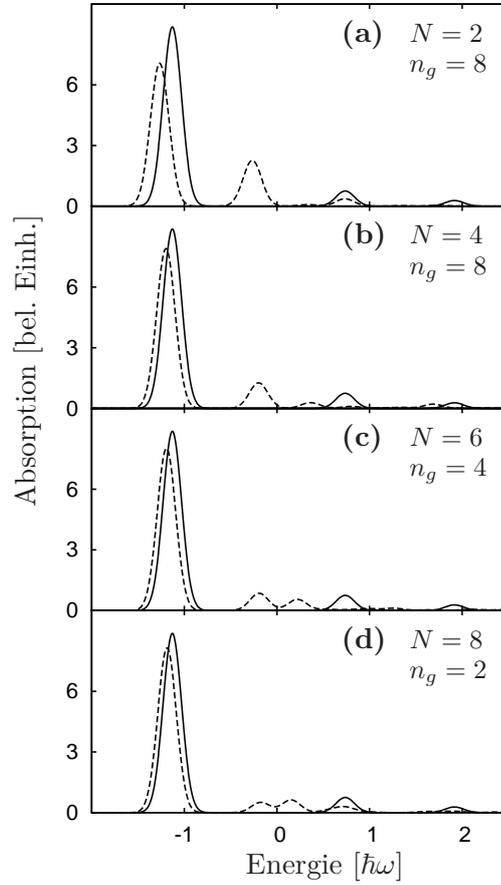


Abbildung 3.12: Intermediäre negative Wechselwirkung. Wie Abbildung 3.11, aber für $C = -1.5$.

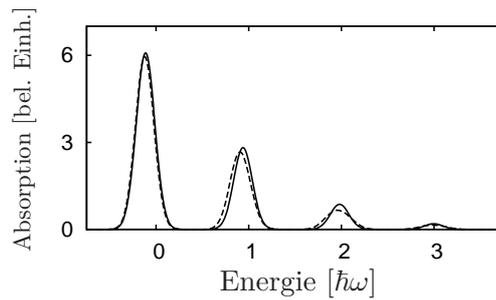


Abbildung 3.13: Schwache negative Wechselwirkung. Wie Abbildung 3.11(a), d. h. nur Dimer, aber für $C = -0.2$.

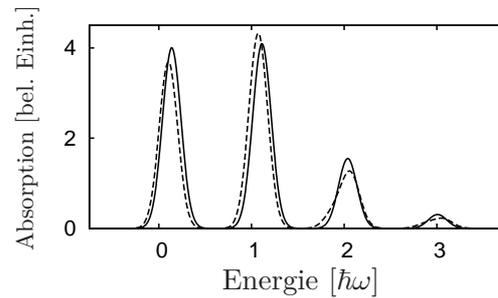


Abbildung 3.14: Schwache positive Wechselwirkung. Wie Abbildung 3.13, aber für $C = +0.3$.

Intermediäre positive Wechselwirkung

Anhand von Abbildung 3.9 sieht man, dass für intermediäre positive Wechselwirkung die Aggregat-Pole in der CES-Näherung im Bereich der Monomer-Absorption liegen und ihre Stärke und Position dort sehr empfindlich gegenüber Veränderung der Wechselwirkungsstärke C ist. Im Folgenden betrachten wir den Fall $C = 1.2$ (d. h. einen SP-Parameter von 1.5). In Abbildung 3.9 ist das CES-Resultat für diesen Fall dargestellt (Schnittpunkte mit oberer gestrichelter horizontaler Linie). In Abbildung 3.15 ist ein Vergleich zwischen CES- und DD-Spektren gezeigt. Man beobachtet in diesem Fall keine gute Übereinstimmung zwischen CES- und DD-Resultaten, außer dass die Haupt-Absorption für beide Methoden im selben spektralen Bereich liegt. Allerdings variieren in diesem Fall die DD-Spektren stark mit der Aggregatgröße N und es ist keine Konvergenz mit steigendem N zu sehen, im Gegensatz zu dem Fall negativer intermediärer Wechselwirkung in Abbildung 3.12.

Es sollte daran erinnert werden, dass die Kurven in Abbildung 3.15 in allen Fällen zunächst als Stick-Spektren berechnet und dann mit einer Gauß-Funktion gefaltet wurden, deren Breite willkürlich als $\sigma = 0.1$ gewählt wurde. Diese Breite ist jedoch wesentlich kleiner als die typische Breite von Lösungsmittel-Spektren bei Raumtemperatur. Deshalb sind in Abbildung 3.16 dieselben Daten wie in Abbildung 3.15 gezeigt, jedoch diesmal gefaltet mit einer Gauß-Funktion mit Breite $\sigma = 0.3$. Nun sieht man, dass die CES- und DD-Spektren für $N \geq 4$ viel besser, wenn auch nicht perfekt übereinstimmen. Das heißt, die CES-Methode arbeitet im H-Band-Fall intermediärer positiver Wechselwirkung nicht gut, auch wenn über einen breiten Energiebereich gemittelt wird. In Ref. [21] wurde jedoch gezeigt, dass die CES-Methode exzellente Übereinstimmung, sogar in einigen feinen Details, mit *gemessenen* H-Band-Spektren liefert. Wichtig ist aber, dass in Ref. [21] das *gemessene* Monomer-Spektrum und nicht ein berechnetes Poisson-Stick-Spektrum als Eingabe für die CES-Methode benutzt wurde. Wie wir nun zeigen werden, scheint das entscheidend zu sein, um Übereinstimmung mit gemessenen Aggregat-Spektren zu erhalten, und Vorgehensweisen,

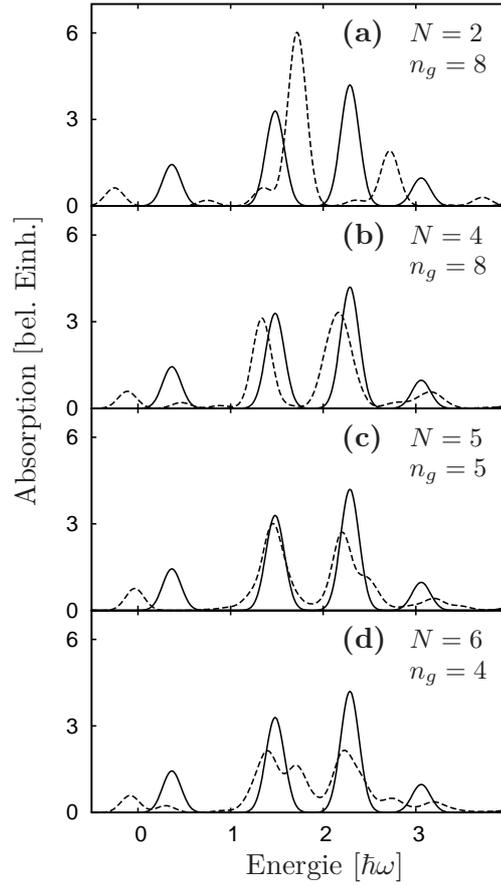


Abbildung 3.15: Intermediäre positive Wechselwirkung. Durchgezogene Kurven CES-Spektren, gestrichelte Kurven DD-Spektren, für $C = +1.2$ und $\Delta = 0.8$, gefaltet mit einer schmalen Gauß-Funktion der Standardabweichung $\sigma = 0.1$.

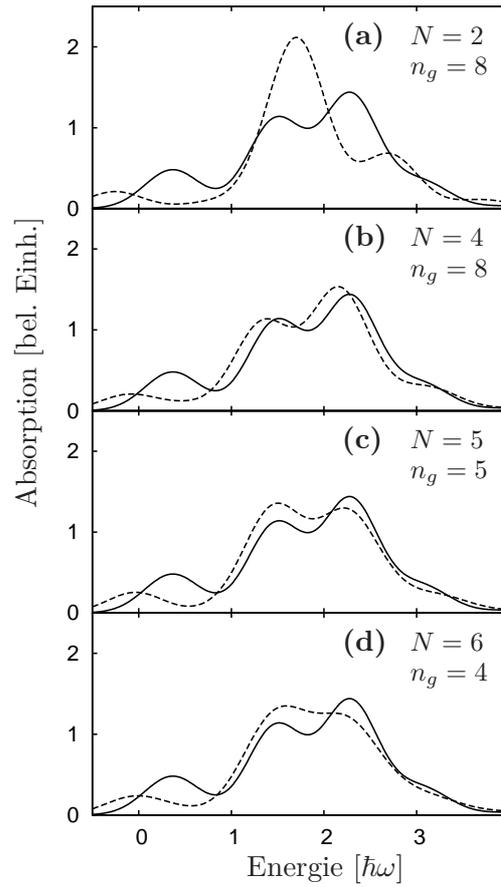


Abbildung 3.16: Wie Abbildung 3.15, aber gefaltet mit einem breiten Gauß mit $\sigma = 0.3$.

die auf Stick-Spektrum-Fits basieren, zeigen sich allgemein als weniger verlässlich. Um das zu veranschaulichen, wenden wir die folgende Strategie an, in der wir drei verschiedene Methoden zur Berechnung des Aggregat-Spektrums vergleichen.

(A) Das gemessene Monomer-Spektrum von Pinacyanol aus Ref. [104], das für die CES-Rechnungen in Ref. [21] benutzt wurde und in Abbildung 3.17(a) gezeigt ist (gepunktete Linie), wird mit einer Stick-Poisson-Verteilung gefittet, deren Peaks alle mit der gleichen Gauß-Funktion verbreitert sind. Dieses Fit-Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 3.17(a) gezeigt (durchgezogene Linie). Das Stick-Aggregat-Spektrum wird dann mit der DD-Methode berechnet, wobei der Huang-Rhys-Faktor X und die Vibrationsfrequenz ω des Fit-Stick-Spektrums des Monomers genommen werden. Anschließend wird jeder Peak mit der gleichen Gauß-Funktion gefaltet, die auch für das Monomer-Spektrum benutzt wurde. Der Wert der Wechselwirkungsstärke C wurde optimiert, um den besten Fit zu erhalten, und das gesamte berechnete Spektrum wurde um genau die Verschiebung $S = 480\text{cm}^{-1}$, die in Ref. [21] für die betrachtete Farbstoff-Konzentration benutzt wurde, verschoben. Das DD-Resultat für $N = 5$ und $n_g = 5$ ist in Abbildung 3.17(b) gezeigt (gestrichelt) und befindet sich in annehmbarer Übereinstimmung mit dem Experiment, bis auf eine starke Diskrepanz in dem Peak um 16500cm^{-1} .

(B) Das kontinuierliche Monomer-Fit-Spektrum aus Abbildung 3.17(a) wird als Eingabe in die CES-Berechnung des Aggregat-Spektrums verwendet, wieder mit optimiertem C und mit $S = 480\text{cm}^{-1}$. Nun, in Abbildung 3.17(c), liegt einigermassen gute Übereinstimmung in den Positionen und Höhen der Peaks vor, jedoch erscheinen die Peaks zu schmal. Das erwächst vermutlich aus der zu niedrigen Absorption im Monomer-Fit-Spektrum im Bereich um 19000cm^{-1} (siehe Abbildung 3.17(a)), die zu einer zu niedrigen Absorption im selben Bereich des Aggregat-Spektrums führt (wie schon erklärt, hängt die lokale Aggregat-Absorption von der Monomer-Absorption an der selben Stelle ab).

(C) Das *gemessene* Monomer-Spektrum aus Ref. [21] wird als Eingabe in die CES-Berechnung des Aggregat-Spektrums verwendet. Das Resultat ist in Abbildung 3.17(d) gezeigt, in der man exzellente Übereinstimmung mit dem gemessenen Aggregat-Spektrum sieht.

Schlussfolgerungen aus dem Vergleich der CES- und DD-Spektren

In ihrer ursprünglichen Form [88, 89] ist die CES-Näherung äquivalent zu der Annahme, dass jedes Monomer im elektronischen Grundzustand nur den Vibrationsgrundzustand besitzt. Somit ist im Aggregat im elektronischen Grundzustand auch nur dieser Zustand beteiligt, wenn elektronische Anregung zwischen den Monomeren transferiert wird. In diesem Abschnitt wurde die Gültigkeit dieser Näherung getestet, indem CES-Spektren mit Spektren, berechnet durch direkte Diagonalisierung (DD) des vibronischen Aggregat-Hamilton-Operators mit einer für Konvergenz aus-

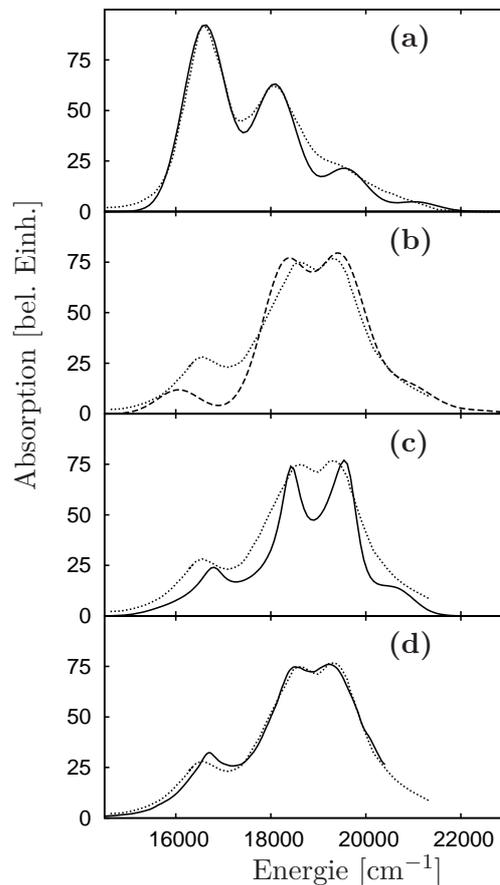


Abbildung 3.17: Gepunktet: Gemessenes Pinacyanol-Monomer- (Bild (a)) und Aggregat-Spektrum (Bilder (b)-(d)) aus Ref. [104]. (a) Durchgezogene Linie: Poisson-Fit gefaltet mit Gauß-Funktion der Breite $\sigma = 450 \text{ cm}^{-1}$. (b) Gestrichelt: DD-Rechnung, gefaltet mit der Gauß-Funktion aus Bild (a). In der Rechnung wurden $N = 5$ und $n_g = 5$ verwendet. (c) Durchgezogene Linie: Direkt von Fit-Spektrum aus Bild (a) erhaltenes CES-Spektrum. (d) Durchgezogene Linie: Direkt von gemessenem Monomer-Spektrum aus Bild (a) erhaltenes CES-Spektrum.

reichenden Zahl von Vibrationszuständen im elektronischen Grundzustand, verglichen wurden. Für negative Werte der Monomer-Monomer-Wechselwirkungsenergie, die zu einer Verschiebung der Aggregat-Absorption zu kleineren Energien führen, wurde immer gute Übereinstimmung der CES- mit den DD-Spektren gefunden, solange die Größe N des Aggregates 4 oder 5 Monomere übersteigt. Dieser Erfolg basiert vermutlich auf der Tatsache, dass für negative Wechselwirkung, sogar intermediäre Werte, ein einzelner dominanter J-Band-Peak vom Monomer-Bereich abspaltet und den größten Teil der gesamten Absorptionsstärke trägt. Wie Abbildung 3.9 zeigt, wird dieser Mechanismus der J-Band-Bildung gut durch die CES-Näherung beschrieben.

Im Bereich schwacher Wechselwirkung, sowohl negativer als auch positiver, stimmt das CES-Resultat exzellent mit dem DD-Resultat überein, da hier kein starkes Mischen von Monomer-Vibrationsübergängen stattfindet. Tatsächlich stimmen CES- und DD-Resultate für schwache Wechselwirkung sogar für das Dimer ($N = 2$) überein. Der Erfolg der CES-Näherung bei schwacher Wechselwirkung kann wie folgt verstanden werden. Für schwache Wechselwirkung kann die Born-Reihe der exakten Gleichung (3.25) nach der niedrigsten Ordnung in der Wechselwirkung \hat{V} abgebrochen werden, d. h.

$$\langle G \rangle = \langle g \rangle + \langle g \hat{V} g \rangle + \dots \quad (3.56)$$

Dann kann man zeigen, dass der zweite Term auf der rechten Seite ohne weitere Näherung als

$$\langle g \hat{V} g \rangle = \langle g \rangle \hat{V} \langle g \rangle \quad (3.57)$$

geschrieben werden kann. Somit ist die exakte Gleichung (3.56) für die niedrigste Ordnung in \hat{V} identisch mit dem CES-Resultat Gl. (3.28).

Nur für intermediäre positive Wechselwirkung, wenn die H-Band-Absorption des Aggregates im Bereich starker Monomer-Absorption liegt, stimmen CES- und DD-Resultate nicht überein, oder nur qualitativ bei niedriger Energie-Auflösung. Das wirft die Frage auf, warum die CES-Methode zuvor [21] sehr gute Übereinstimmung mit gemessenen H-Band-Spektren ergab. Die Antwort, so wurde in diesem Abschnitt gezeigt, ist, dass das Fitten des gemessenen Monomer-Spektrums mit einem Stick-Spektrum für nur eine Vibrationsmode, das mit einer Gauß-Funktion gefaltet wird, und das anschließende Berechnen des Aggregat-Spektrums mittels dieses Monomer-Fit-Spektrums keine gute Strategie ist. Eine gute Reproduktion des H-Band-Spektrums des Aggregates erhält man hingegen mit der CES-Methode, wenn das *gemessene* Monomer-Spektrum als Eingabe verwendet wird. Vermutlich liegt das daran, dass das Modell, das wir in diesem Abschnitt für die DD-Methode benutzt haben, nur eine Vibrationsmode pro Monomer mit diskreten Eigenwerten berücksichtigt und keine Umgebungseinflüsse wie Dissipation enthält. Wenn kontinuierliche gemessene Monomer-Spektren als Eingabe verwendet werden, werden solche Umgebungseinflüsse hingegen *implizit* berücksichtigt und die einzige Annahme der CES-Methode in

ihrer verallgemeinerten Form [25] ist, dass sich diese Umgebungseinflüsse in derselben Weise auf Monomer- und Aggregat-Spektrum auswirken.

3.3 Energietransfer exakt und in der CES-Näherung

Wie in Abschnitt 3.2 bereits dargelegt, wurde die CES-Methode ausgiebig im Energie-Raum angewendet, hauptsächlich um Aggregat-Absorptionsspektren zu berechnen [21,25,68–70,89]. Außerdem konnte die Theorie, die einen Zugang energieabhängiger Green-Funktionen nutzt, auch verwendet werden, um die Propagationsreichweite von Exzitonen gegebener Energie abzuschätzen, die mit einer kontinuierlichen Verteilung von Vibrationsmoden wechselwirken [68, 89]. Die Resultate zeigten eine klare Verkürzung der Exziton-Reichweite, die von der Stärke der vibronischen Kopplung im Vergleich zur elektronischen Monomer-Monomer-Wechselwirkung abhängt.

Wie gut dieser Transfer eines Exzitons von Monomer zu Monomer mit der CES-Näherung beschrieben werden kann, werden wir in diesem Abschnitt untersuchen. Dazu betrachten wir dasselbe Modell eines Exzitons auf einem eindimensionalen Aggregat aus N Monomeren, das an eine einzelne harmonische Vibrationsmode der Monomere koppelt, wie in Abschnitt 3.2. Nun lösen wir jedoch nicht wie in Abschnitt 3.2 die stationäre Schrödinger-Gleichung, sondern die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (3.14) durch numerische Propagation des Aggregat-Zustandes $|\Psi(t)\rangle$ in der Zeit (mit dem Ein-Exziton-Hamilton-Operator H^e des Aggregates aus Gleichung (2.39)) und berechnen die Wahrscheinlichkeit $P_{n1}(t)$, dass sich die elektronische Anregung, anfänglich auf Monomer 1 lokalisiert, zur Zeit t auf Monomer n befindet. Wir entwickeln die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (3.14) in der Basis der Zustände $|\pi_n\rangle|\{\alpha\}_n\rangle$ aus Gleichung (2.40) und erhalten so mit den Matrixelementen $\langle\{\alpha\}_n|\langle\pi_n|H^e|\pi_m\rangle|\{\beta\}_m\rangle$ des Ein-Exziton-Hamilton-Operators aus Gleichung (2.41) ein System

$$\begin{aligned}
 i\hbar\partial_t \langle\{\alpha\}_n|\langle\pi_n|\Psi(t)\rangle &= \epsilon^{\{\alpha\}_n} \langle\{\alpha\}_n|\langle\pi_n|\Psi(t)\rangle \\
 &+ \sum_{m=1}^N \sum_{\beta_m, \beta_n} V_{nm} f_{\beta_n n}^{\alpha_n} (f_{\alpha_m m}^{\beta_m})^* \langle\{\alpha_1, \dots, \beta_n, \dots, \beta_m, \dots, \alpha_N\}_m|\langle\pi_m|\Psi(t)\rangle
 \end{aligned}
 \tag{3.58}$$

von Differentialgleichungen, das wir numerisch mit einem Runge-Kutta-Algorithmus vierter Ordnung lösen. Hier ist $\epsilon^{\{\alpha\}_n}$ die in Gleichung (2.42) definierte Summe der Monomer-Energien, $f_{\beta_n n}^{\alpha_n}$ sind die Franck-Condon-Faktoren aus Gleichung (2.16) und V_{nm} ist die elektronische Wechselwirkung zwischen Monomer n und Monomer m (s. Abschnitt 2.2.1, mit $V_{nn} \equiv 0$). In der Liste $\{\alpha_1, \dots, \beta_n, \dots, \beta_m, \dots, \alpha_N\}_m$ der Vibrationsquantenzahlen in Gleichung (3.58) steht β_n an der n -ten und β_m an der m -ten Stelle und die übrigen Einträge sind die gleichen wie die in der Liste $\{\alpha\}_n$ an

den entsprechenden Stellen.

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, entspricht die CES-Näherung der Beruckichtigung von nur einem Vibrationszustand im elektronischen Grundzustand der Monomere. Wir werden also im Folgenden den Energietransfer, d. h. die zeitabhängige Anregungswahrscheinlichkeit $P_{n1}(t)$ für die verschiedenen Monomere, unter Einbeziehung von nur dem Vibrationsgrundzustand im elektronischen Grundzustand der Monomere berechnen, was das CES-Resultat liefert. Dieses CES-Resultat werden wir dann mit dem (im numerischen Rahmen) exakten Energietransfer, bei dessen Berechnung wir in beiden elektronischen Zuständen der Monomere eine für Konvergenz von $P_{n1}(t)$ ausreichende Zahl von Vibrationszuständen beruckichtigen, vergleichen.

Um den Energietransfer berechnen zu können, müssen wir den Anfangszustand $|\Psi(t=0)\rangle$ des Aggregates spezifizieren. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass zur Startzeit $t=0$ nur ein einziges beliebiges Monomer, das wir Monomer 1 nennen, elektronisch angeregt ist. Da elektronische Anregung auf der Zeitskala der Vibrationen als instantan angesehen werden kann, nehmen wir als anfänglichen Vibrationszustand des Aggregates den Vibrationsgrundzustand $|g_{\text{vib}}\rangle$ aus Gleichung (3.32), der ein Produkt der Vibrationsgrundzustande $|\xi_n^0\rangle$ der einzelnen Monomere ist. Der Anfangszustand ist also gegeben durch

$$|\Psi(t=0)\rangle = |\pi_1\rangle |g_{\text{vib}}\rangle. \quad (3.59)$$

Diesen Anfangszustand propagieren wir numerisch mit der Schrödinger-Gleichung Gl. (3.58) und berechnen die Wahrscheinlichkeit $P_{n1}(t)$, dass Monomer n zur Zeit t elektronisch angeregt ist, durch die Summation

$$P_{n1}(t) = \sum_{\{\alpha\}_n} |\langle \{\alpha\}_n | \langle \pi_n | \Psi(t) \rangle|^2 \quad (3.60)$$

über alle möglichen vibronischen Aggregatzustände, in denen Monomer n elektronisch angeregt ist.

Wie in Abschnitt 3.2 betrachten wir im Folgenden nur Nächster-Nachbar-Wechselwirkung $V = V_{n,n+1}$ zwischen den Monomeren (unabhängig von n) und verwenden wieder die in Gleichung (3.45) definierte Wechselwirkungsstärke $C = 2V$ (für $N > 2$). Die Dynamik des Energietransfers hängt essenziell von dem dimensionslosen Simpson-Peterson-Parameter $\text{SP} = C/\Delta = 2V/\Delta$ aus Gleichung (3.55) ab, also dem Verhältnis der Stärke C der elektronischen Monomer-Monomer-Wechselwirkung, die den Energietransfer treibt, zu der Breite $\Delta = \sqrt{X}\hbar\omega$ des Monomer-Absorptionsspektrums (s. Gleichung (3.53)). Hier ist X der Huang-Rhys-Faktor aus Gleichung (2.19), der ein Maß für die Stärke der Kopplung des Exzitons an die Vibrationen ist, und $\hbar\omega$ ist das Energie-Quantum der harmonischen Vibrationsmode, das wir im Folgenden als Einheit für die Wechselwirkungsenergie V verwenden.

Um den numerischen Rechenaufwand bei der exakten Berechnung von $P_{n1}(t)$, also unter Einbeziehung mehrerer Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand der Monomere, gering zu halten, betrachten wir hier nur ein kurzes Aggregat, einen Ring aus $N = 5$ Monomeren. Die Berechnung von $P_{n1}(t)$ mit der CES-Näherung, d. h. mit Berücksichtigung von nur einem Vibrationszustand im elektronischen Grundzustand, ist hingegen mit geringem numerischen Aufwand auch für lange Aggregate (z. B. $N \sim 100$) möglich, was wir später in Abschnitt 4.5 für andere Untersuchungen noch ausnutzen werden. Bei einem ringförmigen Aggregat kommt es zur Interferenz der beiden Anregungswellenpakete, die sich anfänglich in entgegengesetzte Richtungen entlang des Rings voneinander wegbewegen und später wieder aufeinander treffen. Ähnlich findet auch bei einem nicht geschlossenen Aggregat, z. B. einer linearen Kette von Monomeren, Interferenz statt, nachdem ein Teil der Anregungswelle an einem Ende reflektiert wurde, zurückläuft und auf die entgegenkommenden Wellen trifft. Aus je weniger Monomeren das Aggregat besteht, desto kürzer ist die Zeit, die die Wellenpakete benötigen, um das Aggregat zu umlaufen bzw. zu einem Ende zu gelangen, und somit die Zeit, bis es zu signifikanten Interferenzen kommt. Da wir hier ein Aggregat aus nur fünf Monomeren betrachten, werden wir uns, um starke Interferenzen so gut es geht zu vermeiden, auf das Kurzzeit-Verhalten von $P_{n1}(t)$ konzentrieren. Die Dimension der hier verwendeten $|\pi_n\rangle |\{\alpha\}_n\rangle$ -Basis und damit die Zahl der Gleichungen im Differentialgleichungssystem Gl. (3.58) ist durch $\dim = N \cdot n_e \cdot n_g^{N-1}$ gegeben (siehe Gleichung (3.39)), mit der Zahl n_e der im angeregten elektronischen Zustand der Monomere berücksichtigten Vibrationszustände und der Zahl n_g der Vibrationszustände, die im elektronischen Grundzustand berücksichtigt werden. Daran sehen wir, dass insbesondere n_g stark limitiert ist (für $N > 2$), wenn das Problem numerisch bewältigt werden soll. Dennoch konnten wir die numerischen Rechnungen für das hier betrachtete 5-mer mit $n_g = 4$ und $n_e = 9$ durchführen. Die Zahlen n_g und n_e der Vibrationszustände, die für konvergierte Kurven $P_{n1}(t)$ nötig sind, hängen natürlich stark von dem Wert des Huang-Rhys-Faktors X ab; hier verwenden wir $X \leq 1$. Durch Test-Rechnungen fanden wir, dass für $n_g = 4$ und $n_e = 9$ die zeitabhängige Anregungswahrscheinlichkeit $P_{n1}(t)$ innerhalb der hier betrachteten Zeiten gut konvergiert ist, selbst im Bereich intermediärer Monomer-Monomer-Wechselwirkung V . Wie bereits erwähnt, berechnen wir die CES-Resultate auf die gleiche Weise wie den exakten Energietransfer (also ebenfalls mit $n_e = 9$), jedoch mit $n_g = 1$ (sie sind bezüglich n_e gut konvergiert). Typische Resultate für $P_{n1}(t)$ sind in den Abbildungen 3.18 bis 3.20 zu sehen. In Abbildung 3.18 ist $P_{n1}(t)$ für extrem starke Wechselwirkung $2V = 10 \hbar\omega$ zwischen den Monomeren gezeigt. In jedem Graphen befinden sich drei Kurven für die drei verschiedenen vibronischen Kopplungen (Huang-Rhys-Faktoren) $X = 0, 0.3$ und 1.0 , die jedoch in Abbildung 3.18 für diese starke Wechselwirkung V nahezu ununterscheidbar sind. Zu beachten ist hier, dass $X = 0$ bei elektronischer Anregung der Monomere nur den 0-0-Übergang, d. h. den Übergang vom Vibrationsgrundzustand im elektronischen Grundzustand

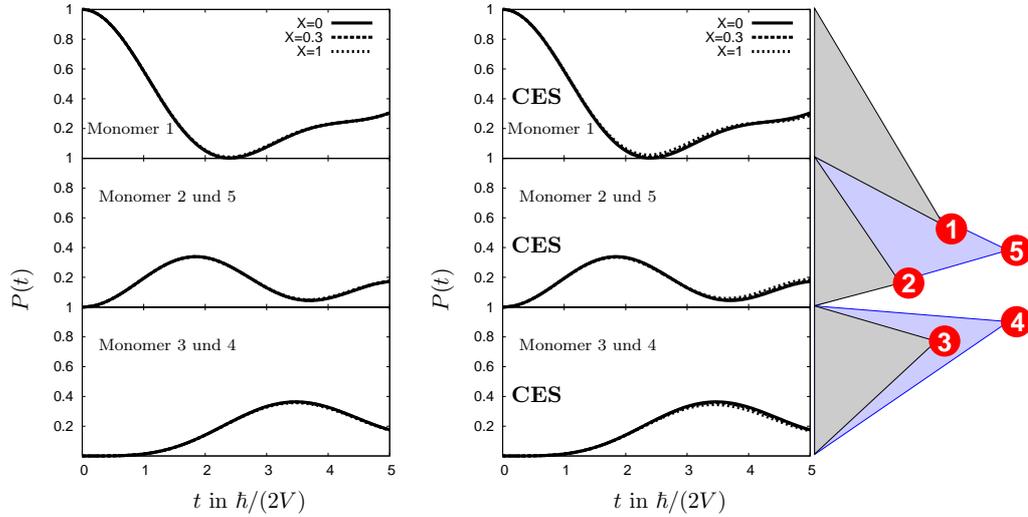


Abbildung 3.18: Anregungswahrscheinlichkeit $P_{n1}(t)$ für das jeweilige Monomer n über der Zeit t bei einem ringförmigen Aggregat aus $N = 5$ Monomeren. Links: Für $n_g = 4$ Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand. Rechts: CES-Resultat ($n_g = 1$). Für Monomer-Monomer-Wechselwirkungsenergie $2V = 10 \hbar\omega$ und mit $n_e = 9$ Vibrationszuständen im angeregten elektronischen Zustand. Die Werte für den Huang-Rhys-Faktor X sind in den Bildern angegeben.

in den niedrigsten Vibrationszustand im angeregten elektronischen Zustand, zulässt und sich somit die gleiche Kurve $P_{n1}(t)$ ergibt wie in einem rein elektronischen Modell (ohne Vibrationen) für das Aggregat. In Abbildung 3.18 sieht man, dass mit fortschreitender Zeit eine wellenpaketartige Bewegung der elektronischen Anregung entlang des Aggregates stattfindet (die Anordnung der Monomere im 5-mer-Ring ist schematisch am rechten Rand von Abbildung 3.18 dargestellt). Nach der Zeit $t = \hbar/(2V)$ hat sich die Anregungswahrscheinlichkeit von Monomer 1 etwa halbiert, fällt dann ca. bei $t = 2.4 \hbar/(2V)$ auf Null und steigt anschließend wieder an. Dieser oszillierende Verlauf der Anregungswahrscheinlichkeit $P_{n1}(t)$ ist typisch für den Fall starker Monomer-Monomer-Wechselwirkung bzw. für ein rein elektronisches Aggregat-Modell. Auf der rechten Seite von Abbildung 3.18 sind die CES-Resultate für $n_g = 1$ gezeigt und man sieht, dass sich diese in diesem Fall starker Wechselwirkung in nahezu perfekter Übereinstimmung mit dem exakten Verlauf des Energietransfers auf der linken Seite befinden.

Bei intermediärer Wechselwirkung zwischen den Monomeren treten vibronische Effekte am stärksten zu Tage und Abbildung 3.19 zeigt $P_{n1}(t)$ für solch einen Fall, nämlich für $2V = 1 \hbar\omega$, wobei alle übrigen Parameter aus Abbildung 3.18 beibehalten wurden. Da die Kurven für $X = 0$ den Energietransfer in einem rein elektronischen Modell beschreiben und die Zeit-Achse die Einheit $\hbar/(2V)$ hat, die Zeit also mit der

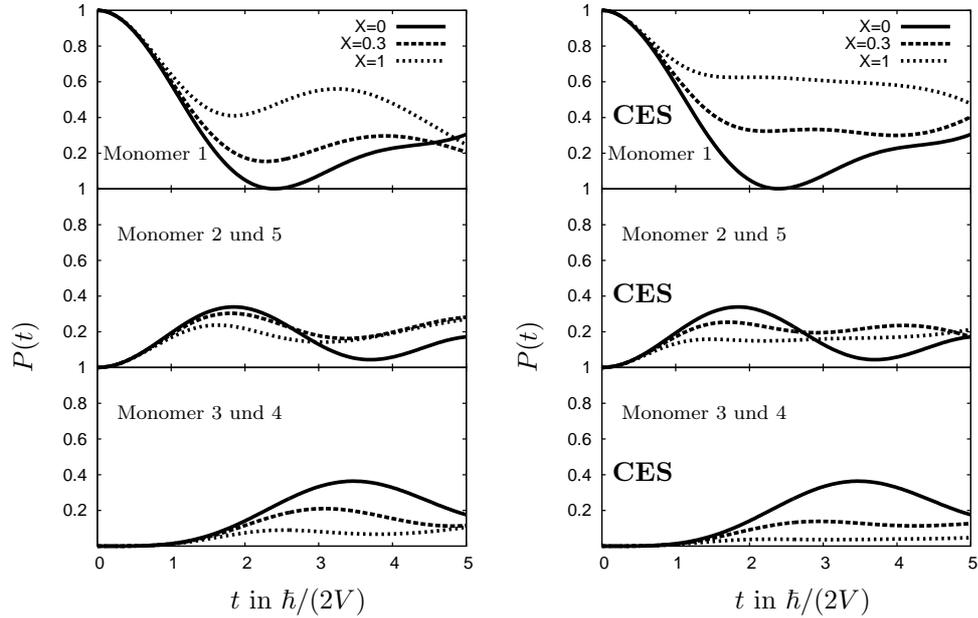


Abbildung 3.19: Wie Abbildung 3.18, aber für $2V = 1 \hbar\omega$.

elektronischen Monomer-Monomer-Wechselwirkung V skaliert ist, sind diese Kurven identisch zu den $X = 0$ Kurven in Abbildung 3.18. Wenn X jedoch erhöht wird, kommt es in Abbildung 3.19 zu einer signifikanten Abschwächung des Energietransfers, so dass für $X = 1$ etwa 50% der Anregungswahrscheinlichkeit auf Monomer 1 verbleiben und nur ca. 10% Monomer 3 und 4 erreichen. Obgleich in der Berechnung der Kurven auf der linken Seite von Abbildung 3.19 $n_g = 4$ Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand berücksichtigt wurden, werden sie von den CES-Kurven für $n_g = 1$ auf der rechten Seite einigermaßen gut qualitativ reproduziert. Auch beim CES-Energietransfer (rechts) sieht man insgesamt eine Abschwächung des Transfers mit ansteigendem X , d. h. mit zunehmender Kopplung der elektronischen Anregung an die Vibrationen.

