

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

Wellenpaketdynamik von konischen Durchschneidungen: Spektroskopie und ultraschneller Zerfall von *trans*-Butadien und Ethinkation

Ralph C. Gillen

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr. W. Nitsch
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr. W. Domcke 2. Univ.-Prof. Dr. H. J. Neusser

Die Dissertation wurde am 19. 10. 2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 10. 11. 2000 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Theorie der vibronischen Kopplung	9
II.1	Elektronische Zustände	11
II.1.1	Quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls	11
II.1.2	Adiabatische Wellenfunktionen und die Born–Oppenheimer–Näherung	12
II.1.3	Die diabatische Darstellung	14
II.2	Modellhamiltonoperator der vibronischen Kopplung	16
II.2.1	Entwicklung in Normalkoordinaten	16
II.2.2	Verallgemeinerung des Modells	21
II.2.3	Entartete elektronische Zustände und entartete Schwingungsmoden	23
II.3	Zeitabhängiger Formalismus	27
II.3.1	Basis und Matrixelemente	27
II.4	Observablen der vibronischen Dynamik	30
II.4.1	Die elektronische Population	30
II.4.2	Ortsprojektionen	31
II.5	Optische Spektren	32
II.5.1	Zeitunabhängige Berechnung von Absorptionsspektren	32
II.5.2	Berechnung von Absorptionsspektren im zeitabhängigen Formalismus	33
II.5.3	Berechnung von Ramanspektren	34
II.6	Entwickelte Programme	35
II.7	Zusammenfassung der Methodik	36
II.8	Eine Beispielrechnung	38

III	<i>trans</i>-Butadien	45
III.1	Motivation	47
III.2	Quantenchemische Rechnungen	48
III.3	Dynamik	52
III.3.1	Hamiltonoperator	52
III.3.2	Dynamische Rechnungen und Ergebnisse	52
III.3.3	Diskussion	61
IV	Ethinkation	63
IV.1	Motivation	65
IV.2	Quantenchemische Rechnungen	66
IV.3	Skalierung für deuteriertes Ethin	70
IV.4	Dynamik	71
IV.4.1	Hamiltonoperator	71
IV.4.2	Dynamische Rechnungen und Ergebnisse	73
IV.4.3	Diskussion	86
V	Zusammenfassung	89
VI	Anhang	95
VI.1	Matrizelemente	97
VI.1.1	Matrizelemente des harmonischen Oszillators	97
VI.1.2	Matrizelemente in den eindimensionalen Moden	97
VI.1.3	Matrizelemente in den zweidimensionalen Moden	98
VI.2	Ortsdarstellung des harmonischen Oszillators	101
VI.3	Lanczos-Verfahren	102
	Literaturverzeichnis	103

Teil I

Einleitung

Die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Photon kann eine Vielzahl photophysikalischer oder photochemischer Prozesse auslösen. Unter photophysikalischen Prozessen versteht man solche, bei denen das Molekül sich chemisch nicht verändert, während photochemische Prozesse zu einer chemischen Umwandlung führen. Beispiele für erstere sind die nach Absorption eines Photons auftretende Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz oder auch der strahlungslose Zerfall der Anregung; mögliche chemische Umwandlungen sind Bindungsbrüche (Photodissziation) und Isomerisierungen. Die Untersuchung photophysikalischer und photochemischer Prozesse ist seit geraumer Zeit Gegenstand intensiver Forschung, da sie in praktisch allen Teilbereichen der Chemie von großer Bedeutung sind.

Die Zeitskalen, auf denen sich solche Vorgänge abspielen, können sehr unterschiedlich sein. Die Kinetik chemischer Reaktionen ebenso wie spektroskopische Effekte bis zur Mikro- und Nanosekundenzeitskala können schon lange untersucht werden, während sich erst durch die rasante Entwicklung der Ultrakurzzeit-Spektroskopie in den letzten Jahren völlig neue Möglichkeiten zur Aufklärung schnellerer photochemischer Reaktionsmechanismen ergaben. Mit Laserpulsen im Femtosekundenbereich und der Pump-Probe-Technik können nunmehr selbst die schnellsten Prozesse direkt als Funktion der Zeit untersucht werden [1–3].

Große Erfolge auf diesem Gebiet wurden vor allem im Bereich zwei- und dreiatomiger Moleküle erzielt, hier seien als Beispiel die Arbeiten von A. H. Zewail genannt [4–6]; es konnte aber gezeigt werden, daß auch und sogar gerade an großen Molekülen wie biorelevanten Systemen oft ultraschnelle dynamische Prozesse beobachtet werden können, wie Untersuchungen am Reaktionszentrum der Photosynthese [7] oder zur Isomerisierung des Rhodopsins [8] zeigten.

Als zentrales Element in der Theorie ultraschneller photochemischer Prozesse erweisen sich sogenannte *konische Durchschneidungen* der elektronischen Potentialenergieflächen [9–11]. Mit Hilfe von effizienten numerischen Methoden konnten interne Konversions- und Photoisomerisierungs-Prozesse in Modellsystemen untersucht werden [12]. Darüber hinaus wurden Methoden entwickelt, welche die explizite Computersimulation von Pump-Probe-Spektren mit ultrakurzen und intensiven Laserpulsen ermöglichen [13]. Allerdings wächst der Rechenaufwand dieser quantenchemischen Wellenpaket-Methoden exponentiell mit der Zahl der Freiheitsgrade an, so daß Rechnungen dieser Art für komplexere Systeme deutlich schwieriger sind. Eine direkte Folge davon ist, daß an der Entwicklung von Methoden zur theoretischen Behandlung vielatomiger Moleküle noch mit Nachdruck gearbeitet wird, während die Dynamik zwei- und dreiatomiger Moleküle als weitgehend verstanden gelten kann [14].