Der Fall schwacher Wechselwirkung zwischen den Monomeren ist in Abbildung 3.20 für $2V = 0.1 \hbar\omega$ gezeigt. Hier sieht man klar eine Verlangsamung des Energietransfers, die mit einer Verminderung der effektiven Wechselwirkung zwischen den Monomeren durch die Kopplung an die Vibrationen (für größer werdendes X) einhergeht. In Abbildung 3.20 erreicht die Anregungswahrscheinlichkeit $P_{n1}(t)$ von Monomer 3 und 4 für $X = 1$ innerhalb der betrachteten Zeitspanne ein Maximum von nur etwa 10%, wohingegen im Fall starker Wechselwirkung in Abbildung 3.18 dieses Maximum bei knapp 40% liegt. Die CES-Resultate in Abbildung 3.20 befinden sich wieder in exzellenter Übereinstimmung mit den exakten Kurven. Eine ähnlich gute

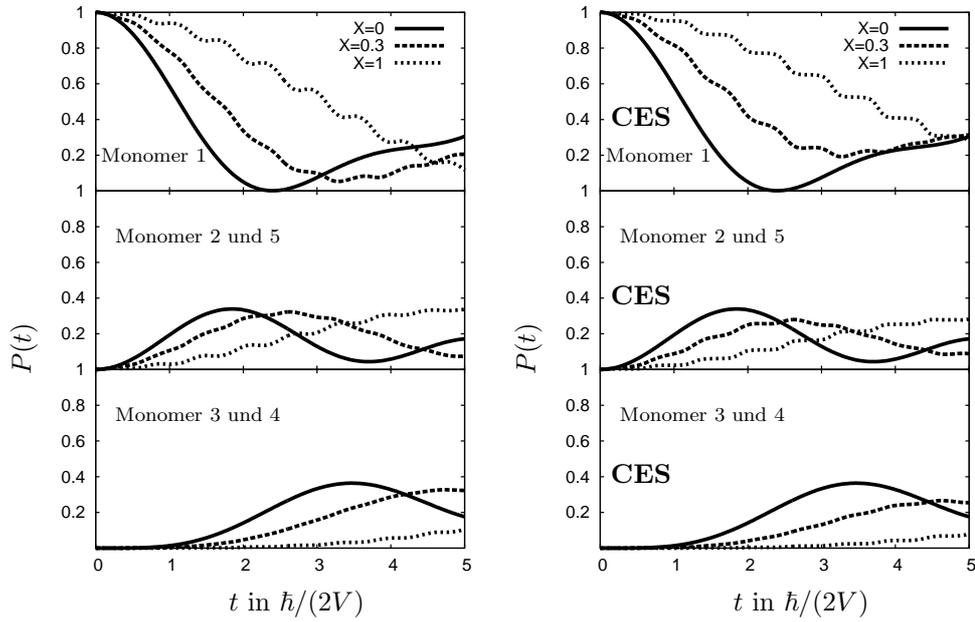


Abbildung 3.20: Wie Abbildung 3.18, aber für $2V = 0.1 \hbar\omega$, d. h. schwache Monomer-Monomer-Wechselwirkung.

Übereinstimmung im Fall schwacher Monomer-Monomer-Wechselwirkung zwischen den Ergebnissen von CES-Näherung und exakter Rechnung wurde auch schon in Abschnitt 3.2 beim Vergleich der Absorptionsspektren aus direkter Diagonalisierung des Hamilton-Operators gefunden.

4 Kontinuum von Vibrationen – Zugang offener Quantensysteme

Bei der Helium-Nanotröpfchen-Isolation-Spektroskopie (HENDI), die in Abschnitt 3.1 betrachtet wurde, befinden sich die Monomere und Aggregate in Tröpfchen aus flüssigem Helium, mit dem sie nur schwach wechselwirken. In dem HENDI-Spektrum der PTCDA-Monomere (Abb. 3.1b) sind die einzelnen diskreten schmalen Vibrationslinien des Monomers klar aufgelöst.

In vielen anderen Experimenten hingegen befinden sich die Monomere in einer Umgebung, mit der sie stark wechselwirken, z. B. einem Lösungsmittel oder einer Festkörpermatrix. Dann koppelt die elektronische Anregung nicht nur an die internen Vibrationen der Monomere, sondern auch an die Umgebung, was zu einem breiten asymmetrischen Monomer-Absorptionsspektrum führt, das oft auch eine Vibrationsprogression zeigt [21, 99] (siehe auch Abb. 3.1a).

Eine häufig angewendete Näherung ist die Betrachtung nur einer effektiven Vibrationsmode, die dieser Progression entspricht [99, 171], und die Berücksichtigung der Verbreiterung durch Faltung mit einer Linienform-Funktion, üblicherweise einer Gauß-Funktion. Es wurde gezeigt, dass mit dieser Methode schon wichtige Merkmale experimenteller Spektren reproduziert werden können [21, 99, 155, 156, 172, 173]. Obgleich die resultierenden Spektren viele Charakteristika der Aggregate aufdecken, können wichtige Aspekte wie die detaillierten Formen des J-Bandes [70] und des H-Bandes [21] durch die Betrachtung nur einer Vibrationsmode nicht adäquat beschrieben werden. Auf der anderen Seite verkompliziert die exakte Einbeziehung nur einer Vibrationsmode die Behandlung molekularer Aggregate schon soweit, dass dieser Zugang auf kleine Aggregate beschränkt ist.

Wenn die Wechselwirkung der Monomere mit der Umgebung vernachlässigbar ist, wie z. B. bei der HENDI-Spektroskopie in Abschnitt 3.1, ist die Einbeziehung von diskreten Vibrationsmoden sehr wichtig. Für typische Spektren von Aggregaten in Lösungsmitteln oder in einer Festkörpermatrix, bei denen eine starke Kopplung zwischen den Monomeren und der Umgebung vorliegt, scheint es jedoch besser zu sein, ein Kontinuum von Vibrationen, an das die elektronische Anregung koppelt, zu verwenden, um der großen Zahl von Umgebungsfreiheitsgraden Rechnung zu tragen.

Diese Wechselwirkung zwischen der elektronischen Anregung und den Vibrationen wird in einfacher Weise mit der sogenannten Spektraldichte charakterisiert. Sie beschreibt die frequenzabhängige Kopplung zwischen dem System (den elektronischen

Freiheitsgraden) und einem Kontinuum von harmonischen Oszillatoren. Im Markov-Fall wird die Spektraldichte in den relevanten Frequenzbereichen als flach angenommen. Diese Annahme ergibt für die hier betrachteten Monomere offensichtlich keinen Sinn: Wegen der starken Wechselwirkung mit einigen internen Vibrationsmoden wird die Spektraldichte in hohem Maße strukturiert sein (d. h. frequenzabhängig), was zu erkennen gibt, dass eine nicht-markovsche Beschreibung erforderlich ist.

In diesem Kapitel verwenden wir, um dieses komplizierte Problem zu behandeln, eine Methode, die auf der Beschreibung offener Quantensysteme mit der nicht-markovschen Quanten-Zustands-Diffusion (NMQSD, non-Markovian quantum state diffusion) [61] basiert. Hierbei wird der System-Teil des Hamilton-Operators so gewählt, dass er nur die elektronischen Freiheitsgrade enthält. Diese wechselwirken mit einer nicht-markovschen Umgebung (Bad), die alle Vibrationen umfasst (sowohl interne Moden der Monomere als auch externe Moden). Dann kann man eine stochastische Bewegungsgleichung für Zustände in dem kleinen Raum des System-Teils ableiten. Das Lösen der exakten Bewegungsgleichung stellt sich jedoch als sehr schwierig heraus, da eine Funktionalableitung bezüglich Funktionen, die die Badfreiheitsgrade enthalten, auftritt. Um diese Schwierigkeiten zu bewältigen, wird in einer Näherung nur die nullte Ordnung einer Funktionalentwicklung des problematischen Terms berücksichtigt [63, 95]; wir werden diese Näherung als ZOFÉ-Näherung (zeroth order functional expansion) bezeichnen. Für mehrere (einfache) Probleme wurde gezeigt, dass dieses Vorgehen das exakte Ergebnis liefert [174, 175]. Bei komplexeren Problemen wie den molekularen Aggregaten, die in dieser Arbeit untersucht werden, ist jedoch der Gültigkeitsbereich der Näherung nicht klar. Es sollte betont werden, dass der NMQSD-Zugang in Kombination mit der ZOFÉ-Näherung eine sehr effiziente Berechnungsmethode bietet: Die Gleichungen, die man lösen muss, um das Absorptionsspektrum des Aggregates und den Energietransfer zwischen den Monomeren zu berechnen, befinden sich nur in dem kleinen Hilbert-Raum der elektronischen Freiheitsgrade.

In Abschnitt 4.1 untersuchen wir mit der NMQSD-ZOFÉ-Methode Absorptionseigenschaften molekularer Aggregate, z. B. die J- und H-Band-Absorption in Abhängigkeit der Anzahl der Monomere im Aggregat und der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Monomeren. Auch der Energietransfer entlang eines Aggregates wird mit dieser Methode betrachtet, mit der es möglich ist, den Übergang von kohärentem zu inkohärentem Transfer zu beschreiben.

Ein Ziel in diesem Kapitel ist, die Gültigkeit der ZOFÉ-Näherung zu untersuchen. Dazu vergleichen wir mit einem Zugang, in dem sogenannte Pseudomodern [80–82] zum System-Teil mit den elektronischen Freiheitsgraden hinzugefügt werden. Die elektronischen Freiheitsgrade koppeln nun nur an die Pseudomodern und die Pseudomodern sind wiederum an ein markovsches Bad gekoppelt (s. Abschnitt 4.2). Für eine Spektraldichte, die aus einer Summe von Lorentz-Kurven besteht, ist die Pseudo-

moden-Methode exakt (wobei eine Pseudomode für jede Lorentz-Kurve genommen wird). Das ermöglicht einen direkten Vergleich der approximativen NMQSD-ZOFE-Behandlung mit exakten Rechnungen (s. Abschnitt 4.3). Wegen des Hinzufügens der Pseudomodern zum System-Teil ist das numerische Lösen der zugehörigen Bewegungsgleichung jedoch auf eine recht kleine Zahl von Monomeren im Aggregat mit nur wenigen Pseudomodern, d. h. wenigen Lorentz-Kurven in der Spektraldichte, beschränkt.

Neben der Möglichkeit den NMQSD-ZOFE-Zugang mit exakten Rechnungen zu vergleichen, besitzt die Pseudomodern-Methode auch einige physikalische Bedeutung: Man kann die Pseudomodern als interne Vibrationsmodern eines Monomers auffassen, die stark an die elektronische Anregung koppeln und die durch die Kopplung an die übrigen Vibrationsmodern gedämpft werden.

In Abschnitt 4.4 wird für die Kopplung der elektronischen Anregung an eine nicht-markovsche Umgebung eine ungewöhnlich starke Austausch-Verschmälerung des J-Bandes mit einem Faktor $1/N$ (wobei N die Anzahl der Monomere im Aggregat ist) gefunden, im Gegensatz zur gewöhnlichen Verschmälerung mit $1/\sqrt{N}$, die man z. B. für unkorrelierte gaußsche Unordnung findet [73, 76, 77, 83]. Diese ungewöhnlich starke Verschmälerung wird mit analytischen Argumenten erklärt.

Am Ende des Kapitels wird in Abschnitt 4.5 der Energietransfer entlang eines großen Aggregates untersucht, wobei insbesondere der Übergang von einem diskreten „Stick-Spektrum“ der Monomere, das nur einer diskreten Vibrationsmode entspricht, zu einem verbreiterten kontinuierlichen Spektrum, das man für ein Kontinuum von Vibrationsmodern erhält, betrachtet wird. Für ein kontinuierliches Monomer-Spektrum wird hier unter anderem ein Stoppen des Energietransfers beobachtet, das für das Stick-Spektrum, also bei Einbeziehung von nur einer diskreten Vibrationsmode, nicht auftritt.

4.1 Nicht-markovsche Quanten-Zustands-Diffusion

Das Aggregat-Absorptionsspektrum gemäß Abschnitt 3.1.3 und der Energietransfer zwischen den Monomeren im Aggregat (siehe Abschnitt 3.3) können mithilfe stochastischer Schrödinger-Gleichungen bestimmt werden (s. o.); hier nutzen wir den Zugang der nicht-markovschen Quanten-Zustands-Diffusion (non-Markovian quantum state diffusion, NMQSD) aus Ref. [61].

4.1.1 Aggregat-Modell

Wir betrachten wieder ein Aggregat aus N Monomeren, die mit $n = 1, \dots, N$ bezeichnet sind und jeweils einen elektronischen Grundzustand $|\phi_n^g\rangle$ und einen angeregten elektronischen Zustand $|\phi_n^e\rangle$ haben. Neben diesen beiden elektronischen Zuständen besitzt jedes Monomer einen Satz von Vibrationsmodern, der sowohl interne Modern

als auch Moden der lokalen Umgebung des Monomers umfasst. Elektronische Anregung von Monomer n koppelt an dessen Vibrationen. Dem Modell aus Abschnitt 2.1.4 entsprechend setzen wir die Vibrationsmoden als harmonische Moden mit einer linearen Kopplung an die elektronische Anregung an (was auch eine Verbindung zu früheren Arbeiten herstellt [83, 150–156]). Der Hamilton-Operator H_n von Monomer n ist dann durch Gleichung (2.13) gegeben und beinhaltet den Hamilton-Operator H_n^g der Vibrationen im elektronischen Grundzustand aus Gleichung (2.21) und den Hamilton-Operator H_n^e der Vibrationen im angeregten elektronischen Zustand aus Gleichung (2.25). Für das gesamte Aggregat verwenden wir entsprechend das in den Abschnitten 2.2.1, 2.2.2 und 2.2.4 beschriebene Modell und schreiben den Ein-Exziton-Hamilton-Operator H^e des Aggregates als die in der Behandlung offener Quantensysteme übliche Summe

$$H^e = H_{\text{sys}} + H_{\text{int}} + H_{\text{env}} \quad (4.1)$$

aus einem Anteil H_{sys} des interessierenden Systems, der Umgebung H_{env} des Systems¹ und der Wechselwirkung H_{int} zwischen System und Umgebung. Wir treffen nun die spezielle Wahl, dass der System-Teil H_{sys} der rein elektronische Anteil des Hamilton-Operators H^e sein soll, d. h.

$$H_{\text{sys}} = H_{\text{el}}, \quad (4.2)$$

wobei H_{el} der rein elektronische Hamilton-Operator des Aggregates aus Gl. (2.45) ist (später, in Abschnitt 4.2, werden wir den System-Teil anders wählen, indem wir noch einzelne Vibrationsmoden, sog. Pseudomodern, in das System einbeziehen). Gemäß der Form Gl. (2.44) des Hamilton-Operators H^e nehmen wir als Umgebung H_{env} den Teil H_{vib} aus Gleichung (2.46), der die Vibrationen enthält, d. h.

$$H_{\text{env}} = H_{\text{vib}}, \quad (4.3)$$

und als Wechselwirkung H_{int} zwischen System und Umgebung den Hamilton-Operator $H_{\text{el-vib}}$ aus Gleichung (2.47), der die Kopplung elektronischer Anregung an die Vibrationen beschreibt, d. h.

$$H_{\text{int}} = H_{\text{el-vib}}. \quad (4.4)$$

4.1.2 Zeitentwicklung der System-Zustände

Zunächst transformieren wir den Ein-Exziton-Hamilton-Operator H^e des Aggregates aus Gleichung (4.1) ins Wechselwirkungsbild bzgl. H_{env} und erhalten

$$H^e(t) = H_{\text{sys}} + \sum_{n=1}^N \left(L_n A_n^\dagger(t) + L_n^\dagger A_n(t) \right) \quad (4.5)$$

¹Anstelle von *Umgebung* spricht man auch von *Bad*.

mit

$$L_n \equiv -|\pi_n\rangle\langle\pi_n| = L_n^\dagger \quad (4.6)$$

und

$$A_n(t) \equiv \sum_{\lambda} \kappa_{n\lambda} a_{n\lambda} e^{-i\omega_{n\lambda}t}, \quad (4.7)$$

wobei $|\pi_n\rangle$ die elektronischen Ein-Exziton-Zustände aus Gleichung (2.36) sind und $a_{n\lambda}$ den Vernichtungsoperator der Vibrationsmode λ von Monomer n mit Frequenz $\omega_{n\lambda}$ (siehe Gleichung (2.20)) bezeichnet, die mit der Kopplungsstärke $\kappa_{n\lambda}$ aus Gleichung (2.27) an die elektronische Anregung von Monomer n koppelt. Somit haben wir die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t |\Psi(t)\rangle = H^e(t) |\Psi(t)\rangle \quad (4.8)$$

im Wechselwirkungsbild. Im nächsten Schritt entwickeln wir den Gesamt-Zustand $|\Psi(t)\rangle$ des Aggregates bzgl. kohärenter Bargmann-Zustände $|z_{n\lambda}\rangle = \exp(z_{n\lambda}a_{n\lambda}^\dagger) |\xi_{n\lambda}^0\rangle$ der Vibrationen [176], wobei $|\xi_{n\lambda}^0\rangle$ der Vibrationsgrundzustand von Mode λ von Monomer n ist (siehe Gleichung (2.28)) und die $z_{n\lambda}$ komplexe Zahlen sind. Dann erhält man

$$|\Psi(t)\rangle = \int \frac{d^2\mathbf{z}}{\pi} e^{-|\mathbf{z}|^2} |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle |\mathbf{z}\rangle \quad (4.9)$$

mit Zuständen $|\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle$ im Raum des elektronischen Systems H_{sys} , wobei $|\mathbf{z}\rangle = \prod_n \prod_{\lambda} |z_{n\lambda}\rangle$ und $d^2z = d\text{Re}(z) d\text{Im}(z)$. Wenn man nun Gleichung (4.9) in Gleichung (4.8) einsetzt, so findet man [61], dass die Zustände $|\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle$, die in Gleichung (4.9) auftreten, die Zeitentwicklungsgleichung

$$\begin{aligned} \partial_t |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}} |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle + \sum_n L_n z_{t,n}^* |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_n L_n^\dagger \int_0^t ds \alpha_n(t-s) \frac{\delta |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle}{\delta z_{s,n}^*} \end{aligned} \quad (4.10)$$

im kleinen Hilbert-Raum der rein elektronischen Freiheitsgrade befolgen, mit zeitabhängigen komplexen Zahlen

$$z_{t,n}^* = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\lambda} \kappa_{n\lambda} z_{n\lambda}^* e^{i\omega_{n\lambda}t}. \quad (4.11)$$

In Gleichung (4.10) ist

$$\begin{aligned} \alpha_n(t-s) &= \left\langle A_n(t) A_n^\dagger(s) \right\rangle_{T=0} = \langle 0 | A_n(t) A_n^\dagger(s) | 0 \rangle \\ &= \sum_{\lambda} |\kappa_{n\lambda}|^2 e^{-i\omega_{n\lambda}(t-s)} \end{aligned} \quad (4.12)$$

die sog. Bad-Korrelationsfunktion von Monomer n , die die Wechselwirkung einer elektronischen Anregung mit den Vibrationen (Umgebung, Bad) bestimmt und die wir hier der Einfachheit halber nur für Temperatur Null betrachten. In diesem Fall von Temperatur Null ist $\alpha_n(t-s)$ einfach die Fourier-Transformierte der Spektraldichte $J_n(\omega)$ aus Gleichung (2.30)², d. h.

$$\alpha_n(\tau) = \int d\omega e^{-i\omega\tau} J_n(\omega). \quad (4.13)$$

Für ein nicht-markovsches Bad ist das Lösen von Gleichung (4.10) wegen des Auftretens des Gedächtnis-Integrals über $\alpha_n(t-s)$ und der Funktionalableitung als Integrand schwierig. Um diese Funktionalableitung handhaben zu können, folgen wir Ref. [174] und schreiben

$$\frac{\delta}{\delta z_{s,n}^*} |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle = O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*) |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle \quad (4.14)$$

mit einem Operator $O^{(n)}$, der nur im Raum des elektronischen Systems H_{sys} wirkt. Dieser Operator $O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*)$ muss die Konsistenzbedingung

$$\partial_t \left(O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*) |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle \right) = \frac{\delta}{\delta z_{s,n}^*} \partial_t |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle \quad (4.15)$$

erfüllen, was unter Verwendung von Gleichung (4.10) zu einer Zeitentwicklungsgleichung

$$\begin{aligned} \partial_t O^{(m)}(t, s, \mathbf{z}^*) &= \left[-\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}}, O^{(m)}(t, s, \mathbf{z}^*) \right] \\ &+ \sum_n \left[L_n z_{t,n}^* - L_n^\dagger \bar{O}^{(n)}(t, \mathbf{z}^*), O^{(m)}(t, s, \mathbf{z}^*) \right] \\ &- \sum_n L_n^\dagger \frac{\delta \bar{O}^{(n)}(t, \mathbf{z}^*)}{\delta z_{s,m}^*} \end{aligned} \quad (4.16)$$

führt [177], mit der Anfangsbedingung

$$O^{(n)}(s, s, \mathbf{z}^*) = L_n. \quad (4.17)$$

²Bei endlicher Temperatur T ist die Bad-Korrelationsfunktion gegeben durch

$$\alpha_n(\tau) = \int d\omega J_n(\omega) \left(\cos(\omega\tau) \coth(\hbar\omega/(2k_B T)) - i \sin(\omega\tau) \right),$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet (siehe z. B. Ref. [45]).

In Gleichung (4.16) benutzen wir die Abkürzung

$$\bar{O}^{(n)}(t, \mathbf{z}^*) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds \alpha_n(t-s) O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*). \quad (4.18)$$

Schließlich wird die Zeitentwicklungsgleichung Gl. (4.10) unter Verwendung von Gleichung (4.14) und (4.18) zu der linearen NMQSD-Gleichung

$$\partial_t |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}} |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle + \sum_n \left(L_n z_{t,n}^* - L_n^\dagger \bar{O}^{(n)}(t, \mathbf{z}^*) \right) |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle. \quad (4.19)$$

Wegen der Funktionalableitung, die in Gleichung (4.16) auftritt, kann der Operator $\bar{O}^{(n)}(t, \mathbf{z}^*)$ Gl. (4.18) nicht im Allgemeinen bestimmt werden. Jedoch kann man ihn in einigen speziellen Fällen erhalten, z. B. im Fall eines markovschen Bades (siehe Anhang A.2.2) und im Fall nicht wechselwirkender Monomere (siehe Anhang A.2.1).

4.1.3 Die ZOFE-Näherung

Die Hauptaufgabe im NMQSD-Zugang ist es, den Operator $\bar{O}^{(n)}(t, \mathbf{z}^*)$, beziehungsweise $O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*)$, zu bestimmen, der in Gleichung (4.18), beziehungsweise Gleichung (4.14), definiert ist. Eine Zeitentwicklungsgleichung für $O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*)$ ist durch Gleichung (4.16) gegeben, die die \mathbf{z}^* -Abhängigkeit durch die Funktionalableitung in einer nichtlokalen Weise enthält. Um diese Gleichung zu vereinfachen, entwickeln wir Ref. [63] folgend den Operator $O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*)$ bzgl. $z_{t,n}^*$ in einer funktionalen Weise und behalten nur den Term der nullten Ordnung dieser Funktionalentwicklung. Mit anderen Worten, wir nähern

$$O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*) \approx O_0^{(n)}(t, s) \quad (4.20)$$

als unabhängig von \mathbf{z}^* und nennen diese Näherung im Folgenden *zeroth order functional expansion approximation* (ZOFE-Näherung). Schließlich bekommt man eine genäherte Zeitentwicklungsgleichung [63]

$$\partial_t O_0^{(n)}(t, s) = \left[-\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}}, O_0^{(n)}(t, s) \right] - \sum_m \left[L_m^\dagger \bar{O}_0^{(m)}(t), O_0^{(n)}(t, s) \right] \quad (4.21)$$

mit der Anfangsbedingung $O_0^{(n)}(s, s) = L_n$, wobei man $\bar{O}_0^{(n)}(t)$ mittels Gl. (4.18) aus $O_0^{(n)}(t, s)$ erhält. Einsetzen des genäherten Operators $\bar{O}_0^{(n)}(t)$ in Gleichung (4.19) ergibt

$$\partial_t |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}} |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle + \sum_n \left(L_n z_{t,n}^* - L_n^\dagger \bar{O}_0^{(n)}(t) \right) |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle. \quad (4.22)$$

Gleichung (4.22) für den elektronischen Zustand $|\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle$ bildet zusammen mit den Gleichungen (4.18) und (4.21) für die Operatoren $\bar{O}_0^{(n)}(t)$ und $O_0^{(n)}(t, s)$ im Raum des elektronischen Systems das Rahmenwerk, mit dem wir im Folgenden die Prozesse in molekularen Aggregaten, wie Energietransfer zwischen den Monomeren und Absorption des Aggregates, berechnen werden. Zusammen mit Gleichung (4.9) stellt $|\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle$ den vollen Zustand $|\Psi(t)\rangle$ dar und somit ist alle Information über elektronische und vibronische Freiheitsgrade vorhanden.

4.1.4 Absorptionseigenschaften molekularer Oligomere im NMQSD-ZOFE-Zugang

Wir wollen nun Absorptionsspektren molekularer Aggregate berechnen, und zwar der Einfachheit halber bei Temperatur Null. Das machen wir auf die in Abschnitt 3.1.3 beschriebene zeitabhängige Weise, bei der sich das Absorptionsspektrum aus der Fourier-Transformation (siehe Gleichung (3.3)) der Dipol-Korrelationsfunktion $M(t)$ aus Gleichung (3.8) ergibt. Dafür nutzen wir den NMQSD-Zugang unter Anwendung der ZOFE-Näherung (was wir im Folgenden auch NMQSD-ZOFE-Zugang oder einfach ZOFE-Zugang nennen werden). Zur Berechnung der Dipol-Korrelationsfunktion $M(t)$ aus Gl. (3.8) gehen wir analog zu Abschnitt 3.1.3 vor. Allerdings nehmen wir statt des Zustandes $|g_{\text{vib}}\rangle$ in Gleichung (3.1), der die Grundzustände der internen Vibrationsmoden aller Monomere umfasst, nun den Grundzustand $|0\rangle$ des gesamten Bades H_{env} , der $|g_{\text{vib}}\rangle$ entspricht, jedoch zusätzlich noch die Grundzustände der Moden der Umgebung der Monomere beinhaltet. Da sich im Zustand $|0\rangle$ alle Moden, auch die Niedrigenergie-Moden, in ihren Grundzuständen befinden, entspricht dieser Anfangszustand Temperatur Null. So haben wir anstelle von Gleichung (3.10)

$$|\Psi(t=0)\rangle = |\psi_0\rangle |0\rangle \quad (4.23)$$

mit dem elektronischen Zustand $|\psi_0\rangle$ aus Gleichung (3.11). Wir setzen den Anfangszustand Gl. (4.23) und die Entwicklung Gl. (4.9) in Gleichung (3.8) ein und erhalten

$$M(t) = \mu_{\text{tot}}^2 \int \frac{d^2\mathbf{z}}{\pi} e^{-|\mathbf{z}|^2} \langle \psi_0 | \psi(t, \mathbf{z}^*) \rangle \langle 0 | \mathbf{z} \rangle. \quad (4.24)$$

Hier haben wir verwendet, dass $\langle 0 | e^{-iH_{\text{env}}t/\hbar}$, das durch die Transformation ins Wechselwirkungsbild auftritt, gleich $\langle 0 |$ ist. Aus Gleichung (4.24) erhalten wir [176]

$$M(t) = \mu_{\text{tot}}^2 \langle \psi_0 | \psi(t, \mathbf{z}^* = 0) \rangle. \quad (4.25)$$

Hier kann man $|\psi(t, \mathbf{z}^* = 0)\rangle$ aus Gleichung (4.22) mit $\mathbf{z}^* = 0$ erhalten, d. h.

$$\partial_t |\psi(t, \mathbf{z}^* = 0)\rangle = \left(-\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}} - \sum_n L_n^\dagger \bar{O}_0^{(n)}(t) \right) |\psi(t, \mathbf{z}^* = 0)\rangle \quad (4.26)$$

mit der Anfangsbedingung $|\psi(t = 0, \mathbf{z}^* = 0)\rangle = |\psi_0\rangle$.

Später, wenn wir in Abschnitt 4.1.5 den Energietransfer zwischen den Monomeren mit dem NMQSD-ZOFÉ-Zugang berechnen, werden wir die zeitabhängigen komplexen Zahlen $z_{t,n}^*$, die in Gleichung (4.22) auftreten, als unabhängige farbige stochastische Prozesse auffassen und die Anregungswahrscheinlichkeiten der Monomere durch Mittelung der Anregungswahrscheinlichkeiten in den Einzeltrajektorien von $|\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle$ bestimmen (das genaue Vorgehen ist in Abschnitt 4.1.5 beschrieben). Hingegen fließt jedoch in die Berechnung des Absorptionsspektrums für Temperatur Null in diesem Abschnitt keine Stochastizität ein, da in Gleichung (4.24) auf den Grundzustand $|0\rangle$ der Umgebung H_{env} projiziert wird und somit in Gleichung (4.26) keine $z_{t,n}^*$ auftreten ($z_{t,n}^* = 0$). Wir berechnen also das Spektrum, indem wir Gleichung (4.26) mit der oben genannten Anfangsbedingung (einmalig) numerisch lösen³, die Dipol-Korrelationsfunktion $M(t)$ mittels Gleichung (4.25) bestimmen und gemäß Gleichung (3.3) numerisch die Fourier-Transformierte von $M(t)$ berechnen. Um dabei den Operator $\bar{O}_0^{(n)}(t)$, den wir in Gl. (4.26) benötigen, auf einfache Weise numerisch zu berechnen, setzen wir als Spektraldichte $J(\omega)$ eine Summe von Lorentz-Kurven an (s. Gl. (4.37)) und gehen wie in Anhang A.1 beschrieben vor.

Diese Methode werden wir nun anwenden, um die Abhängigkeit von Oligomer-Absorptionsspektren von der Anzahl N der Monomere im Aggregat und der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Monomeren zu untersuchen. Zudem werden wir diese Untersuchung nutzen, um Hinweise darauf zu erlangen, wie gut sich der NMQSD-ZOFÉ-Zugang trotz der ZOFÉ-Näherung zur Beschreibung der Oligomer-Absorption eignet. Dazu betrachten wir ein Oligomer, das eine eindimensionale Kette von Monomeren mit gleichen elektronischen Übergangsenergien $\varepsilon_n = \varepsilon$ ist. Außerdem berücksichtigen wir nur Wechselwirkung zwischen direkt benachbarten Monomeren und nehmen an, dass diese für alle Monomere gleich stark ist, d. h. $V_{n,n+1} = V$ für alle Monomere n . Des Weiteren nehmen wir alle Monomer-Dipole $\vec{\mu}_n$ als identisch und parallel zur Licht-Polarisation an, d. h. wir verwenden bei der Berechnung des Spektrums die Ausdrücke Gl. (3.12) und Gl. (3.13) für den Normierungsfaktor μ_{tot} und den elektronischen Teil $|\psi_0\rangle$ des Anfangszustandes. Diese Geometrie des Oligomers ist in Abbildung 4.1 skizziert. Bevor wir uns dem komplexen Einfluss der Vibrationen zuwenden, diskutieren wir kurz den rein elektronischen Fall, der durch den Hamilton-Operator $H_{\text{sys}} = H_{\text{el}}$ aus Gleichung (2.45) gegeben ist. Für die hier betrachtete Aggregat-Geometrie kann H_{el} analytisch diagonalisiert werden und man

³dafür verwenden wir einen Runge-Kutta-Algorithmus vierter Ordnung

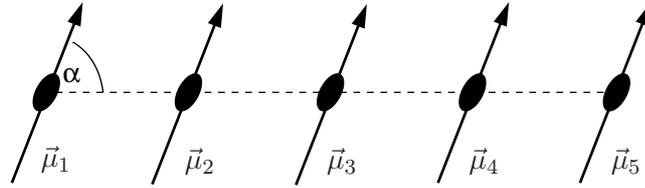


Abbildung 4.1: Skizze der Geometrie des betrachteten Oligomers für den Fall $N = 5$. Die Monomere (Punkte) liegen äquidistant auf einer Achse und ihre Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_n$ (Pfeile) sind identisch und haben einen Winkel α zur Oligomer-Achse.

erhält die Eigenenergien $E_l = \varepsilon + 2V \cos(\pi l / (N + 1))$ [73, 76], wobei das Vorzeichen und die Größe von V entscheidend von dem Winkel α zwischen den Monomer-Dipolen und der Oligomer-Achse abhängen. Die Oszillatorstärke F_l für Absorption aus dem elektronischen Grundzustand des Aggregates in einen angeregten Zustand mit Energie E_l ist durch

$$F_l = \frac{1 - (-1)^l}{N + 1} \cot^2 \frac{\pi l}{2(N + 1)} \quad (4.27)$$

gegeben [73, 76, 178], wobei die Oszillatorstärke eines Monomers gleich eins gesetzt ist. Daran sieht man, dass der Zustand mit $l = 1$, der am Rand des Exziton-Bandes liegt, fast alle Oszillatorstärke trägt. Für große N besitzt er ca. 80 % der Oszillatorstärke; für $N < 7$ sogar mehr als 90 %. Abhängig vom Vorzeichen von V ist dieser Zustand bzgl. der elektronischen Übergangsenergie ε entweder hin zu niedrigeren Energien (für $V < 0$) oder zu höheren Energien (für $V > 0$) verschoben. Mit steigender Zahl N der Monomere entfernt sich die Energie dieses Zustandes weiter von der Monomer-Übergangsenergie ε und erreicht für $N \rightarrow \infty$ den Wert $E_1 = 2V$. Im rein elektronischen Fall sind die Absorptionsspektren für V und $-V$ einfach Spiegelbilder voneinander. Das ändert sich jedoch gänzlich, wenn man Kopplung an Vibrationen einbezieht.

Für das Bad von Vibrationen verwenden wir ein Kontinuum von Frequenzen mit einer kontinuierlichen Spektraldichte $J(\omega)$ (die wir hier für alle Monomere gleich annehmen). Wir betrachten exemplarisch das in Abbildung 4.2 gezeigte Monomer-Spektrum. Dieses Spektrum erhält man für die Spektraldichte $J(\omega)$, die das kleine innenliegende Bild in Abbildung 4.2 zeigt und die eine Summe von Lorentz-Funktionen ist. Der Energie-Nullpunkt ist die elektronische Übergangsenergie ε . Wegen der starken Kopplung an die Vibrationen ist dieses Spektrum beträchtlich verbreitert. Es zeigt zudem eine deutliche Asymmetrie und ist auf der Niedrigenergie-Seite sehr viel steiler als auf der Seite höherer Energien. Diese ausgeprägte Asymmetrie tritt hauptsächlich wegen der Kopplung an Hochenergie-Vibrationen mit Vibrationsenergie-Quanten um 0.18 eV auf (siehe $J(\omega)$ in Abbildung 4.2), was grob der Frequenz einer C=C-Streck-Vibrationsmode in organischen Molekülen entspricht.

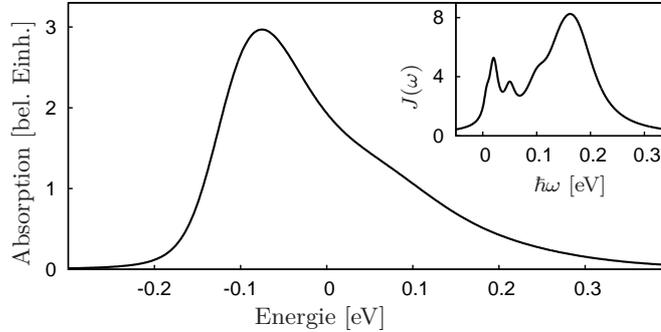


Abbildung 4.2: Das Absorptionsspektrum eines einzelnen Monomers, für das die Oligomer-Spektren berechnet sind. Auf dem kleinen Bild innen ist die zugehörige Spektraldichte $J(\omega)$ gezeigt (Einheit $10^{-2} \text{ eV}/\hbar$).

Nun wollen wir die Abhängigkeit der Oligomer-Spektren von der Anzahl N der Monomere für verschiedene Werte der Wechselwirkungsstärke V untersuchen. Jede Spalte in Abbildung 4.3 zeigt für einen bestimmten Wert von V eine Reihe von Oligomer-Spektren mit von Spektrum zu Spektrum ansteigender Länge N des Oligomers. Die Werte von V und N sind in den einzelnen Bildern angegeben. Am Anfang jeder Spalte in Abbildung 4.3 ist zum Vergleich nochmal das Monomer-Spektrum aus Abbildung 4.2 gezeigt. Zusätzlich zu den Oligomer-Spektren, die unter Einbeziehung der Vibrationen berechnet wurden, enthalten die einzelnen Bilder auch Stick-Spektren, die sich aus dem rein elektronischen Aggregat-Modell ergeben. Die für die Wechselwirkungsstärke V gewählten Werte sind $V = \pm 0.15 \text{ eV}$ (Spalte 1 und 4) und $V = \pm 0.05 \text{ eV}$ (Spalte 2 und 3). Diese Werte befinden sich in der Größenordnung experimentell gefundener Werte [99,102]. Wie oben beschrieben, sind die rein elektronischen Stick-Spektren für entgegengesetzte Vorzeichen (aber gleichen Betrag) von V Spiegelbilder voneinander. Hingegen ist das, wie man klar sehen kann, für die Spektren mit Einbeziehung der Kopplung an Vibrationen nicht mehr der Fall. Obgleich der Schwerpunkt jedes vibronischen Spektrums beim Schwerpunkt des entsprechenden rein elektronischen Spektrums liegt (in Übereinstimmung mit den Summenregeln [11, 88, 145]), ist die Linienform der vibronischen Spektren für negatives und positives V vollkommen verschieden.

Wir wollen nun die Abhängigkeit der Spektren von N und V etwas detaillierter betrachten. Für starke negative Wechselwirkung $V = -0.15 \text{ eV}$ (erste Spalte) verschmälert sich die Linienform beträchtlich bei wachsender Zahl N der Monomere im Oligomer. Das ist der wohlbekanntes Effekt der sogenannten Austausch-Verschmä-

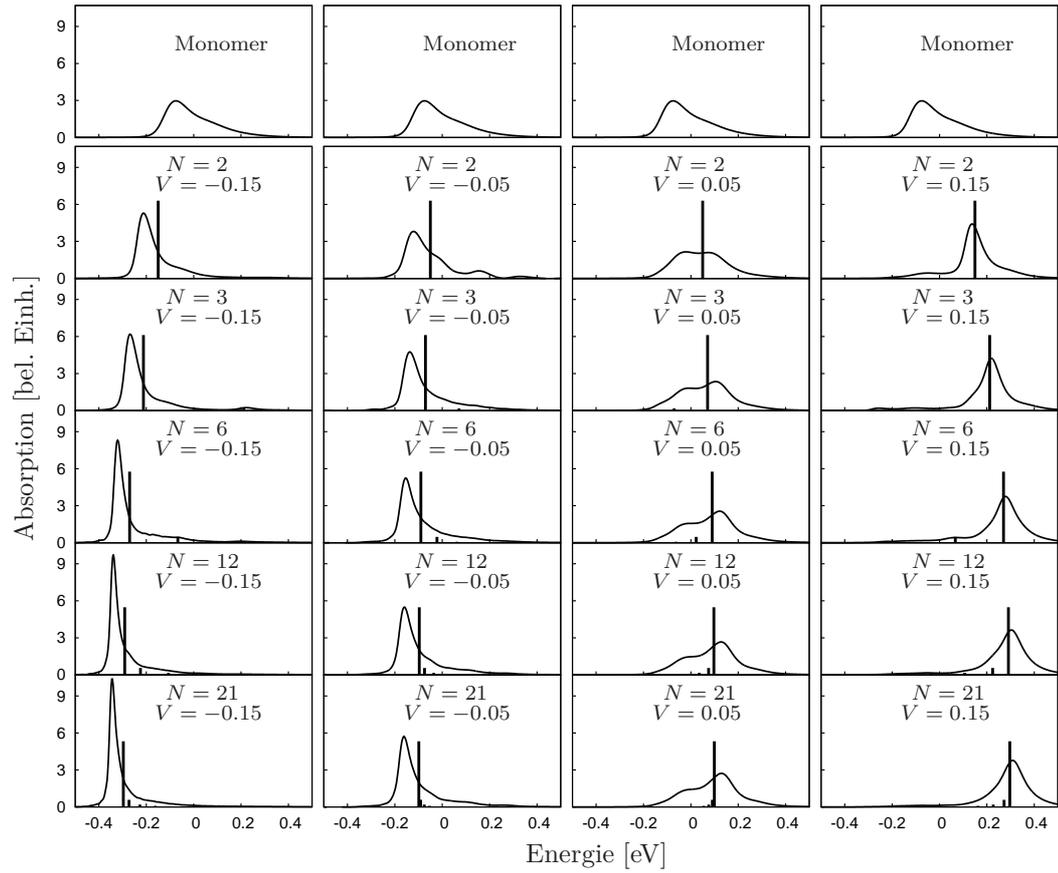


Abbildung 4.3: Absorptionsspektren linearer Oligomere für verschiedene Anzahl N von Monomeren und für verschiedene Wechselwirkungsstärken V (in eV). Die Kurven wurden mit dem NMQSD-ZOFE-Zugang für die Spektraldichte $J(\omega)$ in Abbildung 4.2 berechnet; die Sticks ergeben sich mittels Gleichung (4.27) aus dem rein elektronischen Hamilton-Operator $H_{\text{sys}} = H_{\text{el}}$.

lerung (exchange narrowing), der zu der schmalen Form des J-Bandes molekularer Aggregate führt [34, 77] und den wir hier aus einer dynamischen Rechnung erhalten. Diese Verschmälerung im Fall starker Wechselwirkung V ist auch bei der Untersuchung von gaußscher Unordnung [73, 76, 83], einzelnen Vibrationsmoden [83] und in semiempirischen Theorien, wie der CES-Methode [21, 70], aufgetreten – wir werden diese Austausch-Verschmälerung in Abschnitt 4.4 untersuchen. Man sieht eine starke Asymmetrie mit einer steilen Flanke an der Niedrigenergie-Seite und einem langen Ausläufer, der sich hin zu höheren Energien erstreckt. Wegen dieser Asymmetrie der Linienform ist das Peak-Maximum zu niedrigeren Energien bzgl. des rein elektronischen Sticks verschoben. Für schwächere Wechselwirkung $V = -0.05$ eV (zweite Spalte) tritt die Verschmälerung mit ansteigendem N auch schon auf, ist jedoch schwächer ausgeprägt als für $V = -0.15$ eV. Zudem verändert sich für $V = -0.05$ eV das Spektrum nur wenig, wenn die Zahl der Monomere von 3 auf 6 erhöht wird, wohingegen das für $V = -0.15$ eV schon eine klar erkennbare Verschmälerung hervorruft. Im Gegensatz zu der Verschmälerung, die man für negative Werte von V findet, sind die Spektren für die gleichen Beträge $|V|$, aber positives V (Spalte 3 und 4), viel breiter und zeigen wenig Ähnlichkeit mit ihren Entsprechungen für negatives V . Das ist der typische Fall des sog. H-Bandes, das bzgl. der Monomer-Absorption blauverschoben ist.

Insgesamt sieht man für die hier gewählten Werte von V nur noch kleine Veränderungen in den Spektren für $N > 6$, was darauf hinweist, dass für größere N die Einflüsse der endlichen Größe des Oligomers nicht mehr so stark ins Gewicht fallen.

Die obigen Ergebnisse zeigen, dass der NMQSD-ZOFE-Zugang trotz der Anwendung der ZOFE-Näherung in der Lage ist, die grundlegenden Eigenschaften der Oligomer-Absorption, wie das Auftreten des schmalen J-Bandes und breiten H-Bandes, zu beschreiben.

4.1.5 Energietransfer im NMQSD-ZOFE-Zugang

Aufwändiger als die Berechnung von Absorptionsspektren in Abschnitt 4.1.4 ist die Bestimmung der Energietransfer-Dynamik molekularer Aggregate mit dem NMQSD-ZOFE-Zugang, für die man den reduzierten Dichteoperator

$$\rho(t) = \text{Tr}_{\text{env}} |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|, \quad (4.28)$$

d. h. die partielle Spur des gesamten Dichteoperators über die Umgebungsfreiheitsgrade (die Vibrationen), benötigt. Diesen findet man, indem man die $z_{t,n}^*$ in der Schrödinger-Gleichung (4.22) für den zeitabhängigen elektronischen Zustand $|\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle$ als unabhängige farbige stochastische Prozesse mit Korrelationen

$$\langle\langle z_{t,n} z_{s,m} \rangle\rangle = 0 \quad (4.29)$$

und

$$\langle\langle z_{t,n} \rangle\rangle = 0 \quad (4.30)$$

betrachtet [61]. Die Kovarianz dieser Prozesse ist über

$$\langle\langle z_{t,n}^* z_{s,m} \rangle\rangle = \alpha_n(t-s) \delta_{nm} \quad (4.31)$$

mit der Bad-Korrelationsfunktion $\alpha_n(t-s)$ verknüpft [61], wobei hier der Faktor δ_{nm} auftritt, weil wir annehmen, dass die Umgebungen der einzelnen Monomere unabhängig voneinander sind. Es folgt, dass man den reduzierten Dichteoperator des elektronischen System-Teils als Ensemble-Mittel

$$\rho(t) = \langle\langle |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle \langle\psi(t, \mathbf{z}^*)| \rangle\rangle \quad (4.32)$$

über die Prozesse $z_{t,1}, \dots, z_{t,N}$ erhält [61].

Bei der Propagation einer Einzeltrajektorie ist die lineare Schrödinger-Gleichung Gl. (4.22) nicht normerhaltend. Auch bei Mittelung über etwa 10^5 Trajektorien stellen wir fest, dass die gesamte Anregungswahrscheinlichkeit im Verlauf der Propagationszeit nicht erhalten bleibt. Daher berechnen wir den Energietransfer nicht mit der linearen Gleichung (4.22), sondern mit der nichtlinearen, normerhaltenden stochastischen Schrödinger-Gleichung [63, 174, 179]

$$\begin{aligned} \partial_t |\check{\psi}(t)\rangle &= \left(-iH_{\text{sys}} + \sum_n (L_n - \langle L_n \rangle_t) \check{z}_{t,n}^* \right) |\check{\psi}(t)\rangle \\ &\quad - \sum_n \left((L_n^\dagger - \langle L_n^\dagger \rangle_t) \bar{O}_0^{(n)}(t) - \langle (L_n^\dagger - \langle L_n^\dagger \rangle_t) \bar{O}_0^{(n)}(t) \rangle_t \right) |\check{\psi}(t)\rangle \end{aligned} \quad (4.33)$$

für den normierten Zustand $|\check{\psi}(t)\rangle$, mit verschobenen stochastischen Prozessen

$$\check{z}_{t,n}^* = z_{t,n}^* + \int_0^t ds \alpha_n^*(t-s) \langle L_n^\dagger \rangle_s. \quad (4.34)$$

Hier bezeichnet $\langle \dots \rangle_t$ den zeitabhängigen Erwartungswert $\langle \check{\psi}(t) | \dots | \check{\psi}(t) \rangle$, $\alpha_n(t-s)$ ist die Bad-Korrelationsfunktion von Monomer n und L_n ist wieder der elektronische Projektor aus Gleichung (4.6). Den reduzierten Dichteoperator erhält man dann wieder aus einem Ensemble-Mittel

$$\rho(t) = \langle\langle |\check{\psi}(t)\rangle \langle\check{\psi}(t)| \rangle\rangle \quad (4.35)$$

über die stochastischen Trajektorien der Lösungen $|\check{\psi}(t)\rangle$ von Gl. (4.33).

Diesen Zugang wenden wir nun an, um die Energietransfer-Dynamik eines mole-

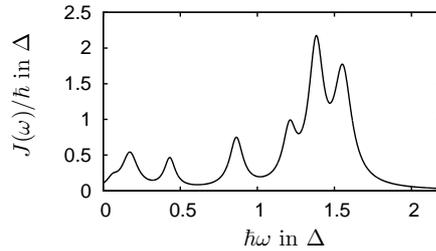


Abbildung 4.4: Die Spektraldichte, die bei der Berechnung der Spektren in Abb. 4.5 und des Energietransfers in Abb. 4.6 verwendet wurde. Die Einheit der Energie ist die Breite Δ des resultierenden Monomer-Absorptionsspektrums (Abb. 4.5a).

kularen Aggregates zu untersuchen, wobei wir auch auf das Absorptionsspektrum eingehen. Als Spektraldichte $J(\omega)$ der Monomere setzen wir wieder, wie schon in Abschnitt 4.1.4, eine Summe von Lorentz-Kurven an, wodurch wir die in Anhang A.1 beschriebene einfache numerische Berechnung des in Gl. (4.33) benötigten Operators $\bar{O}_0^{(n)}(t)$ durchführen können. Die Erzeugung der in Gl. (4.33) verwendeten stochastischen Prozesse $\check{z}_{t,n}^*$ ist ebenfalls in Anhang A.1 beschrieben.

Wir wählen die in Abb. 4.4 gezeigte Spektraldichte, die zu dem Monomer-Absorptionsspektrum in Abb. 4.5a führt, welches dem organischer Farbstoffe ähnelt [111]. Im Folgenden werden wir die Breite Δ (Standardabweichung) dieses Monomer-Spektrums als Einheit der Energie verwenden (für organische Farbstoffe liegt Δ in der Größenordnung von 0.1 eV). Die Vibrationsprogression aufgrund der Hochenergie-Moden in der Spektraldichte mit Energien um 1.5Δ (siehe Abb. 4.4) ist klar zu erkennen. Die beträchtliche Verbreiterung dieser Progression stammt hauptsächlich von den Niedrigenergie-Vibrationen unterhalb von 0.5Δ in der Spektraldichte.

Im Folgenden betrachten wir Aggregate, deren Absorption ein schmales Band zeigt, das bzgl. der Monomer-Absorption rotverschoben ist, das sog. J-Band [34,68,83]. Wir nehmen ein Aggregat aus N identischen Monomeren an, die äquidistant entlang eines Ringes angeordnet sind, wobei ihre Übergangsdipole so in der Ebene des Ringes liegen, dass der Winkel zwischen den Übergangsdipolen benachbarter Monomere für alle Monomere gleich ist (vgl. rechte Skizze in Abbildung 3.6). In den Rechnungen berücksichtigen wir nur die Wechselwirkung $V \equiv V_{n,n+1}$ zwischen benachbarten Monomeren. Für die gewählte geometrische Anordnung würde die Aggregat-Absorption ohne Kopplung an Vibrationen nur aus einer einzelnen Absorptionslinie bestehen, die um eine Energie $C \equiv 2V \cos(2\pi/N)$ bezüglich der elektronischen Monomer-Absorptionslinie verschoben ist.

Abbildung 4.5b–d zeigt Aggregat-Absorptionsspektren für $C = -2.6 \Delta$ für verschiedene N . Wir stellen fest, dass der Mittelwert des Aggregat-Spektrums um die Energie C bezüglich des Mittelwertes des Monomer-Spektrums verschoben ist, in Übereinstimmung mit den Summenregeln [88]. Wie für das in Abschnitt 4.1.4 betrachtete

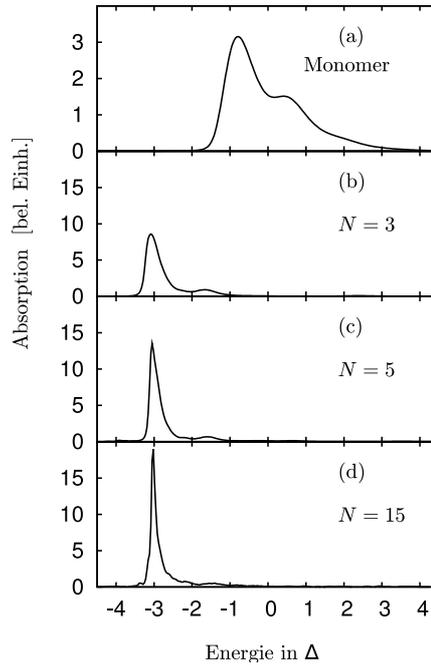


Abbildung 4.5: (a) Absorptionsspektrum des Monomers (seine Breite Δ (Standardabweichung) wird als Einheit der Energie verwendet). (b)–(d) J-Band-Spektren eines ringförmigen Aggregates mit $C = -2.6 \Delta$. Die jeweilige Monomer-Anzahl N ist in den einzelnen Bildern angegeben.

lineare Aggregat liegt auch bei dem ringförmigen Aggregat, das wir hier betrachten, die mittlere Energie des vibronischen Spektrums bei der mittleren Energie des rein elektronischen Spektrums. Allerdings besteht das rein elektronische Spektrum aufgrund der Symmetrie des Aggregates hier nur aus einem einzigen Absorptionspeak. Außerdem verschwindet auch hier, wie für das lineare Aggregat in Abschnitt 4.1.4, mit zunehmendem N die Vibrationsstruktur und der dominante Peak (bei ca. -2.6Δ) wird schmaler.

Wenn $|C|$ weiter erhöht wird, verändert sich die Form des Aggregat-Spektrums, besonders die Breite, nur noch sehr wenig und selbst für $|C| \rightarrow \infty$ ist die Änderung sehr klein. Daher könnte man annehmen, dass auch andere Eigenschaften des Aggregates sich bei Erhöhung von $|C|$ nur wenig ändern werden.

Das ist jedoch nicht der Fall, wie wir nun bei der Betrachtung des Energietransfers für die gleiche Situation wie in Abb. 4.5d, d. h. $N=15$ und $C = -2.6 \Delta$, zeigen werden. Anfänglich setzen wir die elektronische Anregung auf Monomer Nummer acht lokalisiert an. Als Einheit der Zeit nehmen wir die typische Zeit $\hbar/|C|$ für den Transfer der elektronischen Anregung zwischen den Monomeren [86]. In Abbildung 4.6b ist

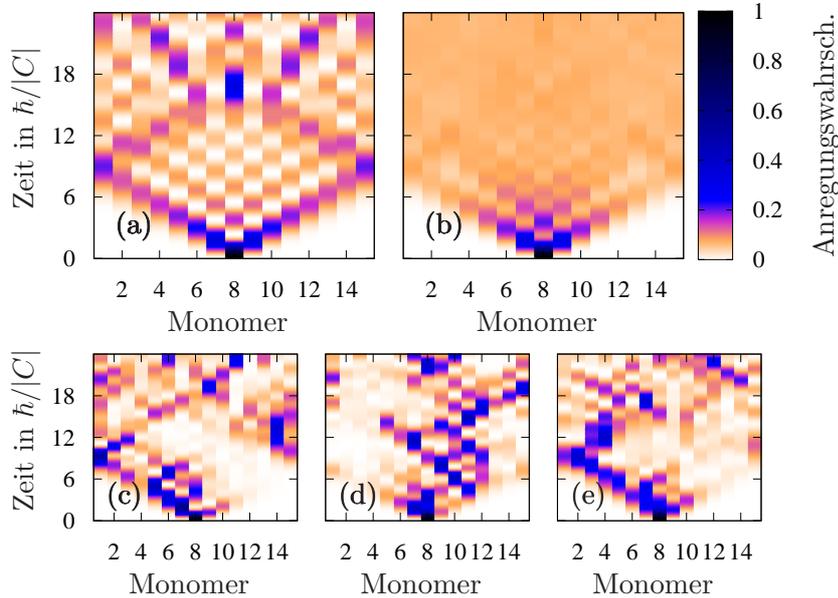


Abbildung 4.6: Transfer der elektronischen Anregung entlang eines ringförmigen 15-mers für $C = -2.6 \Delta$. Anfänglich ist nur Monomer 8 angeregt. (a) Ohne Kopplung an Vibrationen. (b) Mit Kopplung an ein Phononen-Bad mit der Spektraldichte in Abb. 4.4. (c)–(e) Drei der 1000 Einzelrealisationen, über die der Transfer in (b) gemittelt ist.

die zeitabhängige Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Monomer elektronisch angeregt ist, als Funktion von Monomer-Nummer und Zeit dargestellt (hier ist zu beachten, dass das Aggregat ringförmig ist). Zum Vergleich ist in Abb. 4.6a der Fall gezeigt, in dem der elektronische Transfer nicht an Vibrationen koppelt [180]. Während der Transfer in Abb. 4.6a, den man aus einer rein elektronischen Theorie erhält, klare Anregungsmaxima über eine lange Zeitspanne aufweist, wird die Anregung in Abb. 4.6b aufgrund der Kopplung an das Kontinuum von Vibrationen schnell über alle Monomere verteilt (der gezeigte Transfer ist über 1000 Realisationen der stochastischen Prozesse \mathbf{z}^* gemittelt und war schon nach nur 600 Realisationen recht gut konvergiert). Wir fanden, dass das schnelle „Ausschmieren“ der Anregung in Abb. 4.6b bei Erhöhung von $|C|$ unterbunden wird und bei etwa $C = -13 \Delta$ die rein elektronische Situation aus Abb. 4.6a erreicht ist. Das ist recht bemerkenswert, zeigt es doch, dass der Einfluss des Phononen-Bades auf die Transfer-Dynamik ausgehend von der *Breite* des J-Bandes allein nicht einfach abgeschätzt werden kann. Um einen tieferen Einblick in die Natur des Transfers zu gewinnen, sind in Abb. 4.6c–e drei

der 1000 Einzelrealisationen, über die der Transfer in Abb. 4.6b gemittelt ist, gezeigt. In diesen Einzelrealisationen bleibt die Anregung in einer kleinen Region (etwa drei Monomere) lokalisiert und vollzieht eine random-walk-ähnliche Bewegung. Bei Erhöhung der Kopplungsstärke $|C|$ werden die Einzelrealisationen dem rein elektronischen Fall in Abb. 4.6a mehr und mehr ähnlich und bei etwa $C = -1.5$ eV sehen alle Einzelrealisationen fast genauso aus wie der Transfer in Abb. 4.6a.

Diese Betrachtungen zeigen, dass der NMQSD-ZOFE-Zugang eine effiziente und detaillierte Beschreibung der Energietransfer-Dynamik molekularer Aggregate unter Einbeziehung einer komplexen Kopplung an Vibrationen erlaubt. Er ist in der Lage, den Übergang von kohärentem zu inkohärentem Transfer zu erfassen.

4.2 Methode der Pseudomodern – markovsche Quanten-Zustands-Diffusion

Wie wir in Abschnitt 4.1 gesehen haben, bietet der NMQSD-ZOFE-Zugang eine hocheffiziente Methode zur Berechnung von Absorptionsspektren und Energietransfer molekularer Aggregate. Jedoch beruht er auf der abstrakten ZOFE-Näherung in Gleichung (4.20). Um Aufschluss über die Genauigkeit dieser Näherung zu erlangen, werden wir im Folgenden mit exakten Rechnungen vergleichen. Es ist klar, dass im Allgemeinen eine exakte Berechnung von Aggregat-Spektren und Energietransfer schwierig ist, bzw. unmöglich für beliebige Spektraldichten und eine beliebige Zahl N von Monomeren. In diesem Abschnitt betrachten wir eine Methode [80–82], die eine (numerisch) exakte Berechnung von Spektren kleiner Aggregate für Bad-Korrelationsfunktionen der Form

$$\alpha_n(t-s) = \sum_j \Gamma_{nj} e^{-i\Omega_{nj}(t-s) - \gamma_{nj}|t-s|} \quad (4.36)$$

erlaubt. Diese Bad-Korrelationsfunktion entspricht der Spektraldichte

$$J_n(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_j \Gamma_{nj} \frac{\gamma_{nj}}{(\omega - \Omega_{nj})^2 + \gamma_{nj}^2}, \quad (4.37)$$

die eine Summe von Lorentz-Kurven, zentriert bei Ω_{nj} und mit Breite γ_{nj} , ist. Bei der numerischen Umsetzung der Methode ist die Zahl der berücksichtigten Lorentz-Kurven jedoch stark begrenzt (je nach Anzahl N der Monomere; Beispiele werden später in Abschnitt 4.3 betrachtet). Als spezieller Fall ist der Limes $\gamma_{nj} \rightarrow 0$ enthalten, d. h. der Fall ungedämpfter Vibrationsmoden, mit dem sich Kapitel 3 befasst und der ausführlich in der Literatur behandelt wurde [83, 94, 106, 152, 154, 181, 182]. Aus der Sicht des Zugangs offener Quantensysteme ist die Gedächtniszeit der Umgebung in diesem Fall unendlich lang.

Es ist zu beachten, dass durch eine Summe von Exponentialfunktionen der Form Gl. (4.36) grundsätzlich eine beliebige Bad-Korrelationsfunktion genähert werden kann, wie in Ref. [80, 81, 183] diskutiert wird.

4.2.1 Der Pseudomodern-Hamilton-Operator

Im Zugang der sog. Pseudomodern (siehe z. B. Ref. [80–82]) vergrößern wir den System-Teil des Aggregat-Hamilton-Operators: Neben den elektronischen Freiheitsgraden werden nun Hilfs-Vibrationsfreiheitsgrade (Pseudomodern) in das System aufgenommen, von denen jeder an ein markovsches Bad koppelt – auf eine Weise, die wir im Folgenden spezifizieren werden.

Den Hamilton-Operator des Aggregates schreiben wir als

$$\tilde{H} = \tilde{H}^g |g_{el}\rangle \langle g_{el}| + \tilde{H}^e \sum_{n=1}^N |\pi_n\rangle \langle \pi_n|, \quad (4.38)$$

wobei \tilde{H}^g der Hamilton-Operator der Vibrationen im elektronischen Grundzustand ist. Der für die nachfolgenden Untersuchungen relevante Hamilton-Operator \tilde{H}^e des Aggregates im angeregten elektronischen Zustand ist gegeben durch

$$\tilde{H}^e = \tilde{H}_{\text{sys}} + \tilde{H}_{\text{int}} + \tilde{H}_{\text{env}}, \quad (4.39)$$

mit der folgenden Wahl von System, Umgebung und der Wechselwirkung zwischen System und Umgebung: Den System-Teil wählen wir als

$$\tilde{H}_{\text{sys}} = H_{\text{sys}} + \sum_{n=1}^N \sum_j \hbar \Omega_{nj} b_{nj}^\dagger b_{nj} + \sum_{n=1}^N \sum_j \sqrt{\Gamma_{nj}} (L_n b_{nj}^\dagger + L_n^\dagger b_{nj}). \quad (4.40)$$

Hier ist, wie zuvor, der Hamilton-Operator H_{sys} der des rein elektronischen Systems (siehe Gleichung (4.2)). Zusätzlich fügen wir nun für jedes Monomer einen Satz von Vibrationsmodern hinzu (zweiter Term in Gleichung (4.40)), wobei Mode j von Monomer n eine Frequenz Ω_{nj} (siehe Gleichung (4.36)) und einen Vernichtungsoperator b_{nj} hat. Diese Modern, nummeriert mit dem Index j , bezeichnen wir als Pseudomodern (PM). Der dritte Term in Gleichung (4.40) beschreibt die Kopplung der elektronischen Anregung von Monomer n an die PM j dieses Monomers mit Kopplungsstärke Γ_{nj} (siehe Gleichung (4.36)); der Operator L_n ist hier der elektronische Projektor aus Gleichung (4.6). Jede der PMn hat ihr eigenes Bad, dessen Modern mit einem Index ρ nummeriert sind, so dass in offensichtlicher Notation

$$\tilde{H}_{\text{env}} = \sum_{n=1}^N \sum_j \sum_\rho \hbar \tilde{\omega}_{nj\rho} \tilde{a}_{nj\rho}^\dagger \tilde{a}_{nj\rho}. \quad (4.41)$$

Die PMn wechselwirken mit ihrer Umgebung durch

$$\tilde{H}_{\text{int}} = \sum_{n=1}^N \sum_j \sum_{\rho} \left(\tilde{\kappa}_{nj\rho}^* \tilde{a}_{nj\rho} b_{nj}^{\dagger} + \tilde{\kappa}_{nj\rho} \tilde{a}_{nj\rho}^{\dagger} b_{nj} \right), \quad (4.42)$$

wobei $\tilde{\kappa}_{nj\rho}$ die Kopplungsstärke zwischen PM j von Monomer n und Mode ρ ihrer lokalen Umgebung bezeichnet.

Wir nehmen nun als Bad-Korrelationsfunktionen der PMn

$$\tilde{\alpha}_{nj}(t-s) = \sum_{\rho} |\tilde{\kappa}_{nj\rho}|^2 e^{-i\tilde{\omega}_{nj\rho}(t-s)} \equiv 2\hbar^2 \gamma_{nj} \delta(t-s), \quad (4.43)$$

d. h. die PMn koppeln an eine markovsche Umgebung (der Parameter γ_{nj} ist der aus Gleichung (4.36)).

Mit einer markovschen Umgebung können wir jedoch die markovsche Quantenzustands-Diffusion (MQSD), die der markovsche Grenzfall des in Abschnitt 4.1 beschriebenen NMQSD-Zugangs ist, anwenden und somit eine exakte Lösung (d. h. ohne Anwendung der ZOFÉ-Näherung) für den zeitabhängigen Aggregat-Zustand und das Absorptionsspektrum finden. Der Preis, den man dafür bezahlt, ist das Erfordernis, eine Zeitentwicklungsgleichung in dem sehr viel größeren Hilbert-Raum der elektronischen Freiheitsgrade *und* Pseudomodern zu lösen.

Wichtig ist hier, dass, wie wir in Anhang A.4 zeigen, für eine Bad-Korrelationsfunktion der Form Gl. (4.36) der exakte NMQSD-Zugang (d. h. ohne ZOFÉ-Näherung) und die PM-Methode dasselbe Absorptionsspektrum ergeben. Das ermöglicht es uns, mit dem direkten Vergleich von ZOFÉ- und exakten PM-Spektren, den wir in Abschnitt 4.3 durchführen werden, den Gültigkeitsbereich der ZOFÉ-Näherung zu untersuchen.

4.2.2 Absorptionsspektrum im PM-Zugang

Wir gehen analog zu den Abschnitten 3.1.3 und 4.1.4 vor und berechnen die Absorptionsstärke wie in Gleichung (3.3) durch

$$\mathcal{A}(\nu) = \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\nu t} \tilde{M}(t), \quad (4.44)$$

wobei wir nun jedoch anstelle von Gleichung (4.25)

$$\tilde{M}(t) = \mu_{\text{tot}}^2 \langle \tilde{\psi}_0 | \tilde{\psi}(t) \rangle \quad (4.45)$$

nehmen, mit

$$|\tilde{\psi}_0\rangle = |\psi_0\rangle |g_{\text{PM}}\rangle. \quad (4.46)$$

Hier enthält der elektronische Anfangszustand $|\psi_0\rangle$ aus Gleichung (3.11) die Übergangsdipolmomente der Monomere und $|g_{\text{PM}}\rangle$ ist das Produkt der Grundzustände aller PMn. Wie wir im Detail in Anhang A.3 zeigen, erhält man den Zustand $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ in Gleichung (4.45) durch Lösen der Schrödinger-Gleichung

$$\partial_t |\tilde{\psi}(t)\rangle = \left(-\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_{\text{sys}} - \sum_{n=1}^N \sum_j \gamma_{nj} b_{nj}^\dagger b_{nj} \right) |\tilde{\psi}(t)\rangle \quad (4.47)$$

mit dem Anfangszustand $|\tilde{\psi}_0\rangle$. In Anhang A.3 wird beschrieben, wie wir diese Differentialgleichung numerisch lösen. Es sei angemerkt, dass Gleichung (4.47) einfach die markovsche QSD-Gleichung ohne Rauschen (stochastische Terme) ist und im PM-Zugang die Rolle von Gleichung (4.26) im NMQSD-Zugang einnimmt.

4.3 Vergleich von ZOFE- und exakten PM-Spektren

In diesem Abschnitt werden wir Absorptionsspektren, die unter Verwendung der ZOFE-Näherung berechnet sind, mit numerisch exakten Rechnungen des PM-Zugangs für Spektraldichten der Form Gl. (4.37) vergleichen. Der Preis für die Möglichkeit der exakten Berechnung im PM-Zugang ist die Zunahme der Anzahl der Freiheitsgrade im System-Teil durch die Aufnahme der PMn in das System. Damit geht ein schnelles Anwachsen der Dimension der Hamilton-Operator-Matrix in der gewählten Basis einher, wenn die Anzahl M der PMn oder die Anzahl N der Monomere im Aggregat erhöht wird. Daher sind wir bei der Verwendung des PM-Zugangs wegen der begrenzten Computer-Ressourcen allenfalls in der Lage, Absorptionsspektren von Aggregaten mit ca. $N = 2$ und $M \approx 6$ oder $N = 3$ und $M \approx 5$ etc. zu berechnen (abhängig von der Kopplungsstärke Γ_{nj} zwischen PM und elektronischer Anregung: Je größer Γ_{nj} , desto mehr Basis-Zustände müssen berücksichtigt werden).

Im Folgenden betrachten wir eine lineare Anordnung der Monomere, wobei die Monomere identische Eigenschaften haben, d. h. $\Gamma_{nj} = \Gamma_j$, $\Omega_{nj} = \Omega_j$ und $\gamma_{nj} = \gamma_j$ für alle Monomere n für die j -te PM. Der Einfachheit halber nehmen wir alle Übergangsdipolmomente der Monomere als gleich an und betrachten nur Nächster-Nachbar-Wechselwirkung $V = V_{n,n+1}$ zwischen den Monomeren. Wir folgen Simpson und Peterson [166] und sprechen von starker/intermediärer/schwacher Wechselwirkung, wenn V größer/etwa gleich/kleiner als die Breite des Monomer-Spektrums ist. Als Parameter für die Stärke der Kopplung zwischen elektronischer Anregung und PMn verwenden wir den dimensionslosen Huang-Rhys-Faktor

$$X_j = \Gamma_j / (\hbar \Omega_j)^2. \quad (4.48)$$

Der Huang-Rhys-Faktor bestimmt zusammen mit den Verhältnissen der Energien

$\hbar\Omega_j$, $\hbar\gamma_j$ und V die Form des Absorptionsspektrums.

Zunächst betrachten wir eine Spektraldichte, die eine einzelne bei einer Frequenz Ω zentrierte Lorentz-Kurve ist. Hier und im Folgenden wählen wir $\hbar\Omega$ als Einheit der Energie. Folglich drücken wir γ_j und Ω_j in Einheiten von Ω und V in Einheiten von $\hbar\Omega$ aus. Als ein Kriterium für die Übereinstimmung zwischen einem ZOFE-Spektrum und dem entsprechenden PM-Spektrum verwenden wir die Überlappung der Flächen der beiden Spektren. Eine Überlappung von 100% bedeutet dann, dass die beiden Spektren perfekt übereinstimmen. In Abbildung 4.7a ist diese Überlappung gegen die Monomer-Monomer-Wechselwirkung V aufgetragen und zwar für den Fall eines Dimers ($N = 2$) für eine Spektraldichte bestehend aus einer einzelnen Lorentz-Kurve mit Huang-Rhys-Faktor $X = 0.64$ und Breite $\gamma = 0.25$. In diesem Graphen sehen wir, dass die Überlappung bei ca. $V = \pm 0.4$ Minima besitzt. Sie steigt schnell an, wenn man von den Minima zu kleineren $|V|$ geht, und steigt (langsamer) an, wenn man zu größeren $|V|$ geht. Bei $V = 0$, dem Fall nicht wechselwirkender Monomere, erreicht die Überlappung 100%, da, wie in Anhang A.2.1 gezeigt wird, in diesem Fall der ZOFE-Zugang keine Näherung ist, sondern das exakte Resultat liefert. Diese Tatsache ist auch in Abbildung 4.7b zu sehen, wo das ZOFE- (gestrichelte Linie) und PM- (durchgezogene Linie) Monomer-Spektrum ($V = 0$) für die betrachtete Spektraldichte $J(\omega)$, die in dem kleinen innenliegenden Bild dargestellt ist, gezeigt sind. Dort sind die gestrichelte und die durchgezogene Linie ununterscheidbar, da sie genau übereinander liegen, was die perfekte Übereinstimmung zwischen ZOFE- und PM-Monomer-Spektrum zeigt. Das Monomer-Spektrum besteht aus verbreiterten Peaks, die um das Vibrationsenergie-Quantum $\hbar\Omega$ der PM auseinander liegen. Als Nullpunkt der Energie-Achse haben wir den Mittelwert des Monomer-Spektrums gewählt. Die Werte der Überlappung in Abbildung 4.7a konvergieren auch für große $|V|$ gegen 100%, was zeigt, dass die ZOFE-Näherung auch im Fall starker Monomer-Monomer-Wechselwirkung genau wird. In Abbildung 4.7a sind die Werte von V , für die die Überlappung minimal ist, durch zwei gestrichelte vertikale Linien gekennzeichnet. Weitere vertikale Linien markieren die vier Werte von V , bei denen die Überlappung 97% erreicht. Die zugehörigen Dimer-ZOFE- (gestrichelte Linie) und PM-Spektren (durchgezogene Linie) für die markierten Werte von V sind in Abb. 4.7c–h gezeigt. Abbildung 4.7c zeigt das ZOFE- und PM-Spektrum für $V = -1.5$, die eine Überlappung von 97% haben, entsprechend der vertikalen Linie ganz links in Abb. 4.7a. Wie hier zu sehen ist, bedeutet dieser Wert der Überlappung von 97% eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen den Spektren. Das Spektrum ist sehr viel schmäler als das Monomer-Spektrum (es ist die unterschiedliche Skalierung der Absorption-Achsen zu beachten). Wir sehen somit, dass die ZOFE-Näherung, wie für das Monomer, auch in diesem Fall starker negativer Wechselwirkung V genau ist. Durch Erhöhen von V kommt man in den Bereich intermediärer Wechselwirkung, wo Diskrepanzen zwischen ZOFE- und PM-Spektren auftreten. Bei $V = -0.41$, wo die Überlappung einen ausgeprägten Abfall aufweist (siehe vertikale Linie in Abb. 4.7a), ist die Über-

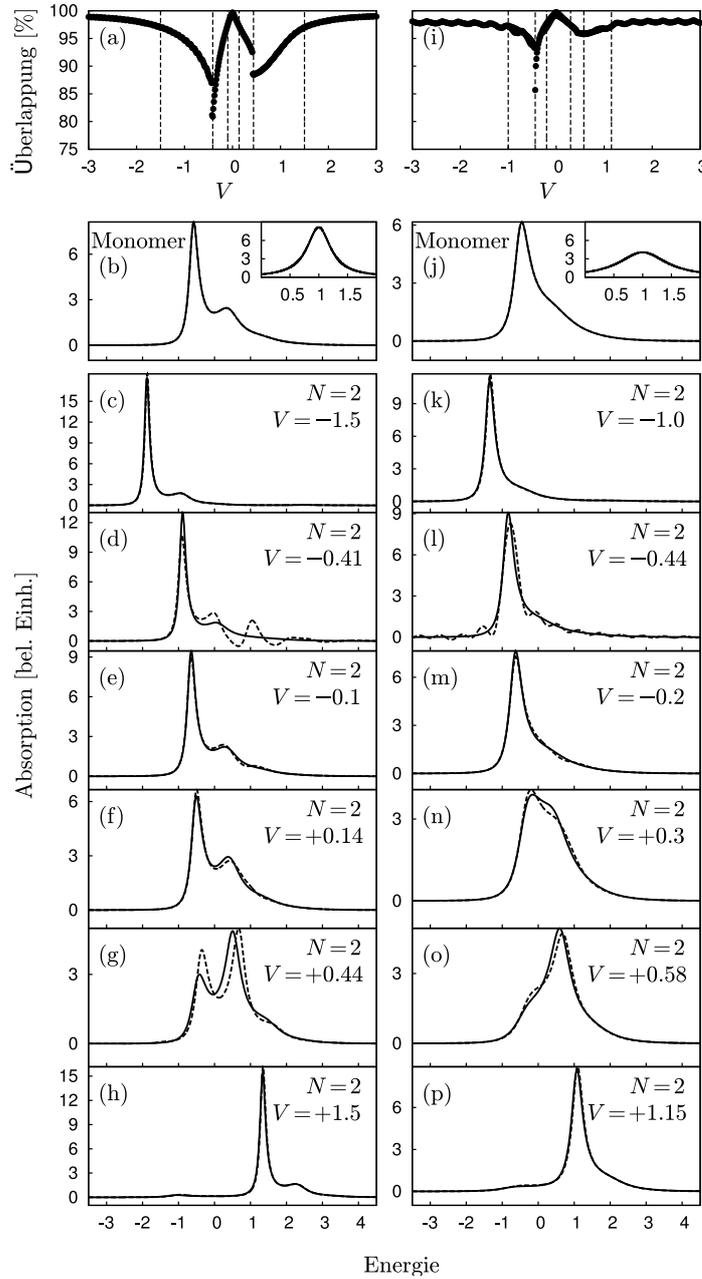


Abbildung 4.7: Linke Spalte: (a) Überlappung von ZOFE- und PM-Spektrum über V für ein Dimer für eine einzelne Lorentz-Kurve als Spektraldichte, zentriert bei Ω mit $X = 0.64$ und Breite $\gamma = 0.25\Omega$. (b) Monomer-Spektrum und Spektraldichte $J(\omega)$ in Einheiten von $0.1\hbar^2\Omega$ (kleines innenliegendes Bild). (c)-(h) Entsprechende Dimer-ZOFE- (gestrichelte Linie) und PM-Spektren (durchgezogene Linie) für die Werte von V , die mit den gestrichelten vertikalen Linien in (a) gekennzeichnet sind. Rechte Spalte: Wie linke Spalte, aber mit $\gamma = 0.5\Omega$ (man beachte, dass die Werte für V nun andere sind). Die Einheit der Energie ist $\hbar\Omega$.

einstimmung zwischen den Spektren am schlechtesten, wie in Abb. 4.7d gezeigt ist. Wenn V jedoch leicht von diesem Wert abweicht, steigt die Übereinstimmung schnell an. Bei $V = -0.1$ erreicht die Überlappung wieder 97% (siehe Abb. 4.7e), was dem Umstand geschuldet ist, dass die ZOFÉ-Näherung im Bereich schwacher Monomer-Monomer-Wechselwirkung, in dem die Spektren dem Monomer-Spektrum ähnlich sind, wieder genaue Resultate liefert. Das trifft ebenfalls im Fall positiver schwacher Wechselwirkung zu, wie in Abb. 4.7f gezeigt ist und wie man anhand der Werte der Überlappung in Abb. 4.7a sieht. Weiteres Erhöhen von V hin zu positiver intermediärer Wechselwirkung führt wieder zu Diskrepanzen zwischen den Spektren, wie im Fall negativer intermediärer Wechselwirkung. Für positives V jedoch, ist die größte Abweichung zwischen ZOFÉ- und PM-Spektrum bei $V = +0.44$ (siehe Abb. 4.7g), wo die Überlappung 88% beträgt, nicht so groß wie die Abweichung am Minimum der Überlappung für negatives V . Für starke positive Wechselwirkung liegt wieder perfekte Übereinstimmung zwischen ZOFÉ- und PM-Spektren vor, wie in Abb. 4.7h für $V = +1.5$ gezeigt ist. Diese Spektren sind bzgl. des Monomer-Spektrums stark blau-verschoben und sie sind wieder schmaler geworden.

Für ein größeres γ , das zu einem schnelleren Abfall der Bad-Korrelationsfunktion $\alpha(\tau)$ (siehe Gl. (4.36)) führt, erwarten wir, dass die Übereinstimmung zwischen ZOFÉ- und PM-Spektren besser wird, da der ZOFÉ-Zugang für einen unendlich schnellen Abfall von $\alpha(\tau)$ (Markov-Limes) exakt ist (siehe Anhang A.2.2). Dass diese Schlussfolgerung in der Tat korrekt ist, zeigt sich in der rechten Spalte von Abb. 4.7, wo wir $\gamma = 0.5$ gewählt haben, also einen doppelt so großen Wert wie in der linken Spalte. In der rechten Spalte sind die Minimalwerte der Überlappung von ZOFÉ- und PM-Spektren nicht so klein wie in der linken Spalte und die Abweichungen zwischen den Spektren haben verglichen mit der linken Spalte insgesamt abgenommen.

Als nächstes betrachten wir die Abhängigkeit der Übereinstimmung zwischen den Spektren vom Huang-Rhys-Faktor X (und damit von der Kopplungsstärke Γ). In Abbildung 4.8 sind Überlappungswerte und Spektren für ein X gezeigt, das ca. doppelt so groß ist wie in Abb. 4.7; die Werte aller anderen Parameter sind dieselben wie vorher. Die stärkere Kopplung der PM an die elektronische Anregung kann man klar in den Monomer-Spektren (Abb. 4.8b, j) anhand der Zunahme der Größe des zweiten Peaks (der ca. bei Energie 0 liegt) erkennen. Die Überlappung von ZOFÉ- und PM-Spektren in Abb. 4.8a zeigt ein ähnliches Verhalten wie zuvor, jedoch hat das Minimum nun für $\gamma = 0.25$ einen sehr singulären Charakter. Die Übereinstimmung zwischen ZOFÉ- und PM-Spektren am Minimum der Überlappung (siehe Abb. 4.8d) hat sich gegenüber dem Fall $X = 0.64$ in Abb. 4.7d verschlechtert. Jedoch ist für $\gamma = 0.5$ die größte Abweichung zwischen den Spektren für $X = 1.2$ kleiner als die größte Abweichung zwischen den Spektren für $X = 0.64$. Vergleicht man die Überlappungskurven für $X = 0.64$ und $X = 1.2$ (Abb. 4.7a, i und Abb. 4.8a, i), so sieht man, dass die Übereinstimmung zwischen ZOFÉ- und PM-Spektren im Fall $X = 0.64$ schneller zunimmt, wenn man von den Überlappungsminima zu größeren $|V|$ geht,

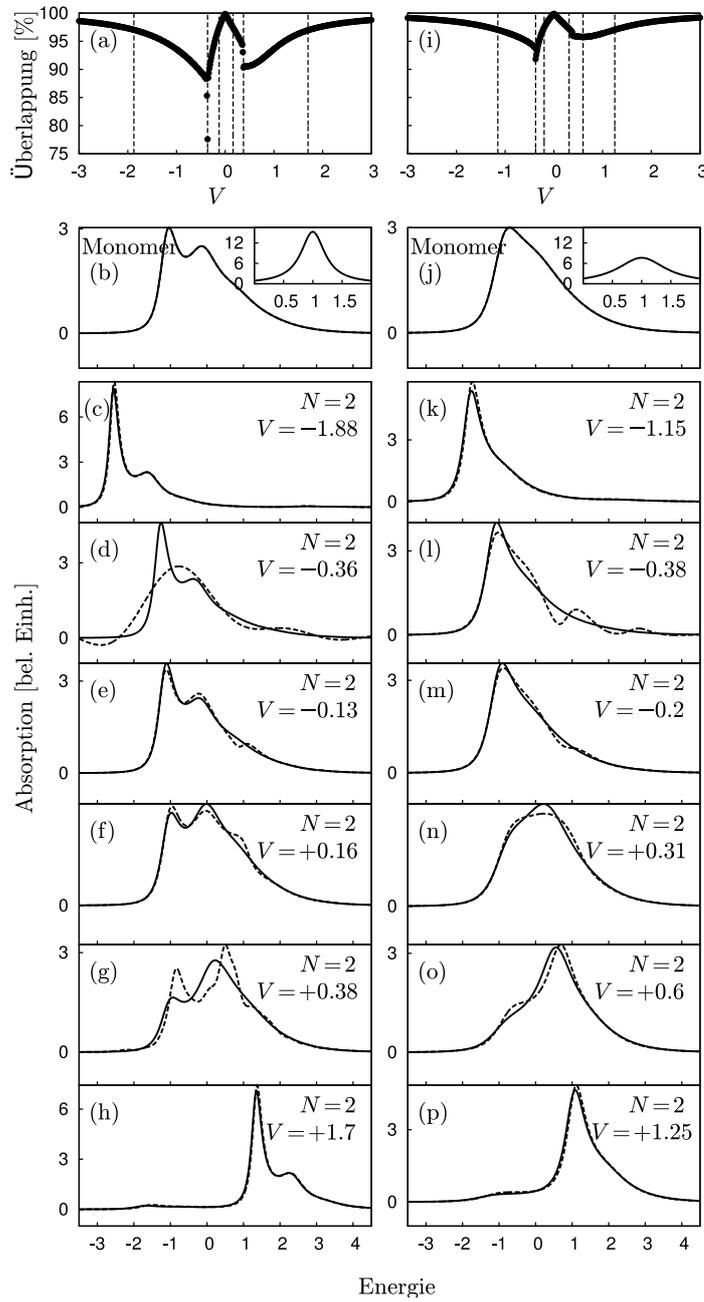


Abbildung 4.8: Wie Abb. 4.7, aber mit $X = 1.2$.

als im Fall von $X = 1.2$ (für beide Werte von γ). Das spiegelt sich auch in den größeren Werten von $|V|$ wider, zu denen man im Fall $X = 1.2$ im Vergleich zum Fall $X = 0.64$ gehen muss (für das jeweilige γ), um perfekte Übereinstimmung zwischen den Spektren zu erhalten (siehe Abb. 4.7c, h, k, p und Abb. 4.8c, h, k, p). Diese Beobachtungen zeigen, dass die Qualität der ZOFÉ-Näherung von der Stärke der Monomer-Monomer-Wechselwirkung V im Verhältnis zur Stärke der Kopplung $\Gamma = (\hbar\Omega)^2 X$ der elektronischen Anregung an die PM abhängt.

In Abbildung 4.9 sind Überlappungswerte und Absorptionsspektren für dieselben Spektraldichten wie in Abb. 4.7 gezeigt, jedoch nun für ein Trimer ($N = 3$). Hier weisen die Kurven der Überlappung gegen V eine größere Zahl von lokalen Extrema auf. Das Trimer-Spektrum für die starke negative Kopplung $V = -1.5$ sieht ähnlich aus wie das entsprechende Dimer-Spektrum, ist aber etwas schmaler und hat einen zusätzlichen kleinen Peak, der ungefähr bei einer Energie von $+2.1$ liegt und zu einem zweiten erlaubten elektronischen Übergang gehört. Hier stimmen ZOFÉ- und PM-Spektrum perfekt überein. Beim Erhöhen von V können wir wie zuvor beim Dimer nacheinander die Fälle starker und schwacher negativer und positiver Wechselwirkung V identifizieren, in denen gute Übereinstimmung zwischen den Spektren vorliegt, und sehen auch die Fälle negativer und positiver intermediärer Wechselwirkung, in denen sich Abweichungen zwischen ZOFÉ- und PM-Spektren zeigen. Jedoch beobachten wir beim Trimer, dass man im Bereich starker positiver Wechselwirkung V , um perfekte Übereinstimmung zwischen den Spektren zu erhalten, zu größeren V , nämlich $V \approx +2.7$, verglichen mit $V \approx +1.5$ für das Dimer, gehen muss. Eine Verbreiterung der Spektraldichte um den Faktor Zwei (siehe rechte Spalte) führt für die Trimer-Spektren im Wesentlichen zu denselben Effekten und zu der besseren Übereinstimmung zwischen den Spektren wie beim Dimer.

Unsere Ergebnisse des Vergleiches der ZOFÉ-Spektren mit den exakten PM-Spektren für den Fall einer Spektraldichte mit einer einzelnen Lorentz-Kurve können wie folgt zusammengefasst werden:

- 1) Für starke und schwache negative und positive Monomer-Monomer-Wechselwirkung V haben wir immer perfekte Übereinstimmung zwischen ZOFÉ- und PM-Spektren beobachtet.
- 2) Es gibt Abweichungen zwischen den Spektren im Bereich intermediärer Wechselwirkung V (und klare resonanzartige lokale Minima in den Überlappungskurven), die kleiner werden, wenn man die Breite γ der Spektraldichte erhöht.
- 3) Eine Erhöhung der Kopplung Γ der elektronischen Anregung an die PM führt zu einer langsameren Zunahme der Übereinstimmung zwischen den Spektren wenn man von intermediären $|V|$ zu größeren $|V|$ geht.
- 4) Für das Trimer fanden wir mehr lokale Minima in den Kurven der Überlappung gegen V als für das Dimer.
- 5) Beim Trimer mussten wir im Bereich starker positiver Wechselwirkung V zu größeren V gehen, um perfekte Übereinstimmung zwischen den Spektren zu erhalten,

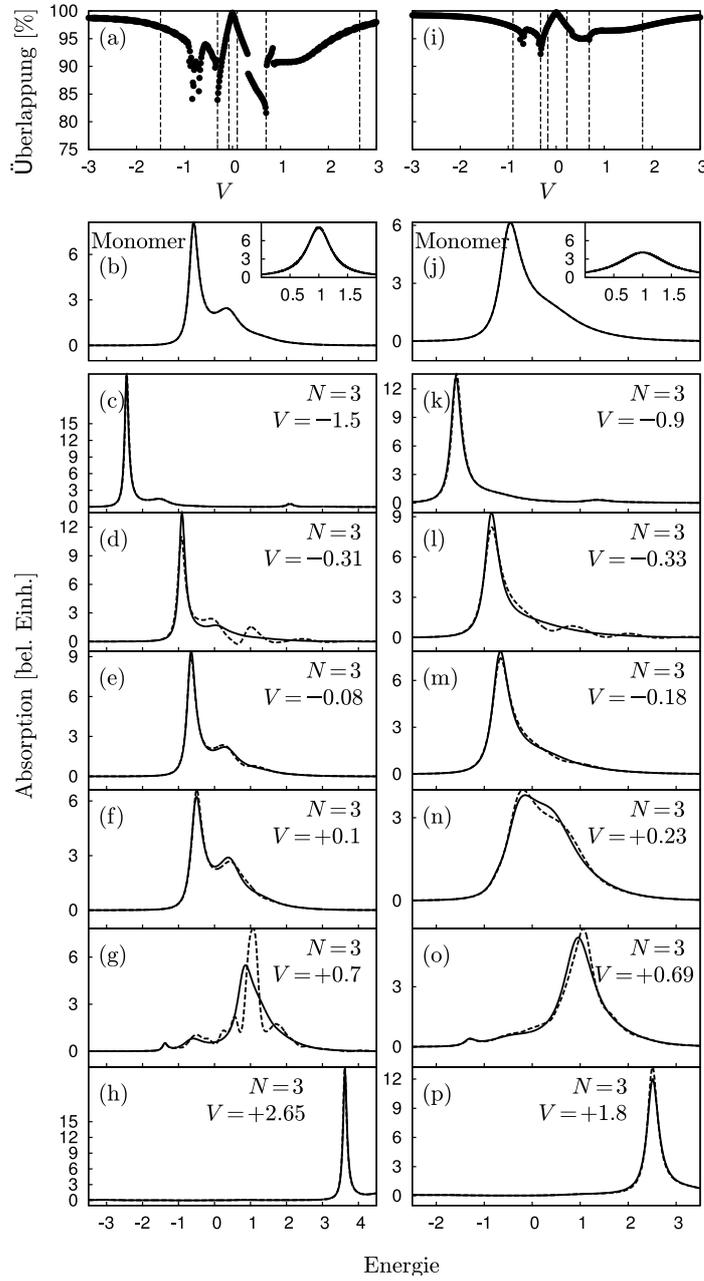


Abbildung 4.9: Wie Abb. 4.7, aber für ein Trimer ($N=3$).

als beim Dimer.

Wir haben auch für komplexere Spektraldichten, die die Summe mehrerer Lorentz-Kurven sind, exakte Rechnungen durchgeführt. Dabei haben wir ein ähnliches Verhalten, wie oben für den Fall einer einzelnen Lorentz-Kurve als Spektraldichte beschrieben, beobachtet. Als ein Beispiel sind in Abbildung 4.10 ZOFE- und PM-Monomer- und Dimer-Spektren gezeigt, für eine Spektraldichte, die eine Summe von sechs Lorentz-Kurven, zentriert bei verschiedenen Frequenzen Ω_j mit verschiedenen Huang-Rhys-Faktoren X_j und Breiten γ_j , ist. Die sechs Frequenzen, bei denen die Lorentz-Kurven zentriert sind, reichen von $\Omega_1 = 0.23$ bis zu $\Omega_6 = 1.61$ und die zugehörigen Huang-Rhys-Faktoren haben verschiedene Werte $X_j = 0.4 \dots 0.24$. In der linken Spalte von Abbildung 4.10 hat jede Lorentz-Kurve eine Breite $\gamma_j = 0.25 \Omega_j$ und in der rechten Spalte ist diese Breite um Faktor Zwei erhöht, d. h. $\gamma_j = 0.5 \Omega_j$. Die Berechnung eines ZOFE-Dimer- oder Trimer-Spektrums für die Einzel-Lorentz-Spektraldichten der Abbildungen 4.7–4.9, sowie für die Spektraldichten der Abbildung 4.10, die aus sechs Lorentz-Kurven bestehen, kann innerhalb einiger Sekunden auf einem Standard-PC durchgeführt werden. Während die Berechnung eines PM-Dimer- oder Trimer-Spektrums für die oben betrachteten Einzel-Lorentz-Spektraldichten ebenfalls nur einige Sekunden dauert, benötigte jedoch die Berechnung eines PM-Dimer-Spektrums für die hier betrachteten aus sechs Lorentz-Kurven bestehenden Spektraldichten ca. sechs Stunden. Dieser Anstieg des Berechnungsaufwandes macht Untersuchungen, die hunderte von Spektren einbeziehen, wie die Ermittlung der Überlappung in Abhängigkeit von V in den Abbildungen 4.7–4.9, sehr zeitaufwändig. Daher wählen wir in Abbildung 4.10 einfach Werte für die Wechselwirkung V , die im zuvor betrachteten Fall einer Einzel-Lorentz-Spektraldichte typisch für die V -Bereiche perfekter Übereinstimmung und Abweichungen zwischen ZOFE- und PM-Spektren sind. Wir sehen in Abbildung 4.10, dass wir wie für die Einzel-Lorentz-Spektraldichte auch in diesem Fall einer komplexeren Spektraldichte perfekte Übereinstimmung zwischen ZOFE- und PM-Spektren für starke und schwache negative und positive Wechselwirkung V erhalten und sich in den intermediären negativen und positiven V -Bereichen Abweichungen ergeben. Und auch hier werden die Abweichungen kleiner wenn wir von der linken Spalte von Abb. 4.10 zur rechten Spalte gehen, d. h. die Breite der Lorentz-Kurven der Spektraldichte von $\gamma_j = 0.25 \Omega_j$ auf $\gamma_j = 0.5 \Omega_j$ erhöhen.

Zusammenfassende Bemerkungen

In diesem Abschnitt haben wir zwei verschiedene Methoden zur Berechnung des Absorptionsspektrums für Temperatur Null verglichen, die für Situationen geeignet sind, in denen die elektronische Anregung eines Monomers an eine strukturierte Phononen-Umgebung koppelt. Beide Methoden basieren auf dem Zugang offener Quantensysteme, in dem der volle Hamilton-Operator in einen System-Teil, eine Umgebung und

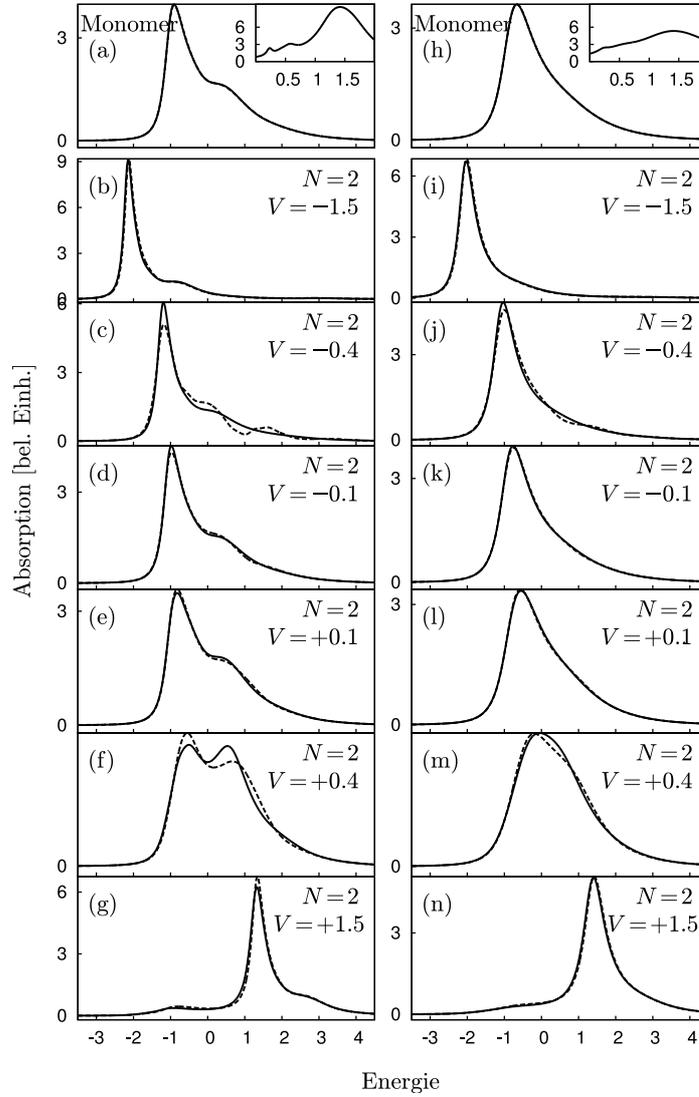


Abbildung 4.10: Linke Spalte: (a) Monomer-Spektrum für Spektraldichte (im kleinen innenliegenden Bild gezeigt), die eine Summe von sechs Lorentz-Kurven, zentriert bei verschiedenen Frequenzen $\Omega_j = 0.23, 0.42, 0.57, 1.29, 1.41, 1.61$ mit verschiedenen Huang-Rhys-Faktoren $X_j = 0.4, 0.07, 0.18, 0.24, 0.12, 0.24$, ist, wobei die Breite jeder Lorentz-Kurve durch $\gamma_j = 0.25 \Omega_j$ gegeben ist. (b)-(g) Zugehörige Dimer-ZOFE-Spektren (gestrichelt) und PM-Spektren (durchgezogen) für verschiedene Monomer-Monomer-Wechselwirkung V . Rechte Spalte: Wie linke Spalte, aber mit $\gamma_j = 0.5 \Omega_j$ für jede Lorentz-Kurve der Spektraldichte.

die Wechselwirkung zwischen ihnen unterteilt wird.

Bei der ersten Methode nutzen wir eine nicht-markovsche Quanten-Zustands-Diffusion (NMQSD), bei der das System nur elektronische Freiheitsgrade enthält. Um Funktionalableitungen zu bewältigen, die in der NMQSD-Bewegungsgleichung auftreten, wurde die ZOFE-Näherung (zeroth order functional expansion) angewendet. Obgleich die NMQSD auf einer stochastischen Schrödinger-Gleichung basiert, treten, wie wir gezeigt haben, stochastische Prozesse in der Berechnung des Absorptionsspektrums für Temperatur Null nicht explizit auf, sodass nur eine deterministische Gleichung gelöst zu werden braucht. Da der System-Teil bei dieser Methode nur elektronische Freiheitsgrade enthält, d. h. die Dimension des betrachteten Ein-Exziton-Hamilton-Operator ist N für ein N -mer, kann dieser Zugang für recht große Systeme mit komplex strukturierten Umgebungen angewendet werden. Zum Beispiel kann das Absorptionsspektrum eines 15-mers mit einer hoch komplexen Spektraldichte der Umgebungsmoden innerhalb einiger Minuten mit einem Standard-PC berechnet werden.

Um das Absorptionsspektrum exakt zu berechnen und die Genauigkeit der ZOFE-Näherung herauszufinden, die in der ersten Methode benutzt wird, haben wir eine zweite Methode angewendet, die Methode der Pseudomodern (PM), die in Abschnitt 4.2 beschrieben wird. Bei dieser werden Vibrationsmoden (Pseudomodern) zum System-Teil hinzugefügt, die an die elektronische Anregung koppeln. Die elektronische Anregung ist nun nicht mehr direkt an eine Umgebung gekoppelt, aber jede PM koppelt an ihr eigenes markovsches Bad aus Vibrationsmoden. Das erlaubt eine Beschreibung des Problems mit einer Bewegungsgleichung einer *markovschen* Quanten-Zustands-Diffusion (QSD), die numerisch exakt gelöst werden kann. Für den in der Praxis wichtigen Fall einer Spektraldichte der Umgebungsmoden, die eine Summe von Lorentz-Kurven ist [55, 80, 81, 183], ist das Absorptionsspektrum der ersten Methode ohne Anwendung der ZOFE-Näherung gleich dem Absorptionsspektrum aus der PM-Methode (wie wir in Anhang A.4 zeigen). Jedoch bezahlt man in der PM-Methode den Preis, dass für jede Lorentz-Kurve in der Spektraldichte eine PM zum System-Teil hinzugefügt wird, was zu einem raschen Anwachsen der Dimension des System-Hamilton-Operators führt, wenn die Anzahl N der Monomere oder die Anzahl der Lorentz-Kurven in der Spektraldichte erhöht wird. Dadurch können wir aufgrund begrenzter Computer-Leistungsfähigkeit mit der PM-Methode bestenfalls Absorptionsspektren für ein Dimer mit einer Spektraldichte mit etwa sechs Lorentz-Kurven oder ein Trimer mit etwa fünf Lorentz-Kurven etc. berechnen. Hierbei ist die Verwendung der markovschen QSD vorteilhaft gegenüber der Propagation einer Dichtematrix, deren Größe das Quadrat der Dimension der verwendeten Basis ist. Bei der QSD braucht für die Berechnung des Absorptionsspektrums für Temperatur Null lediglich ein Differentialgleichungssystem von der Größe der Basis gelöst zu werden. Das Spektrum ergibt sich dann aus einer einfachen Fourier-Transformation. Für unsere Wahl der Basis ist die Hamilton-Operator-Matrix sehr dünn besetzt, was

eine effiziente numerische Propagation erlaubt.

Um die Anwendbarkeit der ersten Methode zu erforschen, die die ZOFE-Näherung nutzt, haben wir in diesem Abschnitt die berechneten Spektren für kleine Aggregate aus $N = 2$ und $N = 3$ Monomeren für Spektraldichten aus einer und sechs Lorentz-Kurven mit Spektren verglichen, die mit der PM-Methode berechnet wurden. Für starke oder schwache Wechselwirkung zwischen den Monomeren (d. h. wenn die Wechselwirkungsenergie groß oder klein im Vergleich zur Breite des Monomer-Spektrums ist) fanden wir immer perfekte Übereinstimmung zwischen ZOFE- und PM-Spektren. Im intermediären Wechselwirkungsbereich haben wir jedoch Abweichungen zwischen den Spektren beobachtet, die aber bei Vergrößerung der Breite der Spektraldichte klein wurden. Insbesondere in einigen schmalen Bereichen der Wechselwirkungsenergie, in denen wir eine resonanzartige Abnahme der Übereinstimmung zwischen den Spektren fanden, wurden die Abweichungen relevant. Aber auch für diese Werte der Wechselwirkungsenergie wird die Übereinstimmung wieder gut, wenn die Breite der Spektraldichte vergrößert wird. Wenn man von intermediärer zu starker Monomer-Monomer-Wechselwirkung V geht, nimmt die Übereinstimmung zwischen den Spektren zu. Wir fanden, dass man bei einer stärkeren Kopplung Γ der elektronischen Anregung an die Vibrationen, um den gleichen Grad der Übereinstimmung zu erlangen, V größer wählen muss. Für komplexere Spektraldichten, die aus mehreren Lorentz-Kurven bestehen, beobachteten wir im Wesentlichen die gleichen Entwicklungen wie für eine einzige Lorentz-Kurve. Abschließend sei noch betont, dass der NMQSD-ZOFE-Zugang über den gesamten Bereich der Monomer-Monomer-Wechselwirkung V Spektren mit einer Überlappung von mehr als 80–90% mit den exakten Spektren ergeben hat, wie in den Abbildungen 4.7–4.9 zu sehen ist.

Der NMQSD-Zugang mit der ZOFE-Näherung scheint gut geeignet zu sein, die Lücke zwischen dem Dimer-Fall, der für eine große Spanne von Spektraldichten numerisch exakt behandelt werden kann (z. B. mit dem PM-Zugang), und sehr großen Aggregaten, bei denen semiempirische Näherungen (wie die CES-Näherung [21, 69, 70]) zu exzellenter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment führen, zu schließen.

Wie in Ref. [95] und in Abschnitt 4.1.5 demonstriert wurde, ist der NMQSD-ZOFE-Zugang nicht auf die Berechnung von Absorptionsspektren beschränkt, sondern erlaubt auch die Berechnung zeitabhängiger Größen wie der Wahrscheinlichkeit, Anregung auf einem bestimmten Monomer zu finden.

4.4 Ungewöhnlich starke Austausch-Verschmälerung des J-Bandes

Durch Wechselwirkung mit einer Umgebung können die Absorptionslinien von elektronischen Übergängen beträchtlich verbreitert werden. Eine solche Verbreiterung

kann dadurch geschehen, dass die einzelnen (Zwei-Niveau-)Systeme (Monomere) verschiedene lokale Umgebungen haben (statische Unordnung) oder dass die Anregung an zeitabhängige Fluktuationen oder Vibrationsmoden der Umgebung koppelt (dynamische Unordnung).

Wenn ein Austausch von Anregung zwischen den Monomeren stattfindet (z. B. durch Wechselwirkung ihrer Übergangsdipole), bilden sich exzitonische Zustände. Im Fall verschwindender Kopplung an die Umgebung (zu der hier *alle* Vibrationsfreiheitsgrade gezählt werden) führt das zur Ausbildung eines Bandes von Eigenzuständen, dessen Breite proportional zu der Wechselwirkungsstärke zwischen den Monomeren ist. Bei einer parallelen Anordnung der Übergangsdipole der Monomere wird hauptsächlich Absorption in Zustände an der Band-Kante auftreten. Bemerkenswerterweise ist bei starker Wechselwirkung zwischen den Monomeren diese Absorptionslinie deutlich verschmälert verglichen mit der der ungekoppelten Monomere. Eine solche Austausch-Verschmälerung tritt z. B. bei paramagnetischer Resonanz [184], in den exzitonischen Linienformen ungeordneter Festkörper [185] oder beim J-Band molekularer Aggregate [73, 76, 77, 83] auf. Um ein besseres Verständnis der Verschmälerung zu erlangen, wurden viele numerische und analytische Studien durchgeführt [72, 73, 76, 77, 83, 186, 187]. Aus diesen Studien ging hervor, dass, wenn keine Korrelationen zwischen den einzelnen Umgebungen der verschiedenen Monomere vorhanden sind, im Fall einer eindimensionalen Anordnung von N Monomeren die Linienform-Verschmälerung normalerweise etwa durch $1/\sqrt{N}$ verglichen mit der Breite der Linienform der nicht-wechselwirkenden Monomere gegeben ist und auftritt, wenn die Kopplung zwischen den Monomeren viel größer ist als die Kopplung an die Umgebung. Jedoch hat sich kürzlich herausgestellt [25, 83, 188, 189], dass für bestimmte Unordnungsverteilungen ein gänzlich anderes Verhalten gefunden werden kann. Zum Beispiel gibt es im Fall einer Lorentz-Verteilung (d. h. wenn die Absorptionslinienform eine Lorentz-Kurve ist) überhaupt keine Verschmälerung [25, 83, 188] und für Verteilungen, die langsamer abfallen als eine Lorentz-Kurve, kann sogar eine Verbreiterung auftreten [189].

In diesem Abschnitt werden wir keine statische Unordnung betrachten, sondern den Blick auf die Wechselwirkung der elektronischen Anregung mit Vibrationsmoden der Umgebung richten. Wir verwenden das in diesem Kapitel schon zuvor genutzte Modell, in dem die elektronische Anregung eines Monomers linear an harmonische Moden seiner Umgebung gekoppelt ist und das auch in vielen anderen Arbeiten zur Anwendung kam [45, 83, 102, 103, 106, 154]. Dieses Modell, aber mit nur einer einzelnen Umgebungsmode, wird oft benutzt, um den Einfluss einer Hochenergie-Vibrationsmode in Aggregaten aus organischen Farbstoffmolekülen zu beschreiben [99, 102, 155]. Für eine Mode besteht das resultierende Absorptionsspektrum der nicht-wechselwirkenden Monomere aus „Sticks“, deren Abstand die Frequenz Ω der Mode ist, und die Höhen der Sticks folgen einer Poisson-Verteilung [45, 83, 106], deren Breite (Standardabweichung) durch die Kopplungsstärke zwischen der elektronischen Anregung

und der Vibrationsmode bestimmt ist (hier ist zu beachten, dass die Standardabweichung für eine Poisson-Verteilung nicht nur die Breite, sondern auch die gesamte Linienform bestimmt). Für eine Kette aus N Monomeren findet man dann, dass das Absorptionsspektrum im Limes sehr starker Wechselwirkung (d. h. wenn die Wechselwirkung zwischen den Monomeren viel größer ist als die Wechselwirkung zwischen elektronischer Anregung und Vibrationen) wieder ein Poisson (Poisson-Verteilung) aus Sticks ist, die einen Abstand von Ω zueinander haben, aber mit einer Standardabweichung, die um einen Faktor $1/\sqrt{N}$ kleiner ist als im Fall ungekoppelter Monomere. Das führt zu einer Zunahme der Intensität des Sticks bei der niedrigsten Energie relativ zu den Sticks bei höheren Energien. Für mehr als eine Mode findet man ein ähnliches Bild: Die Monomer-Linienform besteht dann aus einer Faltung der Poissons der verschiedenen Moden. Für die N -mer-Kette wird die Breite jedes Poissons um den Faktor $1/\sqrt{N}$ kleiner. Während der Faktor $1/\sqrt{N}$ mit der Standardabweichung verbunden ist, erwartet man, dass die Breite des augenfälligen Peaks im Aggregat-Spektrum stärker abnimmt.

In diesem Abschnitt untersuchen wir den Übergang von der Monomer-Linienform zur austausch-verschmälerten Linienform des eindimensionalen Aggregates, wobei wir eine kontinuierliche Spektraldichte der Umgebung betrachten. Wir werden sehen, dass in Analogie zu dem Fall lorentz-verteilter statischer Unordnung auch im Fall einer lorentz-förmigen Monomer-Absorptionslinienform (entsprechend einer markovschen Umgebung) keine Austausch-Verschmälerung stattfindet. Im Fall einer lorentz-förmigen Spektraldichte hingegen, die zu einer asymmetrischen strukturierten Monomer-Linienform führt, wird eine verstärkte Verschmälerung gefunden.

4.4.1 Modell

Wir betrachten wieder ein Aggregat aus N Monomeren, d. h. aus N elektronischen Zwei-Niveau-Systemen, und Absorption aus dem Zustand, in dem alle Monomere in ihrem Grundzustand sind. Dazu nehmen wir den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Ein-Exziton-Hamilton-Operator H^e aus Gl. (4.1)–(4.4), in dem jedes elektronische Zwei-Niveau-System (Monomer) linear an sein eigenes Bad aus harmonischen Moden gekoppelt ist und Monomer n und Monomer m durch die Wechselwirkung V_{nm} ihre Anregung austauschen. Die Wechselwirkung von Monomer n mit seiner Umgebung (Bad) wird wieder mit der Spektraldichte $J_n(\omega)$ aus Gl. (2.30) beschrieben, die wir hier als kontinuierliche Funktion betrachten. Die Spektraldichte ist eng mit der Korrelationsfunktion $\alpha_n(\tau)$ der Umgebung (Bad-Korrelationsfunktion) verknüpft, die für Temperatur Null, worauf wir uns hier beschränken, durch Gleichung (4.13), also die Fourier-Transformierte von $J_n(\omega)$, gegeben ist. Die Breite von $J_n(\omega)$ bestimmt somit die Zeit, in der $\alpha_n(\tau)$ auf Null abfällt. Wenn die Umgebung kein Gedächtnis hat, d. h. $\alpha_n(\tau) \propto \delta(\tau)$, nennen wir sie markovsch und anderenfalls nicht-markovsch.

Absorption

Für die Berechnung des Absorptionsspektrums nehmen wir wieder an, dass sich das Aggregat anfänglich in einem Zustand befindet, in dem alle Monomere in ihrem elektronischen Grundzustand und auch alle Umgebungsmoden in ihrem Grundzustand sind, und gehen der Einfachheit halber von identischen Übergangsdipolen der Monomere aus. Im Allgemeinen, für eine komplexe Struktur der Kopplung an die Umgebungsmoden, ist das Aggregat-Absorptionsspektrum schwer zu berechnen. In bestimmten Fällen ist es jedoch möglich, das Problem numerisch oder sogar analytisch zu lösen. Im Folgenden werden wir zunächst den markovschen Fall betrachten, in dem wir analytisch zeigen, dass keine Verschmälerung auftritt. Um den Effekt der ungewöhnlich starken Verschmälerung zu demonstrieren, werden wir eine Spektraldichte verwenden, die eine einzelne Lorentz-Kurve ist. Für eine solche Spektraldichte können wir das Absorptionsspektrum für recht große Aggregate numerisch exakt mit der Methode der Pseudomodern berechnen, die in Abschnitt 4.2 beschrieben ist und mit der schon in Abschnitt 4.3 die exakten Spektren berechnet wurden.

4.4.2 Untersuchung der Austausch-Verschmälerung

Um das Auftreten der Austausch-Verschmälerung zu untersuchen, wählen wir eine eindimensionale Anordnung der Monomere und nehmen ihre elektronischen Übergangsenergien als gleich an, d. h. $\varepsilon_n = \varepsilon$. Da wir im Folgenden auch von gleichen Spektraldichten $J_n(\omega)$ für die einzelnen Monomere ausgehen, sind somit auch die Energien ε'_n aus Gl. (2.26) gleich, die im System-Hamilton-Operator auftreten (siehe Gl. (2.45)), also $\varepsilon'_n = \varepsilon'$. Wir setzen periodische Randbedingungen an und berücksichtigen nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn, die wir für alle benachbarten Monomere als gleich annehmen, d. h. $V_{n,n+1} = V$ für alle n . Wie im vorherigen Abschnitt schon erwähnt, nehmen wir der Einfachheit halber zudem alle Übergangsdipole der Monomere als identisch an. Für diese Anordnung besteht das Absorptionsspektrum im Limes verschwindender Kopplung an die Umgebung einfach aus einer Absorptionslinie, die an der Band-Kante des Exziton-Bandes liegt [21, 73, 76, 77],

$$\mathcal{A}(\nu) = \delta(\nu - (\varepsilon + C)), \quad (4.49)$$

mit $C = V$ im Fall eines Dimers und $C = 2V$ für längere Aggregate.

Markov-Fall

Für eine markovsche Umgebung ist $\alpha_n(\tau) \propto \delta(\tau)$, wobei wir hier speziell $\alpha_n(\tau) = 2\Gamma\delta(\tau)$ verwenden. In diesem Fall kann man zeigen (siehe Anhang A.2.2), dass man den rein elektronischen Zustand $|\psi(t)\rangle$, der in Gl. (4.25) und Gl. (3.3) zum Berechnen

des Absorptionsspektrums benötigt wird, durch Lösen von

$$\partial_t |\psi(t)\rangle = (-iH_{\text{sys}} - \Gamma) |\psi(t)\rangle \quad (4.50)$$

erhält, mit der Anfangsbedingung $|\psi(t=0)\rangle = |\psi_0\rangle$ entsprechend Gl. (3.13), wobei $H_{\text{sys}} = H_{\text{el}}$ der rein elektronische System-Hamilton-Operator aus Gl. (4.2) bzw. Gl. (2.45) ist (wir setzen hier $\hbar \equiv 1$). Gleichung (4.50) kann man einfach lösen und erhält die Absorptionslinienform

$$A(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(\nu - (\varepsilon' + C))^2 + \Gamma^2}. \quad (4.51)$$

Das ist eine lorentz-förmige Linienform, die im Fall eines Dimers bei $(\varepsilon' + V)$ und im Fall $N \geq 3$ bei $(\varepsilon' + 2V)$ zentriert ist. Die Breite Γ ist unabhängig von der Wechselwirkung V zwischen den Monomeren und von der Anzahl N der Monomere, d. h. es tritt keine Verschmälerung auf. Ein ähnliches Resultat wurde zuvor auch für lorentz-verteilte statische Unordnung gefunden [25, 83, 188].

Lorentz-Spektraldichte

Wir betrachten nun eine Umgebung mit einem Kontinuum von Frequenzen mit einer kontinuierlichen Funktion $J_n(\omega)$ als Spektraldichte, die eine Lorentz-Kurve ist (vgl. auch Abschnitt 4.2 und 4.3)

$$J_n(\omega) = \frac{1}{\pi} \Omega^2 X \frac{\gamma}{(\omega - \Omega)^2 + \gamma^2}. \quad (4.52)$$

Es ist anzumerken, dass diese Spektraldichte im Limes $\gamma \rightarrow 0$ zu einem Delta-Peak bei der Frequenz Ω wird, was zu dem intensiv untersuchten Modell führt, in dem jedes Monomer eine ungedämpfte Vibrationsmode mit Frequenz Ω besitzt, die an die elektronische Anregung koppelt [83, 99, 102, 106, 154, 171]. Die Größe X , die in Gl. (4.52) auftritt, ist der Huang-Rhys-Faktor aus Gl. (2.19) und (4.48), der die Stärke der Kopplung zwischen elektronischer Anregung und den Vibrationsmoden angibt. Die Breite γ der Lorentz-Spektraldichte ist die Stärke der Dämpfung der Vibrationsbewegung.

Das Monomer-Spektrum Für eine Lorentz-Spektraldichte kann die Monomer-Absorptionslinienform (d. h. für $V = 0$) analytisch berechnet werden – das wird in Anhang A.5 gemacht. In Abbildung 4.11 ist das resultierende Monomer-Spektrum für verschiedene Parameter X und γ gezeigt. Hier und im gesamten Abschnitt wird die Frequenz Ω , bei der die Lorentz-Spektraldichte zentriert ist, als Einheit der Energie genommen. Als Nullpunkt der Energie wählen wir die Monomer-Energie ε' , bei

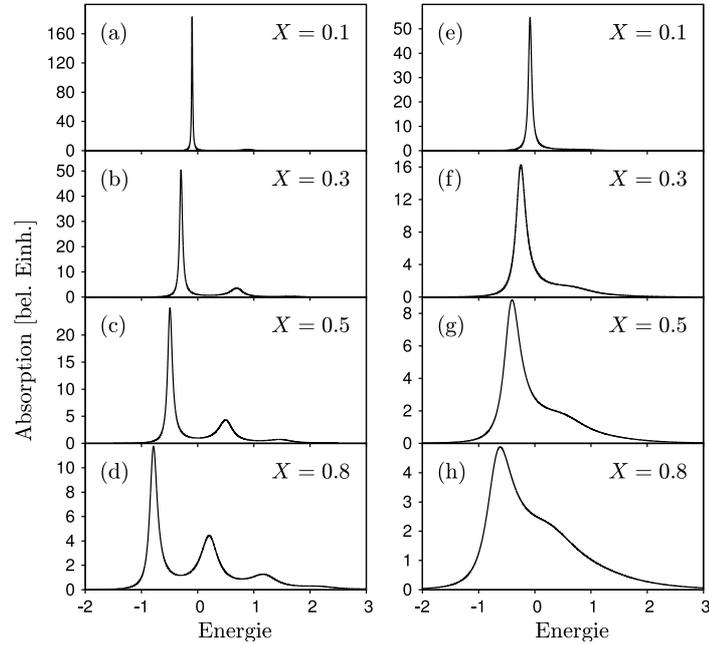


Abbildung 4.11: Absorptionsspektrum eines Monomers (d.h. $V = 0$) für verschiedene Werte von X (in den einzelnen Bildern angegeben) und für $\gamma = 0.1$ (linke Spalte) und $\gamma = 0.4$ (rechte Spalte). Die Frequenz Ω , bei der die Lorentz-Spektraldichte zentriert ist, wird als Einheit der Energie genommen (im gesamten Abschnitt).

der der Mittelwert des Monomer-Spektrums liegt. In der linken Spalte von Abbildung 4.11 sind alle Spektren für eine Breite $\gamma = 0.1$ berechnet und X nimmt in der Spalte von oben nach unten zu. Bei größer werdendem X wird die Kopplung der elektronischen Anregung an die Umgebung stärker, was zum Auftreten einer Vibrationsprogression führt. Für ein größeres γ , d. h. eine größere Breite der Spektraldichte, werden alle Peaks des Monomer-Spektrums breiter, wie man in der rechten Spalte von Abb. 4.11, in der $\gamma = 0.4$ gewählt wurde, sehen kann. Es ist zu beachten, dass das Monomer-Spektrum für kleine Huang-Rhys-Faktoren ($X \lesssim 0.3$) von einem Peak dominiert wird.

Die Verschmälerung des Aggregat-Spektrums In den folgenden Untersuchungen werden wir exemplarisch den Fall des Monomer-Spektrums Abb. 4.11f betrachten, den man für $X = 0.3$ und $\gamma = 0.4$ erhält. Wir erkunden nun, wie sich diese Linienform verschmälert, wenn die Kopplungsstärke $|V|$ zwischen den Monomeren erhöht wird, und untersuchen ihre Abhängigkeit von der Anzahl N der Monomere. In Abbildung 4.12 sind Aggregat-Spektren für verschiedene N und für verschiedene Werte der Kopplung V gezeigt. Zum Vergleich ist auch das zugehörige Monomer-Spektrum

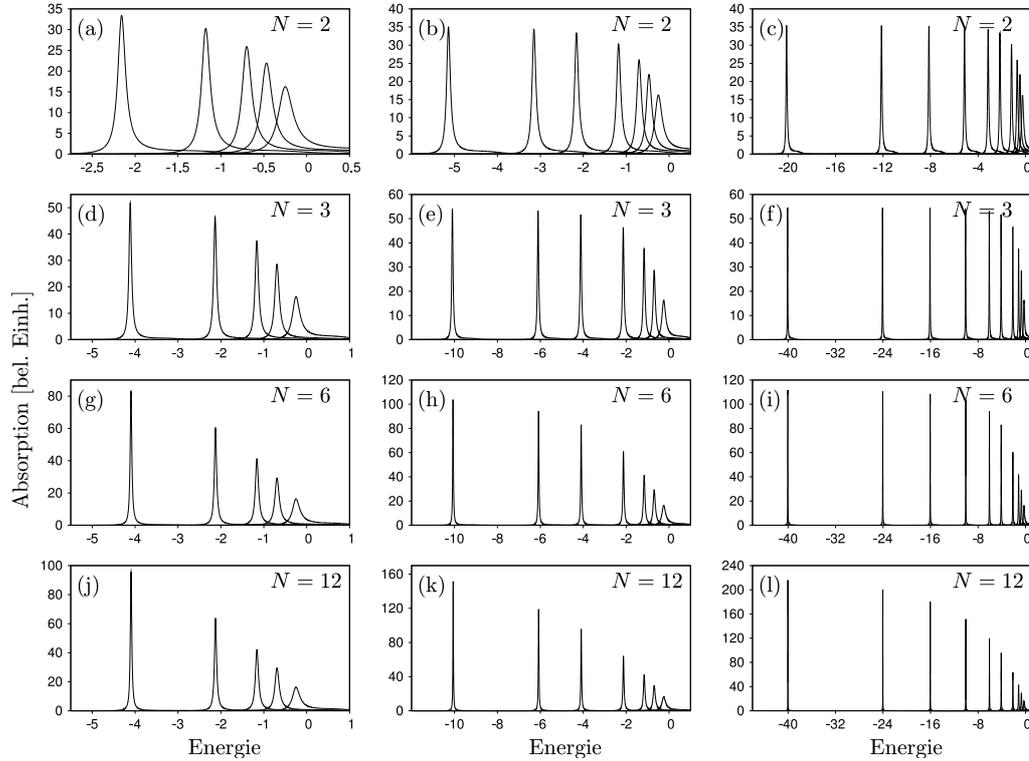


Abbildung 4.12: Absorptionsspektren verschiedener N -mere (N ist in den einzelnen Bildern angegeben) für verschiedene V ; das zugehörige Monomer-Spektrum ist das in Abbildung 4.11f, das hier noch einmal zum Vergleich gezeigt ist (Spektrum ganz rechts in jedem Bild). In der ersten Spalte sind die Werte von V (von rechts nach links): $V = 0, -0.25, -0.5, -1, -2$. In der zweiten Spalte sind zusätzlich zu den Werten der ersten Spalte noch $V = -3, -5$ gezeigt. Dritte Spalte: Zusätzlich sind Spektren für $V = -8, -12, -20$ gezeigt. Es sind die verschiedenen Bereiche der Abszissen der einzelnen Bilder zu beachten.

aus Abb. 4.11f gezeigt (Kurve ganz rechts in jedem Bild). Für alle Spektren haben wir $V < 0$ gewählt, was dem bekannten J-Band molekularer Aggregate entspricht. Je größer der Wert von $|V|$ ist, umso mehr ist das Spektrum nach links verschoben. Das ist in Übereinstimmung mit einer Summenregel, die besagt, dass der Mittelwert der Absorptionslinienform um $C = 2V$ (und entsprechend $C = V$ für das Dimer, d. h. $N = 2$) bzgl. des Mittelwertes der Monomer-Linienform verschoben ist [88, 145]. Aus einer anderen Summenregel folgt, dass die Fläche der Absorptionslinienform unabhängig von V ist. Daher weist die Zunahme der Höhe des Absorptionspeaks mit zunehmendem $|V|$ bereits auf dessen Verschmälerung hin. Wenn man von der ersten zur dritten Spalte von Abb. 4.12 geht, nimmt das maximale $|V|$, zu dem ein Spektrum gezeigt wird, zu, was zu einer Verschiebung der zugehörigen Peak-Position hin

zu niedrigeren Energien führt.

Um die Verschmälerung mit zunehmendem $|V|$ im Detail zu untersuchen, betrachten wir zunächst Abb. 4.12a, wo Dimer-Spektren ($N = 2$) für relativ kleines $|V| \leq 2$ gezeigt sind. Hier sieht man, dass die Breite des Absorptionsspektrums beim Erhöhen von $|V|$ immer kleiner wird. Diese Verschmälerung geht für $|V| < 1$ recht schnell vonstatten und verlangsamt sich dann. Für $V \approx -2$ hat das Spektrum fast seine asymptotische Form erreicht und verändert sich nicht mehr merklich, wenn $|V|$ noch weiter erhöht wird. Das kann man klar in Abb. 4.12b und c sehen, wo Dimer-Spektren für größere $|V|$ gezeigt sind.

Neben dem Dimer-Fall sind auch Spektren für $N = 3$ (zweite Reihe von Abb. 4.12), $N = 6$ (dritte Reihe) und $N = 12$ (letzte Reihe) gezeigt. Diese Spektren sind für die gleichen Werte von V berechnet worden wie die entsprechenden Dimer-Spektren in der ersten Reihe. Da jedes Monomer in einem zyklischen Aggregat mit $N \geq 2$ zwei nächste Nachbarn besitzt, ist die effektive Kopplungsstärke für das gleiche V nun durch $C = 2V$ gegeben, was zu einer Verschiebung des Mittelwertes des Absorptionsspeaks führt, die doppelt so groß ist wie für das Dimer [88,145,152]. Wir betrachten zunächst die Spektren für den Fall $N = 3$ (Abb. 4.12d–f). Hier ist eine ähnliche Entwicklung der Breite wie für das Dimer zu beobachten. Das Spektrum verschmälert sich anfänglich sehr schnell und erreicht für ca. $V = -2$ fast seine asymptotische Linienform (wie man in Abb. 4.12e sehen kann). Jedoch sind die Spektren viel schmaler als die entsprechenden Dimer-Spektren.

Wenn wir ein längeres Aggregat mit $N = 6$ betrachten (Abb. 4.12g–i), so sehen wir, dass man zu viel größeren $|V|$ als im Fall $N = 3$ gehen muss um die asymptotische Linienform zu erreichen. Für $N = 6$ ist sie etwa für $V = -12$ erreicht (siehe Abb. 4.12i). Bei noch größeren Aggregaten werden größere Werte von $|V|$ benötigt um die asymptotische Linienform zu erhalten, wie man in Abb. 4.12j–l für den Fall $N = 12$ sehen kann.

Von der obersten zur untersten Reihe in Abb. 4.12 gehend beobachtet man, dass die Spektren für das gleiche V , aber wachsendes N , ebenfalls erheblich schmaler werden.

Um die Abhängigkeit der Verschmälerung des Spektrums von N und $|V|$ quantitativ zu untersuchen, haben wir seine Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) numerisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Hier ist die FWHM über V für verschiedene N aufgetragen. Um die Verschmälerung für kleine $|V|$ detaillierter zu zeigen, ist in der linken Spalte von Abb. 4.13 ein kleinerer Bereich von V dargestellt. Während in der oberen Reihe die pure FWHM aufgetragen ist (in Einheiten der FWHM des Monomer-Spektrums), zeigt die untere Reihe die FWHM multipliziert mit der Anzahl der Monomere, d. h. ($N \cdot \text{FWHM}$). In Abb. 4.13a, b beobachtet man, dass die Kopplungsstärke $|V|$, ab der die FWHM-Kurve horizontal wird (d. h. bei der man die asymptotische FWHM erreicht), umso größer ist, je größer N ist. Das ist konsistent mit der Beobachtung, die beim Betrachten von Abbildung 4.12

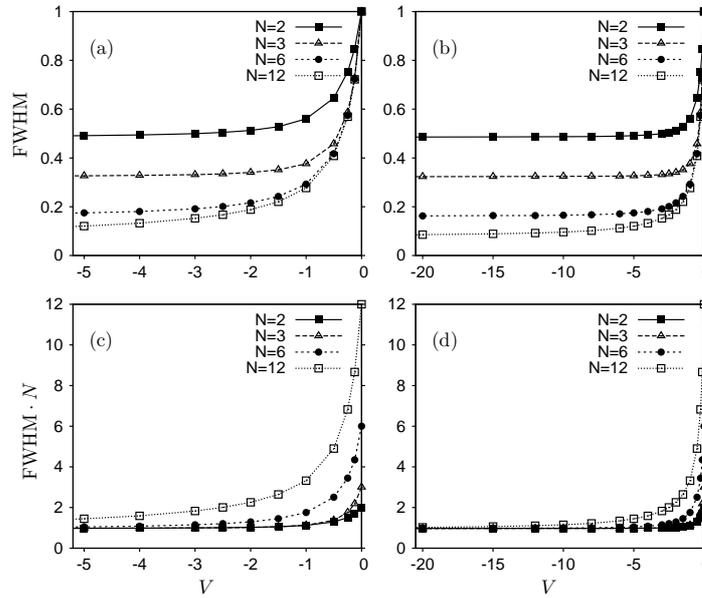


Abbildung 4.13: a) FWHM des N -mer-Absorptionsspektrums (N ist in den Bildern angegeben) über V ; das zugehörige Monomer-Spektrum ist das in Abb. 4.11f und die FWHM des N -mer-Spektrums ist in Einheiten der FWHM des Monomer-Spektrums angegeben. c) ($\text{FWHM} \cdot N$) über V . b, d) Wie a, c, aber für einen größeren Bereich von V . Die Linien, die die Datenpunkte verbinden, sind nur Hilfslinien zur einfacheren Erkennbarkeit der Verläufe.

gemacht wurde. In Abb. 4.13d sieht man, dass die Größe ($N \cdot \text{FWHM}$) für alle N gegen die FWHM des Monomer-Spektrums konvergiert (die in Abb. 4.13 als eins definiert ist). Das bedeutet, dass im Limes starker Wechselwirkung V , in dem sich die Form des Spektrums bei weiterer Erhöhung von $|V|$ nicht mehr ändert, die FWHM des N -mer-Spektrums um einen Faktor $1/N$ relativ zur FWHM des Monomer-Spektrums verschmälert ist. Das ist eine viel stärkere Verschmälerung als die Verschmälerung um den Faktor $1/\sqrt{N}$, die normalerweise gefunden wird (die $1/\sqrt{N}$ -Verschmälerung wurde z. B. im Fall unkorrelierter gaußscher Unordnung gefunden [73, 76, 77, 83], sowohl für die FWHM als auch die Standardabweichung des Absorptionspeaks). Es sollte jedoch erwähnt werden, dass im Gegensatz zu dieser Verschmälerung der FWHM des einen dominanten Absorptionspeaks um den Faktor $1/N$, wie oben diskutiert, die Standardabweichung des Spektrums nur um einen Faktor $1/\sqrt{N}$ verschmälert wird. Eine einfache Erklärung für die Verschmälerung der FWHM wird im folgenden Abschnitt gegeben.

Einfache Erklärung für die ungewöhnlich starke Verschmälерung

Ausgehend von den analytischen Argumenten, die in Ref. [83] dargelegt sind, erwartet man, dass für $|V| \gg \Delta$, wobei Δ die Breite des Monomer-Absorptionsspektrums bezeichnet, das Absorptionsspektrum der wechselwirkenden Monomere (Aggregat-Spektrum) die gleiche Form wie das Spektrum der nicht wechselwirkenden Monomere (Monomer-Spektrum) besitzt, das man für eine reduzierte Stärke $\tilde{\kappa}_\lambda = \kappa_\lambda/\sqrt{N}$ der Kopplung an die Umgebungsmoden erhält. Der Mittelwert des Aggregat-Spektrums ist jedoch wie gewöhnlich (siehe oben) um $C = 2V$ (oder entsprechend $C = V$ für das Dimer) bzgl. des Mittelwertes des Monomer-Spektrums verschoben. Aus der Definition der Spektraldichte in Gleichung (2.30) folgt, dass man entsprechend der reduzierten Kopplungsstärke $\tilde{\kappa}_\lambda$ eine effektive Spektraldichte $\tilde{J}(\omega) = J(\omega)/N$ erhält. Für die Lorentz-Spektraldichte Gl. (4.52), die wir hier betrachten, führt das zu einer Verminderung von X um einen Faktor $1/N$, d. h. $\tilde{X} = X/N$. Daher erhält man das Aggregat-Spektrum im Limes starker Wechselwirkung V , indem man das Monomer-Spektrum für $\tilde{X} = X/N$ berechnet und es um C verschiebt. Dass diese Schlussfolgerung in der Tat korrekt ist, ist in Abbildung 4.14 demonstriert, in der für den Fall starker Wechselwirkung V , d. h. großes $|V|/\Delta$, numerisch berechnete (exakte) N -mer-Spektren (durchgezogene Linien) mit der analytischen Monomer-Linienform (gestrichelte Linien), die man für $\tilde{X} = X/N$ erhält, verglichen werden. Die analytischen Monomer-Spektren sind um $C = 2V$ (oder entsprechend $C = V$ für das Dimer) verschoben. In Abbildung 4.14 sind drei verschiedene Werte von V gewählt worden, nämlich $V = -5$ (erste Spalte), $V = -20$ (zweite Spalte) und $V = -60$ (dritte Spalte). Für das Dimer ist die Übereinstimmung zwischen numerischem und analytischem Spektrum schon für $V = -20$ fast perfekt, wie man in Abb. 4.14b sehen kann. Bei größeren N muss man jedoch zu größeren $|V|$ gehen, um perfekte Übereinstimmung zu erlangen; das ist für die Fälle $N = 6$ und $N = 12$ in der dritten und vierten Reihe von Abb. 4.14 gezeigt. Das liegt an dem schon zuvor beobachteten Umstand, dass für größere N eine größere Kopplungsstärke $|V|$ benötigt wird, um den Bereich zu erreichen, in dem die Linienform fast konvergiert ist, d. h. den Bereich starker Kopplung, in dem die Argumente für die Ersetzung $X \rightarrow X/N$ aus Ref. [83] gültig sind. Wie in Ref. [83] beschrieben wird, wird die Standardabweichung des Monomer-Spektrums mit $\tilde{X} = X/N$ verglichen mit dem ursprünglichen Monomer-Spektrum mit Huang-Rhys-Faktor X um einen Faktor $1/\sqrt{N}$ vermindert.

Die oben beobachtete Verschmälерung der FWHM des Aggregat-Spektrums um einen Faktor $1/N$ kann nun wie folgt erklärt werden: Wie in Anhang A.5 gezeigt wird, dominiert im Fall $X \leq 0.3$, der oben betrachtet wird, nur ein lorentz-artiger Peak, dessen Breite proportional zu X ist, das Monomer-Spektrum und nur dieser trägt zur FWHM bei. Daher wird, wenn X um $1/N$ vermindert wird, auch die FWHM des Monomer-Spektrums um $1/N$ vermindert. Da die Form des Aggregat-Spektrums im Limes starker Wechselwirkung V die des Monomer-Spektrums mit $X \rightarrow X/N$ ist,

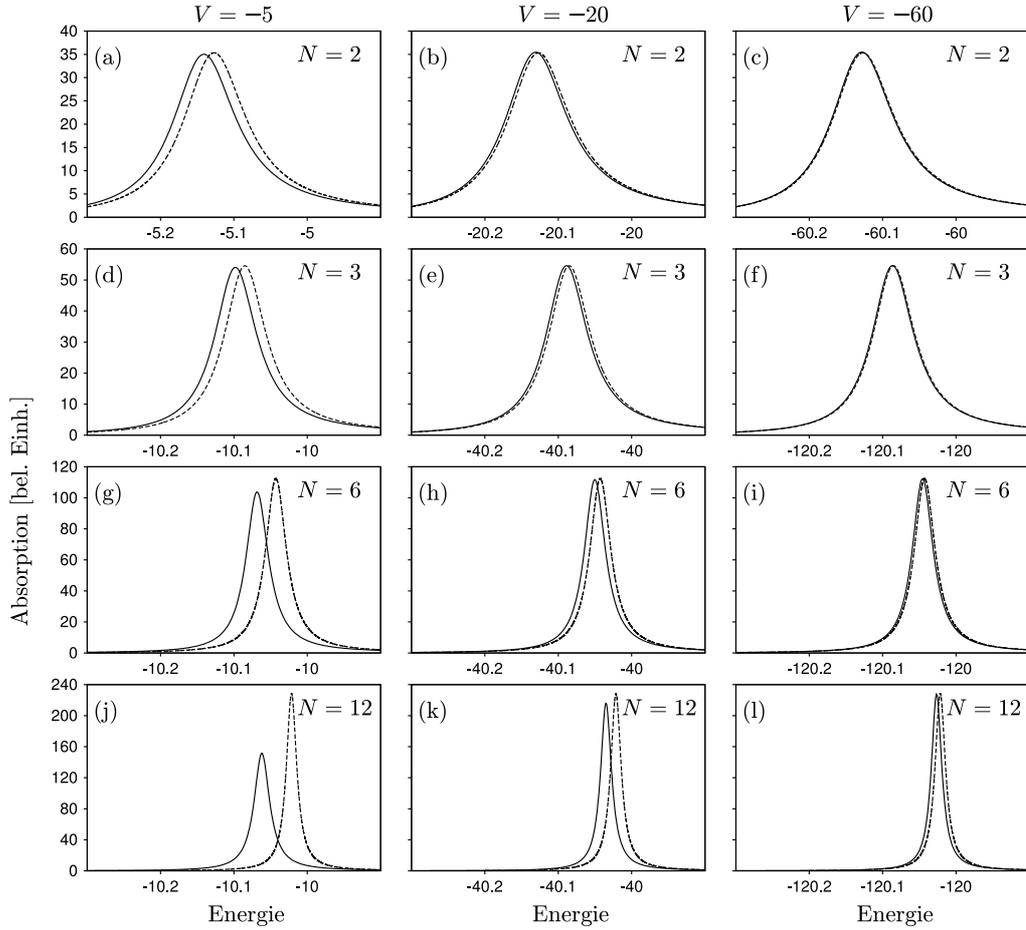


Abbildung 4.14: N -mer-Spektren für großes $|V|/\Delta$, wobei Δ die Breite des Monomer-Spektrums bezeichnet. Vergleich von numerisch berechneten (exakten) N -mer-Spektren (durchgezogene Linien) mit der analytischen Monomer-Linienform (gestrichelt), die man durch die Ersetzung $X \rightarrow X/N$ und Verschiebung um C erhält. Linke Spalte: $V = -5$, mittlere Spalte: $V = -20$, rechte Spalte: $V = -60$. Es sind die verschiedenen Energie- und Absorptionsachsen zu beachten.

verschmälert sich die FWHM des Aggregat-Spektrums um $1/N$.

Abschließende Bemerkungen

Wir haben die Austausch-Verschmälерung des J-Bandes eines eindimensionalen Aggregates untersucht, das im einen Fall mit einer markovschen und im anderen Fall mit einer nicht-markovschen Umgebung wechselwirkt. Im Fall einer markovschen Umgebung trat keine Verschmälерung auf. Für eine nicht-markovsche Umgebung mit einer Lorentz-Spektraldichte fanden wir im Vergleich zur gewöhnlichen $1/\sqrt{N}$ -Verschmälерung eine verstärkte Verschmälерung mit einem Faktor $1/N$. Die gewöhnliche $1/\sqrt{N}$ -Verschmälерung findet man für unkorrelierte gaußsche Unordnung (sowohl für die FWHM als auch für die Standardabweichung des Absorptionsspeaks), aber auch für die Standardabweichung des Aggregat-Spektrums für den hier betrachteten Modell-Hamilton-Operator, der ein Exziton beschreibt, das an harmonische Vibrationen koppelt. Daher sind einige Kommentare zu dem scheinbaren Widerspruch zwischen der $1/\sqrt{N}$ -Verschmälерung, die z. B. in Ref. [83] gefunden wurde, und der $1/N$ -Verschmälерung, die wir bei den hier vorgenommenen Untersuchungen fanden, angebracht, da beide auf dem gleichen Modell-Hamilton-Operator basieren. Es ist wichtig zu beachten, dass das Ausmaß der Verschmälерung entscheidend von der Definition der „Breite“ des Absorptionsspektrums abhängt. Zum Beispiel folgt aus einer Summenregel exakt, dass die Standardabweichung des Absorptionsspektrums des Aggregates unabhängig von der Wechselwirkung V ist; insbesondere ist sie gleich der Standardabweichung des Monomer-Spektrums. Daher tritt keine Verschmälерung auf, wenn man die Standardabweichung, die eine globale Größe des gesamten Spektrums ist, als Maß für die Breite nimmt. Hier ist zu bemerken, dass auch Absorption, die schwach ist, aber weit entfernt von dem Absorptionsspeak liegt, an dem man interessiert ist, zur Standardabweichung beiträgt. In Ref. [83] werden die kleinen elektronischen Beiträge bei hohen Energien, sehr weit entfernt von der betrachteten Absorption, vernachlässigt. Dann findet man, dass die Kopplungsstärke an jede Vibrationsmode um einen Faktor $1/\sqrt{N}$ vermindert ist, was zu einer Absorptionslinienform führt, die ein Poisson mit einer um $1/\sqrt{N}$ gegenüber dem Poisson des Monomer-Spektrums verminderten Standardabweichung ist. Daher erhält man insgesamt eine $1/\sqrt{N}$ -Verschmälерung – wieder basierend auf der Standardabweichung, die kleinen Beiträgen (Vibrationsbeiträgen) weit entfernt vom Mittelwert großes Gewicht gibt.

In den Untersuchungen dieses Abschnittes haben wir die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) eines Absorptionsspeaks betrachtet, die ein lokales Maß für die Breite ist. Es ist anwendbar, wann immer es einen wohldefinierten Peak gibt, wie in den hier vorgenommenen Untersuchungen. Durch die Wahl dieses Maßes vernachlässigen wir den Ausläufer auf der Seite höherer Energien, den man in allen Spektren sieht und der die zusätzliche Breite beim Betrachten der Standardabweichung beisteuert. Des Weiteren sollte erwähnt werden, dass für größere Huang-Rhys-

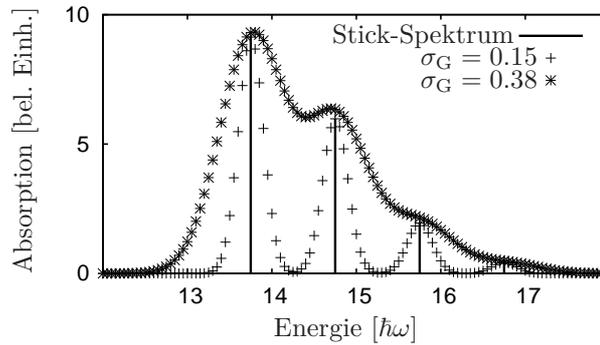


Abbildung 4.15: Poisson mit Huang-Rhys-Faktor $X = 0.61$, mit dem das experimentelle Monomer-Absorptionsspektrum des organischen Farbstoffes Pseudoisocyanin aus Ref. [99] gefittet wird. Vertikale Linien: Stick-Spektrum einer einzelnen effektiven Hochenergie-Mode; Kreuze: Gefaltet mit Gauß-Funktion der Breite $\sigma_G = 0.15$; Sterne: Gefaltet mit Gauß-Funktion mit $\sigma_G = 0.38$. Die Energie-Achse und die Werte von σ_G sind in Einheiten des Stick-Abstandes $\hbar\Omega$ angegeben.

Faktoren, wenn mehr als ein Peak der Vibrationsprogression im Monomer-Spektrum zur FWHM beiträgt, die Verschmälerung der FWHM nicht mehr die einfache $1/N$ -Abhängigkeit haben wird (siehe Anhang A.5).

Die Erkenntnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass bei der Ermittlung von Größen wie der Zahl der kohärent wechselwirkenden Monomere aus der Verschmälerung des Absorptionsspektrums Vorsicht geboten ist, da die Verschmälerung stark vom angenommenen Modell abhängt.

4.5 Kopplung an Kontinuum von Vibrationen – Auswirkung auf den Energietransfer

Wir untersuchen nun mithilfe der CES-Näherung (siehe auch Abschnitte 3.2 und 3.3), wie der Energietransfer entlang eines langen Aggregates durch ein Kontinuum von Vibrationen beeinflusst wird, an das die elektronische Anregung der Monomere koppelt. Dabei nutzen wir ein im Experiment gemessenes kontinuierliches Monomer-Spektrum als Ausgangspunkt. Exemplarisch nehmen wir ein experimentelles Monomer-Spektrum des organischen Farbstoffes Pseudoisocyanin (PIC) aus Ref. [99]. Abbildung 4.15 zeigt einen Fit an dieses gemessene Spektrum (breite Peaks; das gemessene Spektrum selbst ist nicht gezeigt). Mit den diskreten „Sticks“ in Abb. 4.15 wird das Spektrum entsprechend einer einzelnen effektiven Hochenergie-Mode gefittet, an die die elektronische Anregung koppelt. Im nächsten Schritt werden die vier vibronischen Peaks mit einer Gauß-Funktion der Breite σ_G gefaltet. In Abb. 4.15 sind die Fälle $\sigma_G = 0.15$ und $\sigma_G = 0.38$ gezeigt (in Einheiten des Stick-Abstandes $\hbar\Omega$). Der

letztere Wert ergibt eine gute Reproduktion des experimentellen Spektrums [99,155].

Die Vibrationen fließen in den Hamilton-Operator Gl. (2.41) des Aggregates nur über die Vibrationsenergien der Monomere und die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren (FC) ein. Durch „Abtasten“ des Monomer-Spektrums in kleinen Energie-Schritten (Punkte in Abb. 4.15) ermitteln wir diese Energien und FC-Faktoren, die wir dann als Quasi-Kontinuum von Übergängen in den Hamilton-Operator einbeziehen. So kann der Einfluss eines effektiven Kontinuums von vibronischen Übergängen untersucht werden. Dafür verwenden wir die CES-Näherung, bei der im elektronischen Grundzustand der Monomere nur der Vibrationsgrundzustand berücksichtigt wird (im angeregten elektronischen Zustand jedoch mehrere Vibrationszustände), was ein sehr effizientes Berechnen des Energietransfers entlang großer Aggregate ermöglicht. Diese Berechnung des Transfers führen wir auf die gleiche Weise wie in Abschnitt 3.3 durch.

Die resultierende berechnete Wahrscheinlichkeit $P_{n0}(t)$, dafür dass Monomer n zur Zeit t elektronisch angeregt ist, wobei anfänglich alle Anregung auf Monomer 0 lokalisiert ist, ist in Abbildung 4.16 dargestellt. In die Rechnungen sind die beiden verbreiterten Spektren aus Abb. 4.15 mit jeweils 120 diskreten Werten eingeflossen (Punkte in Abb. 4.15). Das Aggregat ist in diesem Fall eine lineare Kette aus 50 identischen Monomeren, wobei Monomer 0 am einen Ende dieser Kette liegt. In Abb. 4.16 ist der Transfer über eine Hälfte des Aggregates bis zu einer Zeit gezeigt, zu der das andere Ende noch nicht erreicht wurde. Es wird nur Nächster-Nachbar-Wechselwirkung $V = V_{n,n+1}$ zwischen den Monomeren berücksichtigt. Die Werte für die Wechselwirkungsenergie $2V$, die an jedem Monomer (außer an den beiden End-Monomeren) vorliegt, und die Breite σ_G der Gauß-Peaks des jeweiligen Spektrums sind in den einzelnen Bilder angegeben.

Die Bilder in der ersten Reihe, Abb. 4.16a, b, c, zeigen den Fall extrem starker Kopplung zwischen den Monomeren. Dieses regelmäßige Muster findet man auch im Fall einer rein elektronischen Beschreibung (ohne Kopplung an Vibrationen), wie schon früh von Merrifield erkannt wurde [180]. Es ist durch

$$P_{n0}(t) = J_n^2\left(\frac{2V}{\hbar}t\right) \quad (4.53)$$

analytisch durch Bessel-Funktionen gegeben [86,180]. Das regelmäßige, oszillierende Muster ist in den Abbildungen a, b und c identisch, was ebenfalls zeigt, dass das rein elektronische Resultat bei extrem starker Wechselwirkung zwischen den Monomeren erreicht ist. Als schwarze durchgezogene Linie ist in den Bildern die Größe $\tilde{n}(t) = (\sum_n n^2 P_{n0}(t))^{1/2}$ aufgetragen, die die mittlere Position des Exzitons angibt und hier das erwartete lineare Verhalten zeigt [86].

Schon für $2V = 10$, was einem Simpson-Peterson-Parameter⁴ von $SP \approx 12$ ent-

⁴der Simpson-Peterson-Parameter $SP = 2V/\Delta$ ist ein Maß für die relative Stärke der Wechselwirkung, wobei Δ die Breite (Standardabweichung) des Monomer-Spektrums ist, s. Gl. (3.55)

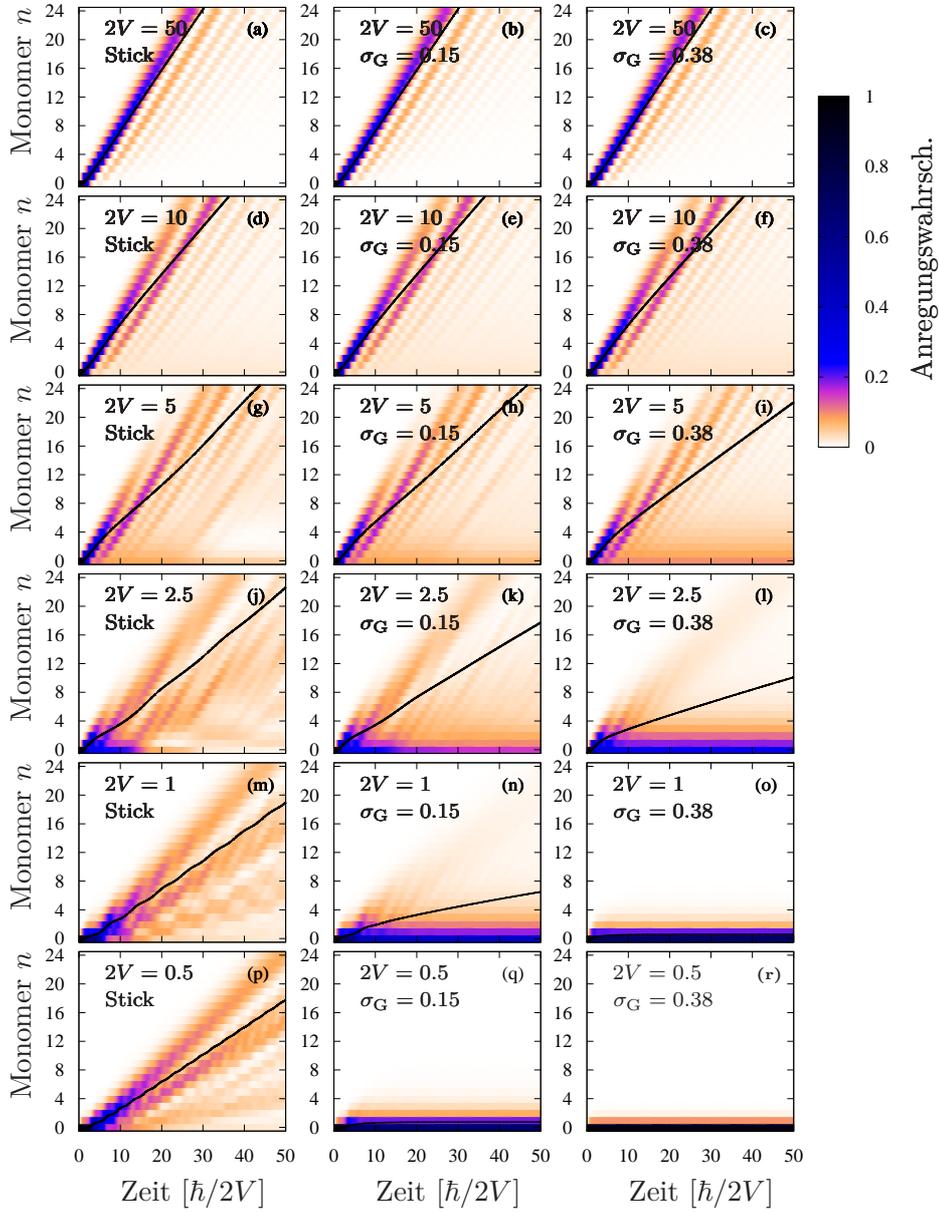


Abbildung 4.16: Wahrscheinlichkeit $P_{n0}(t)$, dafür dass Monomer n zur Zeit t elektronisch angeregt ist. Das Aggregat ist eine lineare Kette aus 50 Monomeren (hier ist nur eine Hälfte des Aggregates gezeigt). Die Werte für die Wechselwirkungsenergie $2V$ und die Faltungsbreite σ_G des Monomer-Spektrums sind in den einzelnen Bildern angegeben. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt $\tilde{n}(t) = (\sum_n n^2 P_{n0}(t))^{1/2}$.

spricht, sieht man jedoch Abweichungen vom Merrifield-Ergebnis, wie Abb. d, e und f zeigen. Das Muster ist zwar immer noch regelmäßig, aber bei größeren Zeiten wird das zweite Maximum ausgeprägter als das erste Maximum und es tritt eine leichte Verlangsamung des Transfers ein, was durch die abnehmende Steigung der $\tilde{n}(t)$ -Linie angezeigt wird. Das verstärkt sich noch ein wenig mit zunehmender Breite σ_G des Monomer-Spektrums. Diese Entwicklung tritt noch deutlicher hervor, wenn die Kopplung zwischen den Monomeren schwächer wird, wie in Abb. g, h und i für $2V = 5$ bzw. $SP \approx 6$ zu sehen ist. Mit fortschreitender Zeit wird die Anregung über das gesamte Aggregat „ausgeschmiert“, auch wenn noch eine Regelmäßigkeit erkennbar ist.

Es ist anzumerken, dass die Breite (Standardabweichung) des Monomer-Spektrums hauptsächlich durch die Breite der Progression der Hochenergie-Mode mit Huang-Rhys-Faktor $X = 0.61$ bestimmt ist. Die Faltung mit den Gauß-Funktionen verändert die Gesamt-Breite nur wenig. Zum Beispiel hat man im Fall $2V = 5$ einen Simpson-Peterson-Parameter $SP = 6.4$ für das Stick-Spektrum und $SP = 5.7$ für das Spektrum mit $\sigma_G = 0.38$.

Die Fälle in Abb. j, k und l erreichen den Bereich intermediärer Kopplung, mit $SP \approx 3$. Man sieht für das Stick-Spektrum in Abb. j ein Ausschmieren eines unregelmäßigen Musters der Anregung und eine ausgeprägte Konzentration von Anregungswahrscheinlichkeit, die in der Nähe der Anfangsposition bleibt. Diese Tendenz nimmt mit größer werdender Breite des Spektrums stark zu, siehe Abb. k und l. Obgleich die durch $\tilde{n}(t)$ angezeigte Transfergeschwindigkeit mit zunehmender Breite des Spektrums beträchtlich abnimmt, bleibt sie doch endlich, was darauf hinweist, dass es immer noch stetigen Transfer entlang der Kette gibt. Jedoch zeigt ein Vergleich der Bilder j, k und l zum ersten Mal einen neuen Effekt, der aus dem Übergang zu einem kontinuierlichen Spektrum bzw. starker Kopplung an ein Kontinuum von Vibrationen hervorgeht: Man sieht eine klare Tendenz der Anregung, die im Fall des Monomer-Stick-Spektrums nicht ersichtlich ist, auf den ersten paar Monomeren gefangen zu bleiben.

Dieses Einfangen der Anregung wird immer ausgeprägter, wenn V weiter reduziert wird und die Breite σ_G erhöht wird. Das ist in den Abbildungen m bis r gezeigt. Für $2V = 1$ findet beim Stick-Spektrum unregelmäßiger Transfer statt, aber für $\sigma_G = 0.38$, Abb. o, kommt dieser vollständig zum Erliegen und $\tilde{n}(t)$ wird zeitlich konstant. Schließlich, im Fall schwacher Kopplung, wird der Effekt beim Übergang zum kontinuierlichen Spektrum sogar noch stärker. Die Abbildungen p, q und r zeigen den Fall $SP = 0.6$. Für das Stick-Spektrum erlangt der Transfer in Abb. p wieder eine konstante Geschwindigkeit und das Muster der Anregung wird wieder regelmäßig. Im Gegensatz dazu bleibt, wenn das Monomer-Spektrum kontinuierlich ist, sogar für $\sigma_G = 0.15$ die Anregung nahe der Anfangsposition gefangen, was sich bei zunehmender Breite des Spektrums noch verstärkt.

In Ref. [86] wird das Einfangen des Exzitons innerhalb eines einfachen (analyti-

schen) Modells interpretiert, in dem das Vibrationswellenpaket im angeregten elektronischen Zustand der Monomere im Fall eines kontinuierlichen Monomer-Spektrums wegen der Kopplung an das Kontinuum von Vibrationen aus dem Überlappungsbereich mit den Vibrationszuständen im elektronischen Grundzustand hinausläuft und nicht wiederkehrt. Die elektronische Anregung kann jedoch nur innerhalb der Zeit zum nächsten Monomer transferiert werden, in der sich das Wellenpaket in diesem Überlappungsbereich befindet. Wenn der Transfer der Anregung wegen einer schwächeren Kopplung V zwischen den Monomeren länger dauert, bleibt das Exziton gefangen.

Um dieses bemerkenswerte Ergebnis des eingefangenen Exzitons mit einer anderen Berechnungsmethode bzw. einem anderen Modell zu bestätigen, haben wir den Energietransfer in einem vergleichbaren Parameterbereich auch mit der NMQSD-ZOFEMethode aus Abschnitt 4.1.5 berechnet. Erste Resultate weisen darauf hin, dass auch hier beim Übergang in den intermediären bzw. schwachen Kopplungsbereich und für ein kontinuierliches verbreitertes Spektrum ein ähnlicher Effekt auftritt. Ein genauer quantitativer Vergleich steht aber noch aus.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Aggregate aus nicht-kovalent aneinander gebundenen Molekülen (Monomeren) betrachtet, die über ihre elektronischen Übergangsdipole miteinander wechselwirken können. Beispiele sind die wechselwirkenden Farbstoffmoleküle in Lichtsammelkomplexen Photosynthese betreibender Lebewesen oder Aggregate aus organischen Farbstoffmolekülen in einem flüssigen Lösungsmittel. In diesen Aggregaten findet ein Transfer von elektronischer Anregungsenergie (electronic excitation transfer, EET) von Monomer zu Monomer statt. Dieser Energietransfer und auch das Absorptionsspektrum solcher Aggregate werden mitunter stark von Vibrationen beeinflusst, sowohl von internen Vibrationen der Monomere als auch von Vibrationen der Umgebung. Je nach experimenteller Situation koppelt die elektronische Anregung an nur einige diskrete (z. B. interne) Vibrationsfreiheitsgrade, bis hin zu einem Kontinuum von Vibrationsfreiheitsgraden (der Umgebung). Die theoretische Beschreibung des EET und der optischen Eigenschaften der Aggregate wird durch die Einbeziehung dieser Vibrationen jedoch beträchtlich erschwert.

Das Ziel dieser Arbeit war es, diesen Einfluss der Vibrationen auf EET und Lichtabsorption der Aggregate besser zu verstehen und Methoden für dessen Beschreibung zu finden. Dazu betrachteten wir zuerst den Fall, in dem die elektronische Anregung nur an wenige diskrete Vibrationsfreiheitsgrade koppelt. Anschließend erweiterten wir die Untersuchungen auf ein Kontinuum von Vibrationsfreiheitsgraden. Wesentliche Kernpunkte der gewonnenen Erkenntnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

1) In der Gruppe von Frank Stienkemeier an der Universität Freiburg wird die sogenannte Helium-Nanotröpfchen-Isolation-Spektroskopie (HENDI) angewendet, bei der sich Monomere und Aggregate in Tröpfchen aus flüssigem Helium mit einer Temperatur von unter 1 K befinden, mit dem sie nur schwach wechselwirken [67]. Diese Methode ermöglicht es, in den Spektren der Monomere die einzelnen Vibrationslinien aufzulösen [67, 96, 97]. Es konnten auch HENDI-Spektren von kleinen Aggregaten des organischen Farbstoffes PTCDA¹ gemessen werden [67]. Erstaunlicherweise zeigten diese gemessenen Aggregat-Spektren jedoch einen ganz anderen Charakter als das HENDI-Monomer-Spektrum von PTCDA: Das Aggregat-Spektrum besteht aus breiten Peaks, die um Größenordnungen breiter sind als die klar separierten, sehr schmalen Vibrationslinien im Monomer-Spektrum (siehe Abb. 3.1) [67]. Dafür hatte

¹3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid, C₂₄H₈O₆

man keine theoretische Erklärung.

In dieser Arbeit konnten wir nun ein einfaches Verständnis dieses experimentellen Aggregat-Spektrums gewinnen (siehe Abschnitt 3.1 oder Ref. [93]). Mit einem Frenkel-Exziton-Modell, in das wir die internen Vibrationsfreiheitsgrade der PTCDA-Monomere einbezogen haben, konnten wir zeigen, dass die Breite der Peaks im Aggregat-Spektrum, zumindest zu einem großen Teil, von einem Quasi-Kontinuum dicht liegender Vibrationslinien stammt. Auch konnten wir mit den Modellrechnungen die Höhen und Abstände der breiten Peaks im gemessenen Spektrum reproduzieren. So haben wir gezeigt, dass die wesentlichen Merkmale des experimentellen Aggregat-Spektrums mit unserem einfachen Modell erklärt werden können.

Zudem haben wir Spektren, bei deren Berechnung wir mehrere interne Vibrationsfreiheitsgrade pro Monomer berücksichtigt haben, mit Spektren für nur einen einzelnen effektiven Vibrationsfreiheitsgrad pro Monomer, ein oft verwendetes Modell (siehe z. B. Ref. [102, 150–156]), verglichen. Das zeigte deutlich, wie sich zusätzliche Vibrationsfreiheitsgrade auswirken, und es wurde klar, dass es allgemein wichtig ist, so viele Vibrationsfreiheitsgrade wie möglich in die Modellrechnungen einzubeziehen – insbesondere für eine realistische Beschreibung von Verbreiterungen in Spektren.

2) Die Methode, mit der wir die PTCDA-HENDI-Spektren berechnet haben, bei der wir die Vibrationsfreiheitsgrade explizit einbeziehen, können wir jedoch nicht für große Aggregate aus hunderten von Monomeren in einem flüssigen Lösungsmittel, einer Festkörpermatrix oder auf einer Oberfläche verwenden, bei denen die elektronische Anregung auch an die vielen Freiheitsgrade der Umgebung koppelt. Denn wir benötigten mit dieser Methode schon für die Berechnung eines Dimer-Spektrums unter Berücksichtigung von etwa sechs Vibrationsfreiheitsgraden mehrere Stunden und der Rechenaufwand wächst exponentiell mit der Zahl der Monomere und der Zahl der Vibrationsfreiheitsgrade an.

Hier hat sich in der Vergangenheit die auf Ebene von Green-Funktionen arbeitende CES-Näherung (coherent exciton scattering) bewährt, die direkt das gemessene kontinuierliche Monomer-Spektrum als Eingabe verwendet – mit ihr konnten experimentelle Spektren verschiedener Aggregate im Detail reproduziert werden [21, 68–70].

Um die Eigenschaften der CES-Näherung und insbesondere ihre guten Ergebnisse für große Aggregate besser zu verstehen, haben wir sie in Abschnitt 3.2 (siehe auch Ref. [94]) innerhalb des einfachen Aggregat-Modells, in dem die elektronische Anregung in jedem Monomer an nur einen einzelnen effektiven Vibrationsfreiheitsgrad koppelt, untersucht. Wie wir in Abschnitt 3.2 dargelegt haben, ist die CES-Näherung bei der Berechnung von Absorptionsspektren in diesem Modell äquivalent dazu, im elektronischen Grundzustand der Monomere nur den Vibrationsgrundzustand zu berücksichtigen. Somit konnten wir die CES-Spektren durch direkte Diagonalisierung des Hamilton-Operators berechnen und mit exakten Spektren vergleichen, bei deren

Berechnung wir mehrere Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand einbezogen haben. Auf diese Weise konnten wir nachvollziehen wie sich die exakten Spektren mit wachsender Zahl von Monomeren im Aggregat immer mehr dem CES-Spektrum, das unabhängig von der Monomer-Anzahl ist, annähern. Zudem erlangten wir Aufschluss über das Verhalten der CES-Näherung in den verschiedenen Parameterbereichen der Wechselwirkungsstärke zwischen den Monomeren: Während für starke und schwache Wechselwirkung (im Vergleich zur Kopplung an den Vibrationsfreiheitsgrad) CES- und exakte Spektren schon ab etwa fünf Monomeren im Aggregat gut übereinstimmen, fanden wir im Bereich intermediärer Wechselwirkung Abweichungen zwischen den Spektren. Wir stellten fest, dass für die in der Vergangenheit erreichte gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Aggregat-Spektren und CES-Spektren (im intermediären Wechselwirkungsbereich) die direkte Verwendung des experimentellen Monomer-Spektrums, bei der implizit viele Umgebungseinflüsse berücksichtigt werden, wichtig ist.

Bisher ist noch unklar, wie mit der CES-Näherung auf Green-Funktion-Ebene, die direkt mit dem experimentellen Monomer-Spektrum arbeitet, der elektronische Energietransfer im Aggregat berechnet werden kann. In dem einfachen Aggregat-Modell mit einem einzelnen effektiven Vibrationsfreiheitsgrad pro Monomer konnten wir aber durch numerisches Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung den EET sowohl mit der CES-Näherung als auch exakt bestimmen, indem wir wieder nur einen beziehungsweise mehrere Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand der Monomere berücksichtigt haben (siehe Abschnitt 3.3 oder Ref. [86]). Dabei fanden wir beim Vergleich von CES- und exaktem EET, dass der EET recht gut mit der CES-Näherung beschrieben werden kann. Auch wurden die unterschiedlichen Merkmale der EET-Dynamik in den verschiedenen Bereichen der Wechselwirkungsstärke zwischen den Monomeren deutlich.

3) In Kapitel 4 betrachteten wir dann Situationen, in denen die elektronische Anregung der Monomere an ein Kontinuum von Vibrationsfreiheitsgraden koppelt. Um den Einfluss dieses Kontinuums von Vibrationen beschreiben zu können, haben wir in dieser Arbeit erstmals den Formalismus der nicht-markovschen Quanten-Zustands-Diffusion (NMQSD) auf die molekularen Aggregate angewendet (siehe Abschnitt 4.1 oder Ref. [92,95,190]). Dadurch konnten wir Bewegungsgleichungen ableiten, die sich nur noch im Raum der elektronischen Freiheitsgrade befinden, jedoch den Einfluss der Vibrationen weiterhin in exakter Weise berücksichtigen. Mit Hilfe der ZOFE-Näherung (zeroth order functional expansion), die in Ref. [63] beschrieben wurde, konnten wir die problematischen Funktionalableitungen in diesen Bewegungsgleichungen behandeln. Daraufhin berechneten wir mit dem NMQSD-Zugang Absorptionsspektren und Energietransfer. Da wir hierbei die Bewegungsgleichungen im kleinen Raum der elektronischen Freiheitsgrade lösen, kann dieser Zugang für recht große Aggregate mit komplexen Umgebungen verwendet werden.

Wir haben gezeigt, dass die NMQSD-ZOFE-Methode trotz der ZOFE-Näherung gut geeignet ist, um die grundlegenden Merkmale der Aggregat-Absorption, wie das schmale J-Band und das breite H-Band, in Abhängigkeit der Anzahl der Monomere und der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Monomeren zu beschreiben.

Beim Energietransfer war es uns möglich, den Übergang von kohärentem zu inkohärentem Transfer zu erfassen. Wir fanden heraus, dass sich von der Breite des J-Bandes nicht ohne Weiteres auf den Einfluss der Vibrationen auf den Energietransfer schließen lässt: Innerhalb eines Parameterbereiches, in dem sich die Form des J-Bandes kaum noch änderte, wandelte sich der Charakter des Energietransfers von einer kohärenten Bewegung der elektronischen Anregung zu einer inkohärenten Diffusion.

4) In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die ZOFE-Näherung für mehrere einfache Probleme keine Näherung ist, sondern das exakte Resultat liefert [174, 175]. Für komplexere Probleme, wie die hier untersuchten molekularen Aggregate, war der Gültigkeitsbereich dieser Näherung jedoch unklar. Um Absorptionsspektren für kleine Aggregate exakt zu berechnen und die Genauigkeit der NMQSD-ZOFE-Methode herauszufinden, haben wir die Methode der Pseudomodern (PM) angewendet (siehe Abschnitt 4.2 oder Ref. [92]). In Abschnitt 4.3 haben wir mit der NMQSD-ZOFE-Methode berechnete Absorptionsspektren mit den exakten Spektren der PM-Methode verglichen. Für starke oder schwache Wechselwirkung zwischen den Monomeren, d. h. wenn die Wechselwirkungsenergie groß oder klein gegenüber der Breite des Monomer-Spektrums ist, fanden wir immer perfekte Übereinstimmung zwischen ZOFE- und PM-Spektren. Im Bereich intermediärer Wechselwirkung zeigten sich, besonders für wenige bestimmte Werte der Wechselwirkungsenergie, jedoch Abweichungen zwischen den Spektren, die aber klein wurden, als die Breite der Spektraldichte vergrößert wurde. Da die NMQSD-ZOFE-Methode über den gesamten Bereich der Wechselwirkungsenergie Spektren lieferte, die einigermaßen gut mit den exakten Spektren übereinstimmen, scheint sie geeignet zu sein, die Lücke zwischen dem Dimer, das für eine Vielfalt von Spektraldichten exakt behandelt werden kann (z. B. mit der PM-Methode), und sehr großen Aggregaten, bei denen semiempirische Näherungen wie die CES-Näherung zu sehr guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment führen, zu schließen.

5) Oft wird die Anzahl der kohärent gekoppelten Monomere aus der Verschmälerung des Absorptionsspektrums des Aggregates im Vergleich zum Monomer-Spektrum abgeschätzt. Gewöhnlicherweise geht man dabei von einer Verschmälerung um einen Faktor $1/\sqrt{N}$ aus (wobei N die Anzahl der Monomere ist), die man z. B. für unkorrelierte gaußsche Unordnung findet [73, 76, 77, 83].

In dieser Arbeit fanden wir allerdings, dass für ein Aggregat, das mit einer markovschen Umgebung wechselwirkt, keine Verschmälerung auftritt (siehe Abschnitt 4.4

oder Ref. [191]). Im Fall einer nicht-markovschen Umgebung fanden wir hingegen eine verstärkte Verschmälerung mit einem Faktor $1/N$. Diese Ergebnisse konnten wir mit analytischen Argumenten auf einfache Weise erklären. Sie zeigen, dass die Zahl der kohärent gekoppelten Monomere nicht ohne Weiteres aus der Verschmälerung des Absorptionsspektrums gefolgert werden kann, da die Verschmälerung stark von dem angenommenen Modell abhängt.

6) In Abschnitt 4.5 haben wir den Energietransfer entlang eines großen Aggregates untersucht, wobei wir wieder äquivalent zur CES-Näherung im elektronischen Grundzustand der Monomere nur den Vibrationsgrundzustand berücksichtigten. Dabei betrachteten wir den Übergang von einem Monomer-Stick-Spektrum, das nur den Einfluss einer einzelnen Hochenergie-Vibrationsmode zeigt, zu einem breiten kontinuierlichen Monomer-Absorptionsspektrum, das man für ein Kontinuum von Vibrationen erhält.

So konnten wir zeigen, dass mit schwächer werdender Wechselwirkung zwischen den Monomeren der Einfluss der Vibrationen zunimmt und den regelmäßigen Charakter und die konstante Geschwindigkeit des Energietransfers zu einer unregelmäßigeren langsameren Bewegung werden lässt. Dieser Effekt wurde durch den Übergang zum verbreiterten Spektrum noch verstärkt und ab einer bestimmten Verbreiterung trat beim Unterschreiten einer gewissen Wechselwirkungsstärke sogar ein „Einfangen“ des Exzitons auf: Die elektronische Anregung bleibt an ihrer anfänglichen Position. Wir zeigten, dass dieses Stoppen des Transfers nur für die verbreiterten Spektren und nicht für das Stick-Spektrum auftritt.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit werfen weiterführende Fragen und Forschungspfade auf. Auf ein paar davon wird im Folgenden kurz eingegangen.

Wir haben in dieser Arbeit gezeigt, dass die in der Gruppe von Frank Stienkemeier gemessenen HENDI-Spektren hervorragend geeignet sind, um sie mit Resultaten aus unseren Modellrechnungen zu vergleichen und somit Aufschluss über eine geeignete theoretische Beschreibung der Aggregate zu erlangen. Das limitierende Problem bei diesem Vergleich war, dass in dem gemessenen Spektrum die einzelnen Anteile von Dimeren, Trimeren und größeren Aggregaten vermischt waren und sich nicht unterscheiden ließen.

Um zu untersuchen, welche Rolle Ladungstransfer-Übergänge, die man für PTCDA-Festkörper findet [149, 192], und Relativbewegungen zwischen den Monomeren [157] spielen, wollen wir diese Einflüsse in zukünftigen Modellrechnungen berücksichtigen. Dann sollten im HENDI-Experiment, um differenziert mit diesen erweiterten Rechnungen vergleichen zu können, die einzelnen Anteile der verschiedenen Aggregate am Spektrum extrahiert werden, z. B. durch Techniken des sogenannten Lochbrennens.

In Abschnitt 3.2 zeigten wir innerhalb des einfachen Modells mit nur einem Vibrationsfreiheitsgrad pro Monomer, dass sich die berechneten exakten Spektren mit wachsender Zahl der Monomere im Aggregat immer mehr den Spektren aus der CES-Näherung annähern. Im Bereich intermediärer Wechselwirkung zwischen den Monomeren, d. h. wenn die Wechselwirkungsenergie ungefähr so groß ist wie die Breite des Monomer-Spektrums, fanden wir jedoch keine solche sukzessive Annäherung mit steigender Zahl der Monomere. In diesem Fall konnten wir allerdings wegen des hohen Rechenaufwandes bei der exakten Rechnung nur bis zum 6-mer gehen. Vom 5-mer zum 6-mer änderte sich das exakte Spektrum jedoch noch deutlich. Mittlerweile haben wir aber eine effizientere Methode zur exakten Berechnung des Aggregat-Spektrums entwickelt², mit der wir auch Spektren größerer Aggregate (~ 15 -mer) berechnen können. Mit dieser neuen Methode sollten wir den Vergleich mit den CES-Spektren für größere Aggregate fortsetzen, um herauszufinden, ob die CES-Näherung im intermediären Wechselwirkungsbereich ab einer größeren Monomeranzahl besser wird.

Das bemerkenswerte Stoppen des Energietransfers aufgrund der Kopplung an ein Vibrationskontinuum, das wir in Abschnitt 4.5 mit Hilfe der CES-Näherung fanden, sollte mit einer anderen Methode bzw. einem anderen Modell verifiziert werden, um sicherzustellen, dass es sich dabei nicht um ein Artefakt der CES-Näherung handelt. Wir haben bereits begonnen, den Energietransfer für eine vergleichbare Situation auch mit der NMQSD-ZOFE-Methode zu untersuchen, und es haben sich erste Hinweise darauf ergeben, dass auch hier eine Art „Einfangen“ des Exzitons auftritt – diese Untersuchungen sollten fortgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit fanden wir, dass der NMQSD-ZOFE-Zugang für Temperatur Null eine effiziente Methode zur Berechnung von Spektren und EET für komplexe Spektraldichten der Umgebung ist. In unserer Arbeitsgruppe erweitern wir diesen Zugang derzeit auf endliche Temperaturen, was ein großes Feld potentieller Anwendungen erschließt. Da die genauen Prinzipien, die die hohe Effizienz des EET in Lichtsammelkomplexen von Lebewesen ermöglichen, immer noch nicht verstanden sind [13], werden wir die EET-Dynamik in diesen Systemen mit dem NMQSD-ZOFE-Zugang untersuchen. Dabei haben wir die Möglichkeit, gemessene Spektraldichten der Umgebung direkt zu verwenden. Da die Methode auf der Propagation einer zeitabhängigen stochastischen Schrödinger-Gleichung basiert, können wir leicht beliebige zeitabhängige Felder, z. B. Laser-Felder, einbeziehen. Das sollte es uns ermöglichen, die sehr informationsreichen Resultate von Pump-Probe- und 2D-Spektroskopie-Experimenten [193–195] zu berechnen, mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen und somit eine detaillierte theoretische Beschreibung zu entwickeln.

Wir haben gezeigt, dass die NMQSD-ZOFE-Methode gut geeignet ist, die komple-

²diese kam auch schon für die Modellrechnungen beim Vergleich mit den PTCDA-HENDI-Spektren zum Einsatz

xe Exziton-Phonon-Wechselwirkung in molekularen Aggregaten mit komplizierten Spektraldichten zu beschreiben. Daher sollte diese Methode auch auf andere Probleme, in denen ein Teilchen oder eine elementare Anregung an Phononen koppelt, angewendet werden – z. B. Elektron-Phonon-Kopplung in Hochtemperatur-Supraleitern [196–198], Polymeren [199], Nanoröhrchen, C₆₀-Molekülen und anderen Fullerenen [200] oder Elektronen, die an Spin-Wellen magnetisch geordneter Systeme koppeln [201].

A Kontinuum von Vibrationen

A.1 NMQSD-ZOFE-Methode: Berechnung von Spektren und Transfer

A.1.1 Geschlossene Bewegungsgleichung für den Operator $\bar{O}_0^{(n)}(t)$

Bei der Berechnung der Aggregat-Absorptionsspektren und des Energietransfers mit der NMQSD-ZOFE-Methode in den Abschnitten 4.1 und 4.3 haben wir die Spektraldichte der Umgebung $J_n(\omega)$ gemäß Gl. (4.37) als Summe von Lorentz-Kurven angesetzt. Dementsprechend ist die Bad-Korrelationsfunktion $\alpha_n(t-s)$ durch die Summe aus Exponentialfunktionen in Gl. (4.36) gegeben. Wie wir im Folgenden zeigen werden, ermöglicht uns das eine einfache numerische Berechnung des Operators $\bar{O}_0^{(n)}(t)$, den wir in der linearen Schrödinger-Gleichung (4.26) zur Berechnung des Spektrums und in der nichtlinearen Gleichung (4.33) zur Berechnung des Transfers benötigen.

Wir definieren zunächst

$$\alpha_{nj}(t-s) \equiv \Gamma_{nj} e^{-i\Omega_{nj}(t-s) - \gamma_{nj}|t-s|}, \quad (\text{A.1})$$

sodass $\alpha_n(t-s)$ nach Gl. (4.36) durch

$$\alpha_n(t-s) = \sum_j \alpha_{nj}(t-s) \quad (\text{A.2})$$

gegeben ist. Des Weiteren definieren wir

$$\bar{O}_0^{(nj)}(t) \equiv \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds \alpha_{nj}(t-s) O_0^{(n)}(t,s) \quad (\text{A.3})$$

mit $\alpha_{nj}(t-s)$ aus Gl. (A.1). Dann gilt wegen Gl. (4.18) und (A.2)

$$\bar{O}_0^{(n)}(t) = \sum_j \bar{O}_0^{(nj)}(t). \quad (\text{A.4})$$

Durch Multiplizieren der Differentialgleichung Gl. (4.21) für $O_0^{(n)}(t,s)$ mit $\alpha_{nj}(t-s)$ und Integrieren mit $\int_0^t ds$ erhalten wir unter Verwendung von Gl. (A.3), Gl. (A.1)

und der Anfangsbedingung $O_0^{(n)}(t, t) = L_n$ (vgl. Gl. (4.17)) eine Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \partial_t \bar{O}_0^{(nj)}(t) &= \Gamma_{nj} L_n - (i\Omega_{nj} + \gamma_{nj}) \bar{O}_0^{(nj)}(t) \\ &+ \left[-\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}}, \bar{O}_0^{(nj)}(t) \right] - \sum_m \left[L_m^\dagger \bar{O}_0^{(m)}(t), \bar{O}_0^{(nj)}(t) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

für $\bar{O}_0^{(nj)}(t)$. Gleichung (A.5) bildet zusammen mit Gleichung (A.4) ein geschlossenes Gleichungssystem, das wir für die Anfangsbedingung $\bar{O}_0^{(nj)}(t=0) = 0$ (wegen Gl. (A.3)) numerisch lösen. Den berechneten Operator $\bar{O}_0^{(n)}(t)$ setzen wir dann bei der Berechnung des Spektrums in Gl. (4.26) und bei der Berechnung des Transfers in Gl. (4.33) ein. Für die numerische Implementierung entwickeln wir alle zu lösenden Gleichungen in der Basis der Ein-Exziton-Zustände $|\pi_n\rangle$ aus Gl. (2.36).

A.1.2 Erzeugung der stochastischen Prozesse

Den reduzierten Dichteoperator $\rho(t)$ für das Aggregat berechnen wir im NMQSD-ZOFE-Zugang, indem wir die stochastische Schrödinger-Gleichung für den elektronischen Zustand $|\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle$ für viele verschiedene Realisierungen der stochastischen Prozesse $z_{t,n}$ numerisch lösen und anschließend gemäß Gl. (4.32) über die verschiedenen Trajektorien mitteln. Um Normerhaltung zu gewährleisten, haben wir für die Berechnung des Energietransfers in Abschnitt 4.1.5 allerdings die nichtlineare Gleichung (4.33) mit den verschobenen stochastischen Prozessen Gl. (4.34) verwendet.

Wir setzen für die Bad-Korrelationsfunktion $\alpha_n(t-s)$ die Summe aus Exponentialfunktionen Gl. (4.36) an. Dementsprechend benötigen wir stochastische Prozesse $z_{t,n}$, deren Korrelationen gemäß Gl. (4.31) durch diese Funktion $\alpha_n(t-s)$ gegeben sind. Solche Prozesse erhalten wir durch

$$z_{t,n} = \sum_j z_{t,nj}, \quad (\text{A.6})$$

aus Prozessen $z_{t,nj}$, die die stochastische Differentialgleichung

$$dz_{t,nj} = (i\Omega_{nj} - \gamma_{nj}) z_{t,nj} dt + \sqrt{2\gamma_{nj}\Gamma_{nj}} dW_{t,nj} \quad (\text{A.7})$$

erfüllen [202]. Hier sind $dW_{t,nj} = \sqrt{dt/2} (\mathcal{N}_1(0,1) + i\mathcal{N}_2(0,1))$ komplexe Wiener-Inkmente, mit Zufallszahlen $\mathcal{N}_1(0,1)$ und $\mathcal{N}_2(0,1)$ aus einer Normalverteilung mit Mittelwert 0 und Varianz 1 [203, 204]. Die Anfangsbedingung ist durch

$$z_{t=0,nj} = \sqrt{\Gamma_{nj}/2} (\mathcal{N}_1(0,1) + i\mathcal{N}_2(0,1)) \quad (\text{A.8})$$

gegeben. Wir erzeugen die benötigten stochastischen Prozesse $z_{t,n}$, indem wir Gl. (A.7)

numerisch lösen¹.

Um die verschobenen stochastischen Prozesse $\check{z}_{t,n}$ aus Gl. (4.34) numerisch zu erzeugen, die wir in der nichtlinearen Schrödinger-Gleichung Gl. (4.33) benötigen, gehen wir folgendermaßen vor: Wir leiten das Integral

$$\Xi_n(t) \equiv \int_0^t ds \alpha_n^*(t-s) \langle L_n^\dagger \rangle_s \quad (\text{A.9})$$

aus Gl. (4.34) nach der Zeit t ab und erhalten mit $\alpha_n(t-s)$ aus Gl. (4.36) eine Differentialgleichung

$$\partial_t \Xi_{nj}(t) = \Gamma_{nj} \langle L_n^\dagger \rangle_t + (i\Omega_{nj} - \gamma_{nj}) \Xi_{nj}(t) \quad (\text{A.10})$$

für Funktionen $\Xi_{nj}(t)$, deren Summe

$$\Xi_n(t) = \sum_j \Xi_{nj}(t) \quad (\text{A.11})$$

das Integral $\Xi_n(t)$ ergibt. Wir lösen die Differentialgleichung Gl. (A.10) numerisch, mit der Anfangsbedingung $\Xi_{nj}(t=0) = 0$, und erhalten somit gemäß Gl. (4.34) die verschobenen Prozesse $\check{z}_{t,n}$ aus den ursprünglichen Prozessen $z_{t,n}$ durch

$$\check{z}_{t,n}^* = z_{t,n}^* + \Xi_n(t). \quad (\text{A.12})$$

Die stochastische Schrödinger-Gleichung Gl. (4.33) für $|\check{\psi}(t)\rangle$ propagieren wir dann numerisch als Stratonovich-Gleichung z. B. mit der einfachen Heun-Methode² [206].

¹da das Rauschen in Gl. (A.7) additiv ist, kann man die Gleichung sowohl als Itô- als auch als Stratonovich-Gleichung auffassen [205].

²die Heun-Methode wird auch als Runge-Kutta-Methode zweiter Ordnung oder als *improved Euler method* bezeichnet.

A.2 Exakt lösbare Fälle

A.2.1 Nicht wechselwirkende Monomere

Hier demonstrieren wir, dass der ZOFE-Zugang für nicht wechselwirkende Monomere auf das exakte Spektrum führt. Dazu zeigen wir, dass der approximative Nullte-Ordnung-Operator $O_0^{(n)}(t, s)$, der im ZOFE-Zugang auftritt (siehe Gl. (4.20)), die grundlegende Konsistenzbedingung Gl. (4.15) oder äquivalent die Entwicklungsgleichung (4.16) erfüllt.

Wir setzen $O_0^{(n)}(t, s)$ in Gl. (4.16) ein. Für nicht wechselwirkende Monomere, d. h. für $V_{nm} = 0$, erhalten wir dann

$$\partial_t O_0^{(n)}(t, s) = 0, \quad (\text{A.13})$$

da die Kommutatoren in Gl. (4.16) verschwinden und die Funktionalableitung Null ergibt. Gleichung (A.13) ergibt zusammen mit der Anfangsbedingung $O_0^{(n)}(s, s) = L_n$ (Gl. (4.17)) die Konstante

$$O_0^{(n)}(t, s) = L_n, \quad (\text{A.14})$$

ohne jede Näherung. Daher ist der ZOFE-Zugang für nicht wechselwirkende Monomere exakt und ergibt das exakte Spektrum, für das in Anhang A.5 eine analytische Formel angegeben wird.

A.2.2 Markovsche Umgebung

Innerhalb des QSD-Zugangs in Abschnitt 4.1.2 wählen wir eine delta-artige Bad-Korrelationsfunktion $\alpha_n(t - s)$, d. h.

$$\alpha_n(t - s) \equiv 2\hbar^2\theta_n\delta(t - s), \quad (\text{A.15})$$

was zu einer markovschen Umgebung führt. Einsetzen von Gl. (A.15) und Gl. (4.17) in Gl. (4.18) liefert

$$\bar{O}^{(n)}(t, \mathbf{z}^*) = \theta_n L_n. \quad (\text{A.16})$$

Somit ist der exakte Operator $\bar{O}^{(n)}(t, \mathbf{z}^*)$ in diesem Markov-Limes unabhängig von \mathbf{z}^* und konstant bezüglich der Zeit t . Wir sehen also, dass der ZOFE-Zugang auch den Markov-Limes umfasst. Durch Einsetzen von Gl. (A.16) in Gl. (4.19) erhalten wir die Schrödinger-Gleichung

$$\partial_t |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}} |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle + \sum_n \left(L_n z_{t,n}^* - \theta_n L_n^\dagger L_n \right) |\psi(t, \mathbf{z}^*)\rangle, \quad (\text{A.17})$$

die die wohlbekannte lineare Markov-QSD-Gleichung ist [207].

A.3 Absorption im Pseudomodenzugang

In diesem Abschnitt zeigen wir, wie wir das Absorptionsspektrum mit dem Zugang der Pseudomodenzugang (PM) aus Abschnitt 4.2 erhalten. Als Anfangszustand des Aggregates nehmen wir

$$|\tilde{\Phi}(t=0)\rangle = |g_{\text{el}}\rangle |g_{\text{PM}}\rangle |\tilde{0}\rangle, \quad (\text{A.18})$$

wobei $|g_{\text{el}}\rangle$ das Produkt der elektronischen Grundzustände aller Monomere aus Gleichung (2.35) ist. Der Zustand $|g_{\text{PM}}\rangle$ ist das Produkt der Grundzustände aller Pseudomodenzugänge und $|\tilde{0}\rangle$ ist der Bad-Zustand, in dem alle Bad-Modenzugänge in ihrem Grundzustand sind. Analog zu Abschnitt 3.1.3 erhält man das Absorptionsspektrum durch Gl. (4.44) mit der Dipol-Korrelationsfunktion

$$\tilde{M}(t) = \langle \tilde{\Phi}(t=0) | \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}} e^{-i\tilde{H}t/\hbar} \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathcal{E}}^* | \tilde{\Phi}(t=0) \rangle, \quad (\text{A.19})$$

wobei $\hat{\vec{\mu}}$ der Gesamt-Dipol-Operator des Aggregates aus Gl. (3.5) ist. Wie in den Abschnitten 3.1.3 und 4.1.4 erhalten wir durch Verwendung von Gl. (3.5) und Gl. (2.33)

$$\tilde{M}(t) = \mu_{\text{tot}}^2 \langle \tilde{\Psi}(t=0) | \tilde{\Psi}(t) \rangle \quad (\text{A.20})$$

mit dem normierten Aggregatzustand

$$|\tilde{\Psi}(t=0)\rangle = |\tilde{\psi}_0\rangle |\tilde{0}\rangle \quad (\text{A.21})$$

und mit $|\tilde{\psi}_0\rangle$ aus Gl. (4.46) und

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \exp(-i\tilde{H}t/\hbar) |\tilde{\Psi}(t=0)\rangle. \quad (\text{A.22})$$

Der Vorfaktor μ_{tot} in Gl. (A.20) ist in Gl. (3.7) definiert. Ähnlich wie in Abschnitt 4.1.4 benutzen wir die Entwicklung

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \int \frac{d^2\tilde{\mathbf{z}}}{\pi} e^{-|\tilde{\mathbf{z}}|^2} |\tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*)\rangle |\tilde{\mathbf{z}}\rangle. \quad (\text{A.23})$$

Hier bezeichnen die $|\tilde{z}_{nj\rho}\rangle = \exp(\tilde{z}_{nj\rho} \tilde{a}_{nj\rho}^\dagger) |\tilde{\xi}_{nj\rho}^0\rangle$ kohärente Bargmann-Zustände und $|\tilde{\mathbf{z}}\rangle = \prod_n \prod_j \prod_\rho |\tilde{z}_{nj\rho}\rangle$. Mit den Gleichungen (A.21), (A.23) und (A.20) erhalten wir

$$\tilde{M}(t) = \mu_{\text{tot}}^2 \langle \tilde{\psi}_0 | \tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^* = 0) \rangle. \quad (\text{A.24})$$

Wir können den Zustand $|\tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^* = 0)\rangle$ analog zu Abschnitt 4.1.2 mit dem QSD-Zugang bestimmen, nun für eine markovsche Umgebung (siehe auch Anhang A.2.2).

Zuerst wird \tilde{H}^e aus Gl. (4.39) ins Wechselwirkungsbild bzgl. \tilde{H}_{env} aus Gl. (4.41) transformiert, was

$$\tilde{H}^e(t) = \tilde{H}_{\text{sys}} + \sum_{n=1}^N \sum_j \left(\tilde{L}_{nj} \tilde{A}_{nj}^\dagger(t) + \tilde{L}_{nj}^\dagger \tilde{A}_{nj}(t) \right) \quad (\text{A.25})$$

ergibt, mit

$$\tilde{A}_{nj}(t) \equiv \sum_\rho \tilde{\kappa}_{nj\rho}^* e^{-i\tilde{\omega}_{nj\rho}t} \tilde{a}_{nj\rho} \quad (\text{A.26})$$

und mit

$$\tilde{L}_{nj} \equiv b_{nj}. \quad (\text{A.27})$$

Mit der Definition von $\tilde{A}_{nj}(t)$ in Gl. (A.26) bekommen wir die Bad-Korrelationsfunktion

$$\tilde{\alpha}_{nj}(t-s) \equiv \langle \tilde{0} | \tilde{A}_{nj}(t) \tilde{A}_{nj}^\dagger(s) | \tilde{0} \rangle = \sum_\rho |\tilde{\kappa}_{nj\rho}|^2 e^{-i\tilde{\omega}_{nj\rho}(t-s)}, \quad (\text{A.28})$$

wobei $|\tilde{0}\rangle$ den Zustand bezeichnet, in dem alle Bad-Moden in ihrem Grundzustand sind.

Wir wollen die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \partial_t |\tilde{\Psi}(t)\rangle = \tilde{H}^e(t) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (\text{A.29})$$

lösen. Durch Einsetzen der Entwicklung Gl. (A.23) in Gl. (A.29) erhalten wir

$$\begin{aligned} \partial_t |\tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_{\text{sys}} |\tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*)\rangle + \sum_{n,j} \tilde{L}_{nj} \tilde{z}_{t,nj}^* |\tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*)\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{n,j} \tilde{L}_{nj}^\dagger \int_0^t ds \tilde{\alpha}_{nj}(t-s) \frac{\delta |\tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*)\rangle}{\delta \tilde{z}_{s,nj}^*} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

mit zeitabhängigen komplexen Zahlen

$$\tilde{z}_{t,nj}^* = -\frac{i}{\hbar} \sum_\rho \tilde{\kappa}_{nj\rho} \tilde{z}_{nj\rho}^* e^{i\tilde{\omega}_{nj\rho}t}. \quad (\text{A.31})$$

Aufgrund von Gl. (4.43) haben wir $\tilde{\alpha}_{nj}(t-s) \propto \delta(t-s)$, d. h. die Umgebung der Pseudomodern ist markovsch. Nun nutzen wir diesen Umstand durch Einsetzen von

Gl. (4.43) in Gl. (A.30) und erhalten

$$\begin{aligned} \partial_t \left| \tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*) \right\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_{\text{sys}} \left| \tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*) \right\rangle + \sum_{n,j} \tilde{L}_{nj} \tilde{z}_{t,nj}^* \left| \tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*) \right\rangle \\ &\quad - \sum_{n,j} \gamma_{nj} \tilde{L}_{nj}^\dagger \tilde{L}_{nj} \left| \tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^*) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Im Fall $\tilde{\mathbf{z}}^* = 0$ ergibt Gl. (A.32) die Entwicklungsgleichung (4.47) aus Abschnitt 4.2.2, d. h.

$$\partial_t \left| \tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^* = 0) \right\rangle = \left(-\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_{\text{sys}} - \sum_{n,j} \gamma_{nj} \tilde{L}_{nj}^\dagger \tilde{L}_{nj} \right) \left| \tilde{\psi}(t, \tilde{\mathbf{z}}^* = 0) \right\rangle. \quad (\text{A.33})$$

Um das Absorptionsspektrum zu berechnen, wird diese Gleichung für den Anfangszustand $\left| \tilde{\psi}_0 \right\rangle$ gelöst.

Numerische Umsetzung

Wir drücken die Schrödinger-Gleichung (4.47) in einer Basis von Produktzuständen

$$\left| \theta_n^\beta \right\rangle \equiv \left| \pi_n \right\rangle \prod_{n=1}^N \prod_j \left| \beta_{nj} \right\rangle \quad (\text{A.34})$$

aus, wobei $\left| \beta_{nj} \right\rangle$ der Vibrationseigenzustand von PM j im elektronischen Grundzustand von Monomer n ist, d. h. er erfüllt

$$\hbar \Omega_{nj} b_{nj}^\dagger b_{nj} \left| \beta_{nj} \right\rangle = \hbar \Omega_{nj} \beta_{nj} \left| \beta_{nj} \right\rangle. \quad (\text{A.35})$$

Aus der Schrödinger-Gleichung (4.47) erhalten wir ein System von gekoppelten Differentialgleichungen für die Komponenten $\left\langle \theta_n^\beta \left| \tilde{\psi}(t) \right\rangle$ bezüglich der Basis Gl. (A.34)

$$\begin{aligned} \partial_t \left\langle \theta_n^\beta \left| \tilde{\psi}(t) \right\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \left(\varepsilon_n + \sum_{m=1}^N \sum_j (\hbar \Omega_{mj} - i \hbar \gamma_{mj}) \beta_{mj} \right) \left\langle \theta_n^\beta \left| \tilde{\psi}(t) \right\rangle \right. \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \sum_j \sqrt{\Gamma_{nj}} \sqrt{\beta_{nj}} \left\langle \theta_n^{(\beta_{11} \dots \beta_{nj-1} \dots)} \left| \tilde{\psi}(t) \right\rangle \right. \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \sum_j \sqrt{\Gamma_{nj}} \sqrt{\beta_{nj} + 1} \left\langle \theta_n^{(\beta_{11} \dots \beta_{nj+1} \dots)} \left| \tilde{\psi}(t) \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq n}^N V_{nm} \left\langle \theta_m^\beta \left| \tilde{\psi}(t) \right\rangle \right. \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Da die zugehörige Matrix sehr dünn besetzt (sparse) ist, können wir das Absorptionsspektrum unter Einbeziehung einiger PMn pro Monomer berechnen. Für die Berechnung der Dipol-Korrelationsfunktion Gl. (4.45) für die Spektren in Abschnitt 4.3 haben wir den Anfangszustand Gl. (4.46) reellwertig gewählt. Unter dieser Bedingung und die Tatsache ausnutzend, dass der Hamilton-Operator, der zu dem Gleichungssystem (A.36) gehört, symmetrisch ist (er ist gleich seiner Transponierten), können wir den Wert der Dipol-Korrelationsfunktion zur Zeit $2t$ durch

$$\tilde{M}(2t) = \mu_{\text{tot}}^2 \left(\left\langle \tilde{\psi}(t) \right| \right)^* \left| \tilde{\psi}(t) \right\rangle \quad (\text{A.37})$$

berechnen [148], wobei der Stern $*$ komplexe Konjugation bezeichnet. Das heißt, die Zeit, die wir für die numerische Propagation der Wellenfunktion benötigen, wird um einen Faktor zwei verkürzt. Hier ist anzumerken, dass das effiziente Berechnungsschema Gl. (A.37) für komplexe Anfangswellenfunktionen nicht mehr anwendbar ist.

A.4 Gleichheit von NMQSD-Spektrum und PM-Spektrum

In diesem Abschnitt zeigen wir, dass für eine Bad-Korrelationsfunktion, die wie in Gl. (4.36) aus einer Summe von Exponentialfunktionen besteht, das Absorptionsspektrum, das man aus dem NMQSD-Zugang erhält, gleich dem mit der PM-Methode bestimmten Spektrum ist. Diese Äquivalenz ist gegeben, wenn die Parameter (Ω_{nj} , γ_{nj} , und Γ_{nj}) der Pseudomodens-Beschreibung aus der entsprechenden Bad-Korrelationsfunktion des NMQSD-Zugangs genommen werden.

Wir beginnen mit dem Hamilton-Operator des PM-Zugangs, der in den Gleichungen (4.39)–(4.42) definiert ist. Er kann als

$$\tilde{H}^e = H_{\text{sys}} + \sum_{n=1}^N \sum_j \sqrt{\Gamma_{nj}} \left(L_n b_{nj}^\dagger + L_n^\dagger b_{nj} \right) + H_{\text{vib}} \quad (\text{A.38})$$

geschrieben werden. Hier ist H_{sys} der Hamilton-Operator, der nur elektronische Freiheitsgrade enthält, und

$$\begin{aligned} H_{\text{vib}} \equiv & \sum_{n=1}^N \sum_j \hbar \Omega_{nj} b_{nj}^\dagger b_{nj} + \sum_{n=1}^N \sum_j \sum_\rho \left(\tilde{\kappa}_{nj\rho}^* \tilde{a}_{nj\rho} b_{nj}^\dagger + \tilde{\kappa}_{nj\rho} \tilde{a}_{nj\rho}^\dagger b_{nj} \right) \\ & + \sum_{n=1}^N \sum_j \sum_\rho \hbar \tilde{\omega}_{nj\rho} \tilde{a}_{nj\rho}^\dagger \tilde{a}_{nj\rho} \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

enthält die Pseudomodens, ihre markovschen Umgebungen und deren entsprechenden

Kopplungen. Wir diagonalisieren H_{vib} , d. h. wir schreiben

$$H_{\text{vib}} = \sum_{n=1}^N \sum_j \sum_{\sigma} \hbar \hat{\omega}_{nj\sigma} c_{nj\sigma}^{\dagger} c_{nj\sigma}, \quad (\text{A.40})$$

mit neuen Frequenzen $\hat{\omega}_{nj\sigma}$ und neuen Vernichtungsoperatoren $c_{nj\sigma}$, die eine Linearkombination

$$c_{nj\sigma} = \chi_{nj\sigma}^* b_{nj} + \sum_{\rho} \zeta_{nj\rho\sigma} \tilde{a}_{nj\rho} \quad (\text{A.41})$$

der ursprünglichen sind, und mit

$$b_{nj} = \sum_{\sigma} \chi_{nj\sigma} c_{nj\sigma}, \quad (\text{A.42})$$

wobei die $\chi_{nj\sigma}$ und $\zeta_{nj\rho\sigma}$ komplexe Koeffizienten sind (das ist in Ref. [208] für reelle Koeffizienten gezeigt und kann einfach auf den hier vorliegenden Fall erweitert werden). Mit Gln. (A.40) und (A.42) hat \tilde{H}^e aus Gl. (A.38) die Form von H^e aus Gln. (4.1)–(4.4) und wir können analog zu Abschnitt 4.1.2 eine Schrödinger-Gleichung im reduzierten Raum von H_{sys} ableiten. Transformieren von \tilde{H}^e aus Gl. (A.38) ins Wechselwirkungsbild bzgl. H_{vib} ergibt

$$\tilde{H}^e(t) = H_{\text{sys}} + \sum_{n=1}^N \left(L_n B_n^{\dagger}(t) + L_n^{\dagger} B_n(t) \right), \quad (\text{A.43})$$

mit

$$B_n(t) \equiv \sum_j \sqrt{\Gamma_{nj}} b_{nj}(t) \quad (\text{A.44})$$

und

$$b_{nj}(t) \equiv e^{iH_{\text{vib}}t/\hbar} b_{nj} e^{-iH_{\text{vib}}t/\hbar}. \quad (\text{A.45})$$

Es ist zu beachten, dass Gl. (A.43) die gleiche Struktur hat wie Gl. (4.5). Unter Verwendung von Gln. (A.42) und (A.40) erhalten wir aus Gl. (A.45)

$$b_{nj}(t) = \sum_{\sigma} \chi_{nj\sigma} c_{nj\sigma} e^{-i\hat{\omega}_{nj\sigma}t}. \quad (\text{A.46})$$

Aus Gln. (A.46) und (A.44) bekommen wir

$$B_n(t) = \sum_j \sqrt{\Gamma_{nj}} \sum_{\sigma} \chi_{nj\sigma} c_{nj\sigma} e^{-i\hat{\omega}_{nj\sigma}t}. \quad (\text{A.47})$$

Als Nächstes setzen wir die Entwicklung

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \int \frac{d^2\hat{\mathbf{z}}}{\pi} e^{-|\hat{\mathbf{z}}|^2} |\varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^*)\rangle |\hat{\mathbf{z}}\rangle \quad (\text{A.48})$$

bezüglich kohärenter Bargmann-Zustände $|\hat{z}_{nj\sigma}\rangle = \exp(\hat{z}_{nj\sigma} c_{nj\sigma}^\dagger) |\hat{\xi}_{nj\sigma}^0\rangle$, wobei $|\hat{\mathbf{z}}\rangle = \prod_n \prod_j \prod_\sigma |\hat{z}_{nj\sigma}\rangle$, in die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t |\tilde{\Psi}(t)\rangle = \tilde{H}^e(t) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (\text{A.49})$$

für den Gesamt-Zustand $|\tilde{\Psi}(t)\rangle$ ein. Das führt zu einer Entwicklungsgleichung

$$\begin{aligned} \partial_t |\varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^*)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} H_{\text{sys}} |\varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^*)\rangle + \sum_n L_n \hat{z}_{t,n}^* |\varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^*)\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_n L_n^\dagger \int_0^t ds \beta_n(t-s) \frac{\delta |\varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^*)\rangle}{\delta \hat{z}_{s,n}^*} \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

für den Zustand $|\varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^*)\rangle$ im Hilbert-Raum des ursprünglichen „Systems“ mit Hamilton-Operator H_{sys} . In Gl. (A.50) werden die zeitabhängigen komplexen Zahlen

$$\hat{z}_{t,n}^* = -\frac{i}{\hbar} \sum_j \sqrt{\Gamma_{nj}} \sum_\sigma \chi_{nj\sigma}^* \hat{z}_{nj\sigma} e^{i\hat{\omega}_{nj\sigma} t} \quad (\text{A.51})$$

und die Korrelationsfunktionen

$$\begin{aligned} \beta_n(t-s) &= \langle B_n(t) B_n^\dagger(s) \rangle_{T=0} = \langle \hat{0} | B_n(t) B_n^\dagger(s) | \hat{0} \rangle \\ &= \sum_j \Gamma_{nj} \sum_\sigma |\chi_{nj\sigma}|^2 e^{-i\hat{\omega}_{nj\sigma}(t-s)} \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

verwendet.

Das NMQSD-Absorptionsspektrum ist gleich dem PM-Spektrum, wenn die zugehörigen Dipol-Korrelationsfunktionen $M(t)$ des NMQSD-Zugangs und $\tilde{M}(t)$ des PM-Zugangs gleich sind. Mit Gln. (A.20)–(A.22) und Gl. (A.48) erhalten wir

$$\tilde{M}(t) = \mu_{\text{tot}}^2 \langle \tilde{0} | \langle g_{\text{PM}} | \langle \psi_0 | \int \frac{d^2\hat{\mathbf{z}}}{\pi} e^{-|\hat{\mathbf{z}}|^2} |\varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^*)\rangle |\hat{\mathbf{z}}\rangle, \quad (\text{A.53})$$

ähnlich wie Gl. (4.24). Wegen Gleichung (A.41) haben wir

$$|g_{\text{PM}}\rangle |\tilde{0}\rangle = |\hat{0}\rangle. \quad (\text{A.54})$$

Mit Gl. (A.54) ergibt Gleichung (A.53)

$$\tilde{M}(t) = \mu_{\text{tot}}^2 \langle \psi_0 | \varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^* = 0) \rangle \quad (\text{A.55})$$

mit dem Anfangszustand

$$|\varphi(t = 0, \hat{\mathbf{z}}^* = 0)\rangle = |\psi_0\rangle. \quad (\text{A.56})$$

Die Dipol-Korrelationsfunktion $\tilde{M}(t)$ der PM-Methode aus Gl. (A.55) ist gleich $M(t)$ aus dem NMQSD-Zugang aus Gl. (4.25), wenn der Zustand $|\varphi(t, \hat{\mathbf{z}}^* = 0)\rangle$ für alle Zeiten t gleich $|\psi(t, \mathbf{z}^* = 0)\rangle$ ist. Daher zeigen wir als Nächstes, dass Gl. (A.50) für $\hat{\mathbf{z}}^* = 0$ äquivalent zu Gl. (4.10) für $\mathbf{z}^* = 0$ ist. Gemäß Gl. (4.14) ersetzen wir die Funktionalableitung in Gl. (4.10) durch den Operator $O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*)$ und die Funktionalableitung in Gl. (A.50) durch einen Operator $\hat{O}^{(n)}(t, s, \hat{\mathbf{z}}^*)$. Es ist jedoch zu beachten, dass wir nicht die ZOFE-Näherung durchführen, sodass unsere Behandlung exakt bleibt. Referenz [63] folgend, kann man die Operatoren $O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*)$ und $\hat{O}^{(n)}(t, s, \hat{\mathbf{z}}^*)$ bzgl. der Funktionale $z_{t,n}^*$ und $\hat{z}_{t,n}^*$ entwickeln und erhält eine Hierarchie von Differentialgleichungen für die verschiedenen Ordnungen $O_0^{(n)}, O_1^{(n)}, \dots$ der Entwicklung. Diese Differentialgleichungen enthalten nicht mehr $z_{t,n}^*$ (und entsprechend $\hat{z}_{t,n}^*$) und sie sind gleich für $O^{(n)}(t, s, \mathbf{z}^*)$ und $\hat{O}^{(n)}(t, s, \hat{\mathbf{z}}^*)$. Somit haben wir $O_0^{(n)} = \hat{O}_0^{(n)}, O_1^{(n)} = \hat{O}_1^{(n)}, \dots$

Nun bleibt nur zu zeigen, dass $\alpha_n(t - s) = \beta_n(t - s)$ in den Gleichungen (4.10) und (A.50). Das werden wir im Folgenden tun. Wir betrachten die zeitliche Ableitung von Gl. (A.45)

$$\partial_t b_{nj}(t) = \frac{i}{\hbar} e^{iH_{\text{vib}}t/\hbar} [H_{\text{vib}}, b_{nj}] e^{-iH_{\text{vib}}t/\hbar}. \quad (\text{A.57})$$

Einsetzen der Definition von H_{vib} aus Gl. (A.39) in Gl. (A.57) ergibt

$$\partial_t b_{nj}(t) = -i\Omega_{nj} b_{nj}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_{\rho} \tilde{\kappa}_{nj\rho}^* \tilde{a}_{nj\rho}(t), \quad (\text{A.58})$$

mit

$$\tilde{a}_{nj\rho}(t) \equiv e^{iH_{\text{vib}}t/\hbar} \tilde{a}_{nj\rho} e^{-iH_{\text{vib}}t/\hbar}. \quad (\text{A.59})$$

Zeitliches Ableiten von Gleichung (A.59) und Einsetzen der Definition von H_{vib} aus Gl. (A.39) liefert

$$\partial_t \tilde{a}_{nj\rho}(t) = -i\tilde{\omega}_{nj\rho} \tilde{a}_{nj\rho}(t) - \frac{i}{\hbar} \tilde{\kappa}_{nj\rho} b_{nj}(t). \quad (\text{A.60})$$

Wir integrieren Gl. (A.60) und erhalten

$$\tilde{a}_{nj\rho}(t) = e^{-i\tilde{\omega}_{nj\rho}t} \tilde{a}_{nj\rho}(0) - \frac{i}{\hbar} \tilde{\kappa}_{nj\rho} \int_0^t ds e^{-i\tilde{\omega}_{nj\rho}(t-s)} b_{nj}(s). \quad (\text{A.61})$$

Einsetzen von $\tilde{a}_{nj\rho}(t)$ aus Gl. (A.61) in Gl. (A.58) ergibt

$$\partial_t b_{nj}(t) = -i\Omega_{nj}b_{nj}(t) - \frac{i}{\hbar}\tilde{A}_{nj}(t) - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds \sum_{\rho} |\tilde{\kappa}_{nj\rho}|^2 e^{-i\tilde{\omega}_{nj\rho}(t-s)} b_{nj}(s) \quad (\text{A.62})$$

mit $\tilde{A}_{nj}(t)$ aus Gl. (A.26). Die $\tilde{A}_{nj}(t)$ sind über die Funktion $\tilde{\alpha}_{nj}(t-s)$ aus Gl. (A.28) korreliert.

Bei Verwendung der PM-Methode ist das Bad markovsch, sodass $\tilde{\alpha}_{nj}(t-s)$ proportional zu einer Delta-Funktion Gl. (4.43) ist. Einsetzen von Gl. (4.43) in Gl. (A.62) führt zu

$$\partial_t b_{nj}(t) = -i\Omega_{nj}b_{nj}(t) - \gamma_{nj}b_{nj}(t) - \frac{i}{\hbar}\tilde{A}_{nj}(t). \quad (\text{A.63})$$

Integration von Gl. (A.63) ergibt

$$b_{nj}(t) = e^{-i\Omega_{nj}t - \gamma_{nj}t} b_{nj}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t ds e^{-i\Omega_{nj}(t-s) - \gamma_{nj}(t-s)} \tilde{A}_{nj}(s). \quad (\text{A.64})$$

Wir setzen nun $b_{nj}(t)$ aus Gl. (A.64) in die Korrelationsfunktion

$$\langle b_{nj}(t)b_{nj}^\dagger(s) \rangle_{T=0} = \langle \hat{0} | b_{nj}(t)b_{nj}^\dagger(s) | \hat{0} \rangle \quad (\text{A.65})$$

ein und erhalten (indem wir einzeln die Fälle $t < s$ und $t > s$ betrachten)

$$\langle b_{nj}(t)b_{nj}^\dagger(s) \rangle_{T=0} = e^{-i\Omega_{nj}(t-s) - \gamma_{nj}|t-s|}. \quad (\text{A.66})$$

Schließlich ergibt Gl. (A.66) zusammen mit der Definition von $B_n(t)$ in Gl. (A.44) und Gl. (A.52) das Ergebnis

$$\beta_n(t-s) = \sum_j \Gamma_{nj} e^{-i\Omega_{nj}(t-s) - \gamma_{nj}|t-s|}, \quad (\text{A.67})$$

das gleich der speziellen Bad-Korrelationsfunktion $\alpha_n(t-s)$ aus Gl. (4.36) für den NMQSD-Zugang ist.

Somit haben wir gezeigt, dass das Absorptionsspektrum, das wir aus der PM-Methode in Abschnitt 4.2 erhalten, gleich dem Spektrum ist, das wir durch Verwendung des NMQSD-Zugangs gemäß Abschnitt 4.1 bekommen.

A.5 Analytische Formel für das Monomer-Absorptionsspektrum

Das Monomer-Absorptionsspektrum ist gegeben durch (siehe auch Gl. (3.3))

$$\mathcal{A}(\nu) = \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\nu t} M(t), \quad (\text{A.68})$$

wobei die Korrelationsfunktion $M(t) = \langle \Psi_0 | e^{-iH^e t} | \Psi_0 \rangle$ für verschiedene konkrete Bad-Korrelationsfunktionen $\alpha(\tau) = \int d\omega e^{-i\omega\tau} J(\omega)$ (hier für Temperatur Null; $J(\omega)$ ist die Spektraldichte der Umgebungsmoden) analytisch bestimmt werden kann. Im Fall der Lorentz-Spektraldichte Gl. (4.52), die wir in Abschnitt 4.4 betrachten, haben wir

$$\alpha(\tau) = \Gamma e^{-i\Omega\tau - \gamma\tau} \quad (\text{A.69})$$

mit $\Gamma = \Omega^2 X$ (da wir in Abschnitt 4.4 immer $\Omega = 1$ setzen, ist der Parameter Γ gleich dem Huang-Rhys-Faktor X). Für dieses $\alpha(\tau)$ kann die Korrelationsfunktion $M(t)$, die in Gl. (A.68) benötigt wird, analytisch ausgewertet werden und wird zu ³

$$M(t) = \exp \left\{ -i\varepsilon' t - \frac{\Gamma}{w^2} \left(wt + e^{-wt} - 1 \right) \right\}, \quad (\text{A.70})$$

wobei ε' die in Gl. (2.26) definierte Monomer-Energie ist und wir die Abkürzung $w = i\Omega + \gamma$ verwendet haben. Einsetzen von Gl. (A.70) in Gl. (A.68) führt auf einen analytischen Ausdruck für das Absorptionsspektrum

$$\mathcal{A}(\nu) = e^{(\tilde{\gamma}^2 - \tilde{\Omega}^2)/\Gamma} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A_k(\nu)}{k!} \left(-\frac{\tilde{\gamma}}{\gamma} \text{sign}(\gamma^2 - \Omega^2) \right)^k, \quad (\text{A.71})$$

mit den Definitionen

$$\tilde{\gamma} = \Gamma\gamma/(\gamma^2 + \Omega^2) \quad (\text{A.72})$$

$$\tilde{\Omega} = \Gamma\Omega/(\gamma^2 + \Omega^2) \quad (\text{A.73})$$

und mit

$$A_k(\nu) = \cos(\theta - kq) \text{Im} L_k(\nu) + \sin(\theta - kq) \text{Re} L_k(\nu), \quad (\text{A.74})$$

wobei $\theta = 2\tilde{\gamma}\tilde{\Omega}/\Gamma$ und $q = \arctan(-2\gamma\Omega/(\gamma^2 - \Omega^2))$. Hier ist

$$L_k(\nu) = \frac{1}{(\nu - k\Omega + \tilde{\Omega} - \varepsilon') - i(\tilde{\gamma} + k\gamma)} \quad (\text{A.75})$$

³Siehe Abschnitt 5.2.5 in Ref. [45].

eine komplexe Lorentz-Funktion. Das Spektrum Gl. (A.71) besteht aus einer Summe von Termen, wobei die Linienform jedes Terms durch $L_k(\nu)$ bestimmt ist. Der Imaginärteil von $L_k(\nu)$ ist eine Lorentz-Kurve, die bei $(k\Omega - \tilde{\Omega} + \varepsilon')$ zentriert ist und eine Breite $(\tilde{\gamma} + k\gamma)$ hat. Daher liegen die Lorentz-Kurven für die verschiedenen k um einen Abstand Ω auseinander und ihre Breite nimmt mit größer werdendem k zu. Der Realteil von $L_k(\nu)$ ist durch die gleiche Lorentz-Kurve gegeben, aber multipliziert mit der linearen Funktion $(\nu - k\Omega + \tilde{\Omega} - \varepsilon')/(\tilde{\gamma} + k\gamma)$.

Da der erste Peak ($k = 0$) in Abschnitt 4.4 von besonderem Interesse ist, weil er das Spektrum für kleine Γ dominiert, betrachten wir ihn genauer. Wir bezeichnen den zugehörigen Term in der Summe in Gl. (A.71) mit $A_0(\nu)$ und haben

$$A_0(\nu) = \frac{\tilde{\gamma}}{(\nu + \tilde{\Omega} - \varepsilon)^2 + \tilde{\gamma}^2} \left(\cos(\theta) + \sin(\theta) \frac{\nu + \tilde{\Omega} - \varepsilon'}{\tilde{\gamma}} \right). \quad (\text{A.76})$$

Für die in den Untersuchungen in Abschnitt 4.4 gewählten Werte, d. h. $\Gamma \leq 0.3$ und $\gamma = 0.4$, ist die Linienform dieses Peaks in guter Näherung eine Lorentz-Kurve mit einer Breite (HWHM), die durch $\tilde{\gamma}$ gegeben ist. Da $\tilde{\gamma} \propto \Gamma$, findet man durch Ersetzen von Γ durch Γ/N , um die Linienform des N -mers im Limes starker Kopplung zu erhalten (wie es in Abschnitt 4.4 gemacht wurde), eine Verschmälerung des N -mer-Peaks um einen Faktor $1/N$ bzgl. des Monomers. Für eine stärkere Kopplung Γ an die Umgebung, wenn neben dem Peak für $k = 0$ auch andere Peaks zur FWHM des Spektrums beitragen, hat die Verschmälerung der FWHM jedoch nicht mehr die einfache $1/N$ -Abhängigkeit.

Literaturverzeichnis

- [1] X. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, F. M. Autenrieth und K. Schulten, *Photosynthetic apparatus of purple bacteria*. Q. Rev. Biophys. **35**, 1–62 (2002).
- [2] R. K. Clayton, *Photosynthesis: physical mechanism and chemical patterns*. Cambridge University Press (1980).
- [3] V. Sundström, T. Pullerits und R. van Grondelle, *Photosynthetic light-harvesting: Reconciling dynamics and structure of purple bacterial LH2 reveals function of photosynthetic unit*. J. Phys. Chem. B **103**, 2327–2346 (1999).
- [4] M. Yang, R. Agarwal und G. R. Fleming, *The mechanism of energy transfer in the antenna of photosynthetic purple bacteria*. J. Photochem. Photobiol. A **142**, 107–119 (2001).
- [5] G. D. Scholes und G. R. Fleming, *Energy transfer and photosynthetic light harvesting*. Adv. Chem. Phys. **132**, 57–130 (2005).
- [6] R. van Grondelle und V. I. Novoderezhkin, *Energy transfer in photosynthesis: experimental insights and quantitative models*. Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 793 – 807 (2006).
- [7] R. J. Cogdell, A. Gall und J. Köhler, *The architecture and function of the light-harvesting apparatus of purple bacteria: from single molecules to in vivo membranes*. Quarterly Reviews of Biophysics **39**, 227–324 (2006).
- [8] V. Sundström, *Femtobiology*. Annu. Rev. Phys. Chem. **59**, 53–77 (2008).
- [9] S. Vassiliev und D. Bruce, *Toward understanding molecular mechanisms of light harvesting and charge separation in photosystem II*. Photosynth. Res. **97**, 75–89 (2008).
- [10] M. K. Sener, C. Jolley, A. Ben-Shem, P. Fromme, N. Nelson, R. Croce und K. Schulten, *Comparison of the light-harvesting networks of plant and cyanobacterial photosystem I*. Biophys. J. **89**, 1630 – 1642 (2005).
- [11] H. van Amerongen, L. Valkunas und R. van Grondelle, *Photosynthetic Excitons*. World Scientific, Singapore (2000).

- [12] R. E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Blackwell Science Ltd (2002).
- [13] Y.-C. Cheng und G. R. Fleming, *Dynamics of light harvesting in photosynthesis*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60**, 241–262 (2009).
- [14] R. J. Cogdell und J. G. Lindsay, *The structure of photosynthetic complexes in bacteria and plants: an illustration of the importance of protein structure to the future development of plant science*. *New Phytol.* **145**, 167–96 (2000).
- [15] R. E. Fenna, B. W. Matthews, J. M. Olson und E. K. Shaw, *Structure of a bacteriochlorophyll-protein from the green photosynthetic bacterium chlorobium limicola: Crystallographic evidence for a trimer*. *J. Mol. Biol.* **84**, 231 – 234 (1974).
- [16] T. Renger, V. May und O. Kühn, *Ultrafast excitation energy transfer dynamics in photosynthetic pigment-protein complexes*. *Physics Reports* **343**, 137 – 254 (2001).
- [17] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mancal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship und G. R. Fleming, *Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems*. *Nature* **446**, 782–786 (2007).
- [18] E. E. Jelley, *Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State*. *Nature* **138**, 1009–1010 (1936).
- [19] G. Scheibe, *Über die Veränderlichkeit des Absorptionsspektrums einiger Sensibilisierungsfarbstoffe und deren Ursache*. *Angewandte Chemie* **49**, 563 (1936).
- [20] G. Scheibe, *Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache*. *Angewandte Chemie* **50**, 212–219 (1937).
- [21] A. Eisfeld und J. S. Briggs, *The J- and H-bands of organic dye aggregates*. *Chem. Phys.* **324**, 376–384 (2006).
- [22] B. Neumann, *On the aggregation behavior of pseudoisocyanine chloride in aqueous solution as probed by UV/vis spectroscopy and static light scattering*. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8268–8274 (2001).
- [23] D. M. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J. P. Rabe und D. A. Vanden Bout, *Uniform exciton fluorescence from individual molecular nanotubes immobilized on solid substrates*. *Nature Nanotechnology* **4**, 658–663 (2009).
- [24] F. C. Spano und S. Mukamel, *Superradiance in molecular aggregates*. *J. Chem. Phys.* **91**, 683 (1989).

-
- [25] A. Eisfeld und J. S. Briggs, *Absorption spectra of quantum aggregates interacting via long-range forces*. Phys. Rev. Lett. **96**, 113003 (2006).
- [26] J. A. Klugkist, V. A. Malyshev und J. Knoester, *Intrinsic optical bistability of thin films of linear molecular aggregates: The two-exciton approximation*. J. Chem. Phys. **128**, 084706 (2008).
- [27] M. Reers, T. W. Smith und L. B. Chen, *J-aggregate formation of a carbocyanine as a quantitative fluorescent indicator of membrane-potential*. Biochemistry **30**, 4480–4486 (1991).
- [28] J. O. Smith, D. A. Olson und B. A. Armitage, *Molecular recognition of PNA-containing hybrids: Spontaneous assembly of helical cyanine dye aggregates on PNA templates*. J. Am. Chem. Soc. **121**, 2686–2695 (1999).
- [29] J. L. Seifert, R. E. Connor, S. A. Kushon, M. Wang und B. A. Armitage, *Spontaneous assembly of helical cyanine dye aggregates on DNA nanotemplates*. J. Am. Chem. Soc. **121**, 2987–2995 (1999).
- [30] A. Chowdhury, S. Wachsmann-Hogiu, P. R. Bangal, I. Raheem und L. A. Peteanu, *Characterization of chiral H and J aggregates of cyanine dyes formed by DNA templating using stark and fluorescence spectroscopies*. J. Phys. Chem. B **105**, 12196–12201 (2001).
- [31] V. N. Dedov, G. C. Cox und B. D. Roufogalis, *Visualisation of mitochondria in living neurons with single- and two-photon fluorescence laser microscopy*. Micron **32**, 653–660 (2001).
- [32] S. N. Rylova, A. Amalfitano, D.-A. Persaud-Sawin, W.-X. Guo, J. Chang, P. J. Jansen, A. D. Proia und R.-M. Boustany, *The CLN3 gene is a novel molecular target for cancer drug discovery*. Cancer Res. **62**, 801–808 (2002).
- [33] T. Tani, *J-Aggregates in Spectral Sensitization of Photographic Materials* In T. Kobayashi (ed.), *J-Aggregates*, . World Scientific (1996).
- [34] T. Kobayashi (ed.) *J-Aggregates*. World Scientific (1996).
- [35] B. O'Regan und M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature **353**, 737–740 (1991).
- [36] S. Kirstein und S. Daehne, *J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: Self-organization of artificial light harvesting complexes*. International Journal of Photoenergy, 20363 (2006).

- [37] T. S. Balaban, M. Linke-Schaetzel, A. D. Bhise, N. Vanthuyne und C. Roussel, *Green self-assembling porphyrins and chlorins as mimics of the natural bacteriochlorophylls c, d, and e*. Eur. J. Org. Chem. **18**, 3919–3930 (2004).
- [38] K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga und H. Arakawa, *Photoelectrochemical properties of J aggregates of benzothiazole merocyanine dyes on a nanostructured TiO₂ film*. J. Phys. Chem. B **106**, 1363–1371 (2002).
- [39] A. Ehret, L. Stuhl und M. T. Spitler, *Spectral sensitization of TiO₂ nanocrystalline electrodes with aggregated cyanine dyes*. J. Phys. Chem. B **105**, 9960–9965 (2001).
- [40] M. Guo, P. Diao, Y.-J. Ren, F. Meng, H. Tian und S.-M. Cai, *Photoelectrochemical studies of nanocrystalline TiO₂ co-sensitized by novel cyanine dyes*. Solar Energy Materials and Solar Cells **88**, 23 – 35 (2005).
- [41] J. R. Mann, M. K. Gannon, T. C. Fitzgibbons, M. R. Detty und D. F. Watson, *Optimizing the photocurrent efficiency of dye-sensitized solar cells through the controlled aggregation of chalcogenoxanthylum dyes on nanocrystalline titania films*. J. Phys. Chem. C **112**, 13057–13061 (2008).
- [42] A. Mishra, M. Fischer und P. Bäuerle, *Metallfreie organische Farbstoffe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen – von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu Designregeln*. Angewandte Chemie **121**, 2510–2536 (2009).
- [43] J. Frenkel, *On the transformation of light into heat in solids. I*. Phys. Rev. **37**, 17–44 (1931).
- [44] J. Frenkel, *On the transformation of light into heat in solids. II*. Phys. Rev. **37**, 1276–1294 (1931).
- [45] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH (2000).
- [46] H.-P. Breuer und F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*. Oxford University Press (2002).
- [47] M. Yang und G. R. Fleming, *Influence of phonons on exciton transfer dynamics: comparison of the Redfield, Förster, and modified Redfield equations*. Chem. Phys. **282**, 163 – 180 (2002).
- [48] G. R. Fleming und M. Cho, *Chromophore-solvent dynamics*. Annu. Rev. Phys. Chem. **47**, 109–134 (1996).

-
- [49] S. Mukamel, *Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, Inc. (1995).
- [50] A. Ishizaki und G. R. Fleming, *On the adequacy of the Redfield equation and related approaches to the study of quantum dynamics in electronic energy transfer*. J. Chem. Phys. **130**, 234110 (2009).
- [51] A. G. Redfield, *On the theory of relaxation processes*. IBM J. Res. Dev. **1**, 19–31 (1957).
- [52] Y. C. Cheng und R. J. Silbey, *Markovian approximation in the relaxation of open quantum systems*. J. Phys. Chem. B **109**, 21399–21405 (2005).
- [53] A. Suarez, R. Silbey und I. Oppenheim, *Memory effects in the relaxation of quantum open systems*. J. Chem. Phys. **97**, 5101–5107 (1992).
- [54] V. I. Novoderezhkin, M. A. Palacios, H. van Amerongen und R. van Grondelle, *Energy transfer dynamics in the LHCII complex of higher plants: Modified Redfield approach*. J. Phys. Chem. B **108**, 10363–10375 (2004).
- [55] M. Schröder, U. Kleinekathöfer und M. Schreiber, *Calculation of absorption spectra for light-harvesting systems using non-Markovian approaches as well as modified Redfield theory*. J. Chem. Phys. **124**, 084903 (2006).
- [56] T. Renger, I. Trostmann, C. Theiss, M. E. Madjet, M. Richter, H. Paulsen, H. J. Eichler, A. Knorr und G. Renger, *Refinement of a structural model of a pigment-protein complex by accurate optical line shape theory and experiments*. J. Phys. Chem. B **111**, 10487–10501 (2007).
- [57] A. Ishizaki und G. R. Fleming, *Unified treatment of quantum coherent and incoherent hopping dynamics in electronic energy transfer: Reduced hierarchy equation approach*. J. Chem. Phys. **130**, 234111 (2009).
- [58] N. Gisin und I. C. Percival, *The quantum-state diffusion model applied to open systems*. Journal of Physics A **25**, 5677–5691 (1992).
- [59] N. Gisin und M. B. Cibils, *Quantum diffusions, quantum dissipation and spin relaxation*. Journal of Physics A **25**, 5165–5176 (1992).
- [60] H. Carmichael, *An Open Systems Approach to Quantum Optics*. Springer Verlag (1993).
- [61] L. Diósi und W. T. Strunz, *The non-Markovian stochastic Schrödinger equation for open systems*. Phys. Lett. A **235**, 569–573 (1997).

- [62] K. Mølmer, Y. Castin und J. Dalibard, *Monte carlo wave-function method in quantum optics*. J. Opt. Soc. Am. B **10**, 524–538 (1993).
- [63] T. Yu, L. Diosi, N. Gisin und W. T. Strunz, *Non-Markovian quantum-state diffusion: Perturbation approach*. Phys. Rev. A **60**, 91–103 (1999).
- [64] J. Piilo, K. Harkonen, S. Maniscalco und K.-A. Suominen, *Open system dynamics with non-Markovian quantum jumps*. Phys. Rev. A **79**, 062112 (2009).
- [65] U. Kleinekathöfer, I. Kondov und M. Schreiber, *Stochastic unraveling of time-local quantum master equations beyond the Lindblad class*. Phys. Rev. E **66**, 037701 (2002).
- [66] H.-P. Breuer, B. Kappler und F. Petruccione, *Stochastic wave-function method for non-Markovian quantum master equations*. Phys. Rev. A **59**, 1633–1643 (1999).
- [67] M. Wewer und F. Stienkemeier, *Molecular versus excitonic transitions in PTCDA dimers and oligomers studied by helium nanodroplet isolation spectroscopy*. Phys. Rev. B **67**, 125201 (2003).
- [68] A. Eisfeld und J. S. Briggs, *The J-band of organic dyes: lineshape and coherence length*. Chem. Phys. **281**, 61–70 (2002).
- [69] A. Eisfeld, R. Kniprath und J. S. Briggs, *Theory of the absorption and circular dichroism spectra of helical molecular aggregates*. J. Chem. Phys. **126**, 104904 (2007).
- [70] A. Eisfeld und J. S. Briggs, *The Shape of the J-band of Pseudoisocyanine*. Chem. Phys. Lett. **446**, 354–358 (2007).
- [71] M. Bednarz, V. A. Malyshev und J. Knoester, *Low-temperature dynamics of weakly localized frenkel excitons in disordered linear chains*. J. Chem. Phys. **120**, 3827–3840 (2004).
- [72] M. Schreiber und Y. Toyozawa, *Numerical experiments on the absorption lineshape of the exciton under lattice-vibrations. I. the overall lineshape*. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 1528–1536 (1982).
- [73] H. Fidder, J. Knoester und D. A. Wiersma, *Optical properties of disordered molecular aggregates: A numerical study*. J. Chem. Phys. **95**, 7880–7890 (1991).
- [74] C. Didraga und J. Knoester, *Optical spectra and localization of excitons in inhomogeneous helical cylindrical aggregates*. J. Chem. Phys. **121**, 10687–10698 (2004).

-
- [75] P. Herman, U. Kleinekathöfer, I. Barvík und M. Schreiber, *Influence of static and dynamic disorder on the anisotropy of emission in the ring antenna subunits of purple bacteria photosynthetic systems*. Chem. Phys. **275**, 1–13 (2002).
- [76] E. W. Knapp, *Lineshapes of molecular aggregates. Exchange narrowing and intersite correlation*. Chem. Phys. **85**, 73–82 (1984).
- [77] V. A. Malyshev, *Localization length of 1-D exciton and low-temperature behavior of radiative lifetime of J-aggregated dye solutions*. J. Lumin. **55**, 225–230 (1993).
- [78] A. V. Malyshev, V. A. Malyshev und F. Dominguez-Adame, *On the low-temperature diffusion of localized frenkel excitons in linear molecular aggregates*. J. Phys. Chem. B **107**, 4418–4425 (2003).
- [79] V. A. Malyshev, A. Rodriguez und F. Dominguez-Adame, *Linear optical properties of one-dimensional Frenkel exciton systems with intersite energy correlations*. Phys. Rev. B **60**, 14140–14146 (1999).
- [80] A. Imamoglu, *Stochastic wave-function approach to non-Markovian systems*. Phys. Rev. A **50**, 3650–3653 (1994).
- [81] B. M. Garraway, *Nonperturbative decay of an atomic system in a cavity*. Phys. Rev. A **55**, 2290–2303 (1997).
- [82] L. Mazzola, S. Maniscalco, J. Piilo, K.-A. Suominen und B. M. Garraway, *Pseudomodes as an effective description of memory: Non-Markovian dynamics of two-state systems in structured reservoirs*. Phys. Rev. A **80**, 012104 (2009).
- [83] P. B. Walczak, A. Eisfeld und J. S. Briggs, *Exchange narrowing of the J-band of molecular dye aggregates*. J. Chem. Phys. **128**, 044505 (2008).
- [84] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel (edd.) *Conical Intersections*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2004).
- [85] M. Born und K. Huang, *The Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press (1954).
- [86] J. Roden, G. Schulz, A. Eisfeld und J. Briggs, *Electronic energy transfer on a vibronically coupled quantum aggregate*. J. Chem. Phys. **131**, 044909 (2009).
- [87] E. S. Medvedev und V. I. Osherov, *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules*. Band 57, *Springer Series in Chemical Physics* Springer-Verlag (1995).

- [88] J. S. Briggs und A. Herzenberg, *Sum rules for the vibronic spectra of helical polymers*. J. Phys. B **3**, 1663–1676 (1970).
- [89] J. S. Briggs und A. Herzenberg, *Bandshapes in polymer spectra*. Mol. Phys. **21**, 865–879 (1971).
- [90] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship und G. R. Fleming, *Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis*. Nature **434**, 625–628 (2005).
- [91] J. Seibt, K. Renziehausen, D. V. Voronine und V. Engel, *Probing the geometry dependence of molecular dimers with two-dimensional-vibronic spectroscopy*. J. Chem. Phys. **130**, 134318 (2009).
- [92] J. Roden, W. T. Strunz und A. Eisfeld, *Non-Markovian quantum state diffusion for absorption spectra of molecular aggregates*. J. Chem. Phys. akzeptiert (2010) arXiv:1008.3567v1.
- [93] J. Roden, A. Eisfeld, M. Dvořák, O. Bünermann und F. Stienkemeier, *Vibronic lineshapes of PTCDA oligomers in helium nanodroplets*. J. Chem. Phys. eingereicht (2010) arXiv:1009.0911v1.
- [94] J. Roden, A. Eisfeld und J. S. Briggs, *The J- and H-bands of dye aggregate spectra: Analysis of the coherent exciton scattering (CES) approximation*. Chem. Phys. **352**, 258–266 (2008).
- [95] J. Roden, A. Eisfeld, W. Wolff und W. T. Strunz, *Influence of complex exciton-phonon coupling on optical absorption and energy transfer of quantum aggregates*. Phys. Rev. Lett. **103**, 058301 (2009).
- [96] M. Wewer und F. Stienkemeier, *Laser-induced fluorescence spectroscopy of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydrid (PTCDA) in helium nanodroplets*. J. Chem. Phys. **120**, 1239–1244 (2004).
- [97] M. Wewer und F. Stienkemeier, *Laser-induced fluorescence spectroscopy of N,N-dimethyl 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide monomers and oligomers attached to helium nanodroplets*. Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 1171–1175 (2005).
- [98] W. West und S. Pearce, *The dimeric state of cyanine dyes*. J. Phys. Chem. **69**, 1894–1903 (1965).
- [99] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier und W. Kaiser, *The first step of aggregation of PIC: The dimerization*. Chem. Phys. Lett. **83**, 498–502 (1981).

-
- [100] I. Baraldi, M. Caselli, F. Momicchioli, G. Ponterini und D. Vanossi, *Dimerization of green sensitizing cyanines in solution. A spectroscopic and theoretical study of the bonding nature*. Chem. Phys. **275**, 149–165 (2002).
- [101] R. Sabaté und J. Estelrich, *Determination of the dimerization constant of pinacyanol: Role of the thermochromic effect*. Spectrochimica Acta Part A **70**, 471–476 (2008).
- [102] J. Seibt, T. Winkler, K. Renziehausen, V. Dehm, F. Würthner, H.-D. Meyer und V. Engel, *Vibronic transitions and quantum dynamics in molecular oligomers: A theoretical analysis with an application to aggregates of perylene bisimides*. J. Phys. Chem. A **113**, 13475–13482 (2009).
- [103] J. Guthmüller, F. Zutterman und B. Champagne, *Multimode simulation of dimer absorption spectra from first principles calculations: Application to the 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide dimer*. J. Chem. Phys. **131**, 154302 (2009).
- [104] G. Scheibe, *Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen*. Kolloid-Zeitschrift **82**, 1–14 (1938).
- [105] J. Moll, S. Dähne, J. R. Durrant und D. A. Wiersma, *Optical-dynamics of excitons in J-aggregates of a carbocyanine dye*. J. Chem. Phys. **102**, 6362–6370 (1995).
- [106] F. C. Spano, *Analysis of the UV/vis and CD spectral line shapes of carotenoid assemblies: Spectral signatures of chiral H-aggregates*. J. Am. Chem. Soc. **131**, 4267–4278 (2009).
- [107] C. Spitz, S. Dähne, A. Ouart und H. W. Abraham, *Proof of chirality of J-aggregates spontaneously and enantioselectively generated from achiral dyes*. J. Phys. Chem. B **104**, 8664–8669 (2000).
- [108] P. Reineker, C. Warns, T. Neidlinger und I. Barvák, *Exciton transport in dynamically disordered molecular aggregates: Influence on optical line shapes*. Chem. Phys. **177**, 715–726 (1993).
- [109] D. L. Akins, S. Özçelik, H. R. Zhu und C. Guo, *Fluorescence decay kinetics and structure of aggregated tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin*. J. Phys. Chem. **100**, 14390–14396 (1996).
- [110] V. P. Klochkov, *Broadening of vibrational bands in spectra of complex organic molecules (review)*. J. Appl. Spectrosc. **34**, 251–259 (1981).

- [111] I. Renge und U. P. Wild, *Solvent, temperature, and excitonic effects in the optical spectra of pseudoisocyanine monomer and J-aggregates*. J. Phys. Chem. A **101**, 7977–7988 (1997).
- [112] S. R. Forrest, P. E. Burrows, E. I. Haskal und F. F. So, *Ultrahigh-vacuum quasi-epitaxial growth of model van der Waals thin films*. Phys. Rev. B **49**, 11309–11321 (1994).
- [113] S. R. Forrest, *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*. Chem. Rev. **97**, 1793 (1997).
- [114] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich und G. Leising, *Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene)*. Adv. Mater. **4**, 36–37 (1992).
- [115] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawengi und V. Bulovic, *Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices*. Nature **420**, 800–803 (2002).
- [116] G. Horowitz, *Organic field-effect transistor*. Adv. Mater **10**, 365 (1998).
- [117] C. D. Dimitrakopoulos und P. R. L. Malenfant, *Organic thin film transistors for large area electronics*. Adv. Mater. **14**, 99–117 (2002).
- [118] A. R. Murphy und J. M. J. Fréchet, *Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors*. Chem. Rev. **107**, 1066–1096 (2007).
- [119] H. Klauk, *Organic Electronics*. Wiley-VCH (2006).
- [120] P. Peumans, V. Bulovic und S. R. Forrest, *Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes*. Appl. Phys. Lett. **76**, 2650–2652 (2000).
- [121] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*. J. Mater. Res. **19** (2004).
- [122] B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J.-H. Yum, P. Comte, T. Torres, J. M. J. Fréchet, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und M. D. McGehee, *Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes*. Nature Photonics **3**, 667 (2009).
- [123] C. Brabec, V. Dyakonov und U. Scherf, *Organic Photovoltaics*. Wiley-VCH (2008).
- [124] H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo und T. Fritz, *In situ differential reflectance spectroscopy of thin crystalline films of PTCDA on different substrates*. Phys. Rev. B **71**, 165207 (2005).

-
- [125] M. Schneider, E. Umbach und M. Sokolowski, *Growth-dependent optical properties of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) films on Ag(111)*. Chem. Phys. **325**, 185–192 (2006).
- [126] H. Huang, S. Chen, X. Gao, W. Chen und A. T. S. Wee, *Structural and electronic properties of PTCDA thin films on epitaxial graphene*. ACS Nano **3**, 3431–3436 (2009).
- [127] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic und S. R. Forrest, *Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA*. Phys. Rev. B **54**, 13748–13758 (1996).
- [128] R. Scholz, A. Kobitski, T. U. Kampen, M. Schreiber, D. R. T. Zahn, G. Jungnickel, M. Elstner, M. Sternberg und T. Frauenheim, *Resonant raman spectroscopy of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride epitaxial films*. Phys. Rev. B **61**, 13659–13669 (2000).
- [129] E. I. Haskal, Z. Shen, P. E. Burrows und S. R. Forrest, *Excitons and exciton confinement in crystalline organic thin films grown by organic molecular-beam deposition*. Phys. Rev. B **51**, 4449–4462 (1995).
- [130] A. Y. Kobitski, R. Scholz, D. R. T. Zahn und H. P. Wagner, *Time-resolved photoluminescence study of excitons in A-PTCDA as a function of temperature*. Phys. Rev. B **68**, 155201 (2003).
- [131] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Bröker, R. L. Johnson, F. Schreiber und N. Koch, *PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111): Correlation of interface charge transfer to bonding distance*. Organic Electronics **9**, 111–118 (2008).
- [132] V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin und M. E. Thompson, *Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) I. spectroscopic properties of thin films and solutions*. Chem. Phys. **210**, 1–12 (1996).
- [133] E. Engel, K. Schmidt, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J. Assa, H. Fröb, K. Leo und M. Hoffmann, *Transient absorption spectroscopy and quantum-chemical studies of matrix-isolated perylene derivatives*. Phys. Rev. B **73**, 245216 (2006).
- [134] A. Stiebeiner, O. Rehband, R. Garcia-Fernandez und A. Rauschenbeutel, *Ultra-sensitive fluorescence spectroscopy of isolated surface-adsorbed molecules using an optical nanofiber*. Opt. Express **17**, 21704–21711 (2009).
- [135] N. Dori, M. Menon, L. Kilian, M. Sokolowski, L. Kronik und E. Umbach, *Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory*. Phys. Rev. B **73**, 195208 (2006).

- [136] J. Sauther, J. Wüsten, S. Lach und C. Ziegler, *Gas phase and bulk ultraviolet photoemission spectroscopy of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, and 1,8-naphthalenedicarboxylic anhydride*. J. Chem. Phys. **131**, 034711 (2009).
- [137] F. Stienkemeier und A. F. Vilesov, *The electronic spectroscopy in helium droplets*. J. Chem. Phys. **115**, 10119–10137 (2001).
- [138] R. Lehnig und A. Slenczka, *Emission spectra of free base phthalocyanine in superfluid helium droplets*. J. Chem. Phys. **118**, 8256–8260 (2003).
- [139] R. Lehnig und A. Slenczka, *Spectroscopic investigation of the solvation of organic molecules in superfluid helium droplets*. J. Chem. Phys. **122**, 244317 (2005).
- [140] P. Carcabal, R. Schmied, K. K. Lehmann und G. Scoles, *Helium nanodroplet isolation spectroscopy of perylene and its complexes with oxygen*. J. Chem. Phys. **120**, 6792–6793 (2004).
- [141] J. Frenkel, *Zur Theorie der Resonanzverbreiterung von Spektrallinien*. Zeitschrift für Physik A **59**, 198 (1930).
- [142] J. Tiggesbäumker und F. Stienkemeier, *Formation and properties of metal clusters isolated in helium droplets*. Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 4748–4770 (2007).
- [143] M. Hartmann, N. Pörtner, B. Sartakov und J. P. Toennies, *High resolution infrared spectroscopy of single SF₆ molecules in helium droplets. I. size effects in ⁴He droplets..* J. Chem. Phys. **110**, 5109–5123 (1999).
- [144] C. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied und G. Scoles, *Helium nanodroplet isolation rovibrational spectroscopy: Methods and recent results*. J. Chem. Phys. **115**, 10090 (2001).
- [145] A. Eisfeld, *A simple method to obtain information on the conformation of dipole-dipole coupled dimers*. Chem. Phys. Lett. **445**, 321–324 (2007).
- [146] M. Lax, *The Franck-Condon principle and its application to crystals*. J. Chem. Phys. **20**, 1752–1760 (1952).
- [147] F. J. Harris, *On the use of windows for harmonic analysis with the discrete fourier transform*. Proceedings of the IEEE **66**, 51 (1978).
- [148] V. Engel, *The calculation of autocorrelation functions for spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. **189**, 76 – 78 (1992).

-
- [149] L. Gisslén und R. Scholz, *Crystallochromy of perylene pigments: Interference between Frenkel excitons and charge-transfer states*. Phys. Rev. B **80**, 115309 (2009).
- [150] A. Witkowski und W. Moffitt, *Electronic spectra of dimers: Derivation of the fundamental vibronic equation*. J. Chem. Phys. **33**, 872–875 (1960).
- [151] R. E. Merrifield, *Vibronic states of dimers*. Radiat. Res. **20**, 154–160 (1963).
- [152] R. L. Fulton und M. Gouterman, *Vibronic coupling. II. spectra of dimers*. J. Chem. Phys. **41**, 2280–2286 (1964).
- [153] A. Witkowski, *Coupling of the Molecular Exciton with the Nuclear Vibrations* In Sinanoğlu (ed.), *Modern Quantum Chemistry III*, 161–175. Academic Press (1965).
- [154] P. O. J. Scherer und S. F. Fischer, *On the theory of vibronic structure of linear aggregates. application to pseudoisocyanin (PIC)*. Chem. Phys. **86**, 269–283 (1984).
- [155] A. Eisfeld, L. Braun, W. T. Strunz, J. S. Briggs, J. Beck und V. Engel, *Vibronic energies and spectra of molecular dimers*. J. Chem. Phys. **122**, 134103 (2005).
- [156] J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, Z. Chen, V. Dehm und F. Würthner, *On the geometry dependence of molecular dimer spectra with an application to aggregates of perylene bisimide*. Chem. Phys. **328**, 354–362 (2006).
- [157] R. F. Fink, J. Seibt, V. Engel, M. Renz, M. Kaupp, S. Lochbrunner, H.-M. Zhao, J. Pfister, F. Würthner und B. Engels, *Exciton trapping in pi-conjugated materials: A quantum-chemistry-based protocol applied to perylene bisimide dye aggregates*. J. Am. Chem. Soc. **130**, 12858–12859 (2008).
- [158] E. W. Knapp, P. O. J. Scherer und S. F. Fischer, *On the lineshapes of vibronically resolved molecular aggregate spectra application to pseudoisocyanin (PIC)*. Chem. Phys. Lett. **111**, 481–486 (1984).
- [159] N. Lu und S. Mukamel, *Polaron and size effects in optical line shapes of molecular aggregates*. J. Chem. Phys. **95**, 1588–1607 (1991).
- [160] V. A. Malyshev, *Reduction of Stokes losses in one-dimensional molecular aggregates*. Opt. Spectrosc. **84**, 195–200 (1998).
- [161] I. Barvák, C. Warns, T. Neidlinger und P. Reineker, *Simulation of excitonic optical line shapes of cyclic molecular aggregates with 9 and 18 units: influence of quasi-static and dynamic disorder*. Chem. Phys. **240**, 173–189 (1999).

- [162] I. Barvík, C. Warns, T. Neidlinger und P. Reineker, *Erratum to: Simulation of excitonic optical line shapes of cyclic molecular aggregates with 9 and 18 units: influence of quasi-static and dynamic disorder [chemical physics 240 (1999) 173-189]*. Chem. Phys. **255**, 403–405 (2000).
- [163] J. Schütze, B. Brüggemann, T. Renger und V. May, *Theory of linear absorption spectra of biological and non-biological chromophore complexes*. Chem. Phys. **275**, 333–354 (2002).
- [164] F. C. Spano, Z. Zhao und S. C. J. Meskers, *Analysis of the vibronic fine structure in circularly polarized emission spectra from chiral molecular aggregates*. J. Chem. Phys. **120**, 10594–10604 (2004).
- [165] V. V. Egorov und M. V. Alfimov, *Theory of the J-band: from the Frenkel exciton to charge transfer*. Physics-Uspekhi **50**, 985–1029 (2007).
- [166] W. T. Simpson und D. L. Peterson, *Coupling strength for resonance force transfer of electronic energy in Van der Waals solids*. J. Chem. Phys. **26**, 588–593 (1957).
- [167] D. J. Heijs, V. A. Malyshev und J. Knoester, *Decoherence of excitons in multichromophore systems: Thermal line broadening and destruction of superradiant emission*. Phys. Rev. Lett. **95**, 177402 (2005).
- [168] A. V. Lukashin und M. D. Frank-Kamenetskiĭ, *Comparison of different theoretical descriptions of vibronic spectra of molecular aggregates*. Chem. Phys. Lett. **45**, 36–40 (1977).
- [169] J. S. Briggs und A. Herzenberg, *The absorption bandshape of a molecular dimer*. Mol. Phys. **23**, 203–208 (1972).
- [170] J. S. Briggs und A. Herzenberg, *Vibrational effects in the absorption spectrum of polymer rods*. Proc. Phys. Soc. **92**, 159–164 (1967).
- [171] R. L. Fulton und M. Gouterman, *Vibronic coupling. I. mathematical treatment for two electronic states*. J. Chem. Phys. **35**, 1059–1071 (1961).
- [172] P. O. J. Scherer, *On the electronic and vibronic structure of PIC-aggregates*. Adv. Mater. **7**, 451–453 (1995).
- [173] F. C. Spano, *Emission from aggregates of oligo-phenylene vinylenes: a recipe for superradiant H-aggregates*. Chem. Phys. Lett. **331**, 7–13 (2000).
- [174] L. Diósi, N. Gisin und W. T. Strunz, *Non-Markovian quantum state diffusion*. Phys. Rev. A **58**, 1699–1712 (1998).

- [175] W. T. Strunz, L. Diósi und N. Gisin, *Open system dynamics with non-Markovian quantum trajectories*. Phys. Rev. Lett. **82**, 1801–1805 (1999).
- [176] V. Bargmann, *On a Hilbert space of analytic functions and an associated integral transform part I*. Commun. Pure Appl. Math. **14**, 187 (1961).
- [177] W. T. Strunz und T. Yu, *Convolutionless non-Markovian master equations and quantum trajectories: Brownian motion*. Phys. Rev. A **69**, 052115 (2004).
- [178] V. Malyshev und P. Moreno, *Hidden structure of the low-energy spectrum of a one-dimensional localized Frenkel exciton*. Phys. Rev. B **51**, 14587–14593 (1995).
- [179] I. de Vega, D. Alonso, P. Gaspard und W. T. Strunz, *Non-Markovian stochastic Schrödinger equations in different temperature regimes: A study of the spin-boson model*. J. Chem. Phys. **122**, 124106 (2005).
- [180] R. E. Merrifield, *Propagation of electronic excitation in insulating crystals*. J. Chem. Phys. **28**, 647–650 (1958).
- [181] J. Bonča, S. A. Trugman und I. Batistić, *Holstein polaron*. Phys. Rev. B **60**, 1633–1642 (1999).
- [182] J. Guthmuller, F. Zutterman und B. Champagne, *Prediction of vibronic coupling and absorption spectra of dimers from time-dependent density functional theory: The case of a stacked streptocyanine*. J. Chem. Theory Comput. **4**, 2094–2100 (2008).
- [183] C. Meier und D. J. Tannor, *Non-Markovian evolution of the density operator in the presence of strong laser fields*. J. Chem. Phys. **111**, 3365–3376 (1999).
- [184] P. W. Anderson und P. R. Weiss, *Exchange narrowing in paramagnetic resonance*. Rev. Mod. Phys. **25**, 269–276 (1953).
- [185] J. Köhler, A. M. Jayannavar und P. Reineker, *Excitonic line shapes of disordered solids*. Zeitschrift für Physik B **75**, 451–457 (1989).
- [186] A. Blumen und R. Silbey, *Exciton line shapes and migration with stochastic exciton lattice coupling*. J. Chem. Phys. **69**, 3589–3596 (1978).
- [187] M. Wubs und J. Knoester, *Exchange narrowing in dynamically disordered molecular aggregates*. Chem. Phys. Lett. **284**, 63–70 (1998).
- [188] S. M. Vlaming, V. A. Malyshev und J. Knoester, *Localization properties of one-dimensional Frenkel excitons: Gaussian versus Lorentzian diagonal disorder*. Phys. Rev. B **79**, 205121 (2009).

- [189] A. Eisfeld, S. M. Vlaming, V. A. Malyshev und J. Knoester, *Excitons in molecular aggregates with Lévy-type disorder: Anomalous localization and exchange broadening of optical spectra*. Phys. Rev. Lett. **105**, 137402 (2010).
- [190] J. Roden, W. Strunz und A. Eisfeld, *Spectral properties of molecular oligomers. a non-Markovian quantum state diffusion approach..* Int. J. Mod. Phys. B akzeptiert (2009) arXiv:1008.3611v1.
- [191] J. Roden und A. Eisfeld, *Anomalous strong exchange narrowing in excitonic systems*. J. Chem. Phys. eingereicht (2010).
- [192] M. I. Alonso, M. Garriga, N. Karl, J. O. Ossó und F. Schreiber, *Anisotropic optical properties of single crystalline PTCDA studied by spectroscopic ellipsometry*. Organic Electronics **3**, 23 – 31 (2002).
- [193] S. Mukamel, *Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations*. Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 691–729 (2000).
- [194] D. M. Jonas, *Two-dimensional femtosecond spectroscopy*. Annu. Rev. Phys. Chem. **54**, 425–463 (2003).
- [195] M. H. Cho, T. Brixner, I. Stiopkin, H. Vaswani und G. R. Fleming, *Two dimensional electronic spectroscopy of molecular complexes*. Journal Of The Chinese Chemical Society **53**, 15–24 (2006).
- [196] A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain und Z.-X. Shen, *Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors*. Nature **412**, 510–514 (2001).
- [197] A. S. Mishchenko und N. Nagaosa, *Electron-phonon coupling and a polaron in the $t - J$ model: From the weak to the strong coupling regime*. Phys. Rev. Lett. **93**, 036402 (2004).
- [198] K. M. Shen, F. Ronning, D. H. Lu, W. S. Lee, N. J. C. Ingle, W. Meevasana, F. Baumberger, A. Damascelli, N. P. Armitage, L. L. Miller, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi und Z.-X. Shen, *Missing quasiparticles and the chemical potential puzzle in the doping evolution of the cuprate superconductors*. Phys. Rev. Lett. **93**, 267002 (2004).
- [199] W. P. Su, J. R. Schrieffer und A. J. Heeger, *Solitons in polyacetylene*. Phys. Rev. Lett. **42**, 1698–1701 (1979).

- [200] O. Gunnarsson, *Superconductivity in fullerenes*. Rev. Mod. Phys. **69**, 575–606 (1997).
- [201] A. S. Mishchenko, N. V. Prokof'ev und B. V. Svistunov, *Single-hole spectral function and spin-charge separation in the $t-J$ model*. Phys. Rev. B **64**, 033101 (2001).
- [202] M. Arató, S. Baran und M. Ispány, *Functionals of complex Ornstein-Uhlenbeck processes*. Computers & Mathematics with Applications **37**, 1–13 (1999).
- [203] C. W. Gardiner und P. Zoller, *Quantum Noise*. Springer-Verlag (2004).
- [204] D. J. Higham, *An algorithmic introduction to numerical simulation of stochastic differential equations*. SIAM Review **43**, 525–546 (2001).
- [205] N. G. van Kampen, *Itô versus Stratonovich*. Journal of Statistical Physics **24**, 175–187 (1981).
- [206] K. Burrage, P. M. Burrage und T. Tian, *Numerical methods for strong solutions of stochastic differential equations: an overview*. Proceedings of the Royal Society of London **460**, 373–402 (2004).
- [207] I. Percival, *Quantum State Diffusion*. Cambridge University Press (1998).
- [208] A. R. Bosco de Magalhães, C. H. d'Ávila Fonseca und M. C. Nemes, *Classical and quantum coupled oscillators: symplectic structure*. Phys. Scr. **74**, 472 (2006).

Danksagung

Für die Unterstützung während der Doktorarbeit, die gute Zusammenarbeit, die vielen hilfreichen Diskussionen und die schöne Zeit in Dresden bedanke ich mich ganz herzlich bei

meinem Doktorvater Prof. Jan-Michael Rost,
Alexander Eisfeld für die hervorragende Betreuung,
Prof. Walter T. Strunz,
Prof. John S. Briggs,
Wolfgang Wolff, Georg Schulz,
meinem Büro-Mitbewohner Christian Gnodtke,
der Mensa- und Kaffeekränzchen-Runde: Alexander Croy, Ulf Saalmann, Cenap Ates,
Ionut Georgescu, Thomas Pohl, Georg Bannasch, Nils Henkel, Iris Reichenbach, Olaf Uhden
und den anderen Besatzungsmitgliedern vom B-Wing, X-Wing: Gabriele Makolies,
Sebastian Wüster, Alexey Mikaberidze, Fabian Maucher, Roland Guichard, Stefan Skupin, Christian Köhler, Andrei Lyubonko, Klaus Hornberger, Anatole Kenfack,
Ulrich Galster,
der Freiburg2Dresden-Fraktion: Ansgar Pernice, Martin Schlesinger, Lena Simon,
Julius Helm, Pavla Kopecká, Sigmund Heller,
der Freiburger HENDI-Gang: Prof. Frank Stienkemeier, Matthieu Dvořák, Oliver Bü-
nermann, Tobias Knoblauch,
der Quagg-Gruppe: Gerhard Ritschel, Joachim Seibt, Sebastian Möbius, Michael
Genkin,
dem Capri-Jetset: Werner Koch und Christoph-Marian Goletz
und bei Prof. Manfred Kleber, Robert Conte, Reinhold F. Fink, Philip Walczak,
Björn Henrich, Christian Reisswig, Nils Bornemann,
meinen Schwestern Maike, Anke und Kirsten Roden,
meinen Eltern Monika und Georg Roden
und bei Birthe Rubehn.

Bei Alex, Ulf, Birthe, Gerhard, Ansgar, Joachim, Michael und Sebastian möchte ich mich auch noch einmal für das Korrekturlesen bedanken.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme in der Abteilung „Endliche Systeme“ angefertigt und von Prof. Dr. Jan-Michael Rost betreut. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000, sowie deren Änderungen vom 16.04.2003 und 17.07.2008, an.

Jan Roden