Es hat sich aber in einigen Fällen [15] gezeigt, daß auch die Dynamik großer Moleküle auf einer Femtosekunden–Zeitskala häufig nur durch wenige Freiheitsgrade bestimmt wird [16]. Hier setzt die vorliegende Arbeit an: es soll gezeigt werden, daß durch Verallgemeinerung von in Einzelfällen bereits erfolgreich angewandten Methoden [9, 16, 17] ein systematischer Zugang zur Dynamik einer Reihe von Verbindungsklassen geschaffen werden kann.

Um diesem Ziel gerecht zu werden, werden zunächst im theoretischen Teil dieser Arbeit die Grundlagen, auf der die entwickelten Methoden beruhen, erläutert. Der zentrale Begriff dabei ist die *vibronische Kopplung*. Unter der vibronischen Kopplung versteht man alle Phänomene, die durch eine starke Wechselwirkung von elektronischen Zuständen eines Moleküls, ausgelöst durch eine Verzerrung der Kerngeometrie, zustande kommen [17]. Diese Wechselwirkung tritt immer dann auf, wenn sich die elektronischen Zustände nahe kommen; die im Abschnitt II.1.2 vorgestellte Born–Oppenheimer–Näherung [18, 19] bricht dann zusammen.

Im Bereich der Spektroskopie hochsymmetrischer Systeme, wo es zu symmetriebedingten Entartungen der elektronischen Zustände kommt, sind die Effekte der vibronischen Kopplung seit langem bekannt; als prominentestes Beispiel sei hier der *Jahn–Teller–Effekt* [20–22] genannt. Ihre Bedeutung geht aber weit darüber hinaus: so treten auch in der Theorie des strahlungslosen Zerfalls angeregter Zustände [23] oder in der der Prädissoziation [24] vibronische Kopplungen auf, die zum Zusammenbruch der Born–Oppenheimer–Näherung führen.

Das erfolgversprechenste Konzept zur theoretischen Berechnung solcher Phänomene ist das der diabatischen elektronischen Zustände [25–30], welches im Abschnitt II.1.3 behandelt wird.

Neben der Behandlung der elektronischen Zustände benötigt man auch ein Konzept zur Darstellung der Potentialflächen in den Kernkoordinaten; in dieser Arbeit verwenden wir eine Entwicklung in Normalkoordinaten [9, 17, 31, 32], mit welcher sich Abschnitt II.2 befaßt.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung zeitabhängiger Phänomene, was die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung erfordert. Abschnitt II.3 erläutert das hier verwendete Verfahren zur Darstellung des Hamiltonoperators in eine Basis und dessen anschließende numerische Propagation, während im Abschnitt II.4 gezeigt wird, welche Observablen man mit Hilfe der zeitabhängigen Wellenfunktion berechnen kann.

Im Abschnitt II.6 werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programme vorgestellt, mit denen die Wellenpaketpropagationen in den Teilen III und IV vorgenommen wurden.

Der Teil III dieser Arbeit stellt die Untersuchung des *trans*-Butadiens mit Hilfe der im theoretischen Teil beschriebenen Methodik vor. Das *trans*-Butadien stellt den einfachsten Vertreter der Klasse der Polyene dar. Diese sind äußerst vielseitige Verbindungen [33]: man findet sie im Lichtsammelkomplex der Photosynthese und in der Chemie des Sehprozesses ebenso wie als Grundstoff weiter Bereiche der Polymerchemie.

Ein wesentlicher Schlüssel zum Verständnis der biologischen Rolle der Polyene ist die Kenntnis der Potentialenergieflächen ihres Grundzustandes sowie ihrer angeregten Zustände; experimentelle [34] wie theoretische [33] Arbeiten haben sich dieser Aufgabe angenommen. Die niedrigsten angeregten elektronischen Singulett-Zustände sind von A_g - bzw. B_u -Symmetrie; der Übergang vom elektronischen Grundzustand in den B_u -Zustand ist dipolerlaubt, während der Übergang in den A_g -Zustand dipolverboten ist. In großen Systemen wie α, ω -Diphenyloctatetraen konnte dieser Übergang mit sehr geringer Intensität unterhalb des B_u -Zustandes beobachtet werden [35].

Diese Reihenfolge der beiden niedrigsten angeregten Singulettzustände wurde lange Zeit für alle Polyene als richtig angenommen, und frühe theoretische Rechnungen bestätigten dies auch für das *trans*-Butadien [36, 37]. Mit der Weiterentwicklung der quantenchemischen Methoden konnte aber die Beschreibung des B_u -Zustandes verbessert werden, so daß sich die umgekehrte Reihenfolge für die kleineren Polyene (Butadien, Hexatrien, Octatetraen) ergab [38, 39].

Ein Teil der Verwirrung entstand dadurch, daß häufig versucht wurde, die in den Spektren beobachteten Übergänge durch theoretische Rechnungen an der Grundzustandsgeometrie zuzuordnen; wie erst durch genauere Rechnungen gezeigt werden konnte, liegt bei dieser Molekülgeometrie tatsächlich der B_u -Zustand energetisch unter dem A_g -Zustand, während allerdings das Minimum der Zustände die bei den größeren Polyenen gefundene Reihenfolge bestätigt [40]. Dies impliziert das Vorliegen einer konischen Durchschneidung, d.h. eines Punktes bzw. einer Hyperfläche der Entartung der beiden Zustände.

Während generell die Spektren der Polyene aufgrund ihrer dicht beieinander liegenden elektronischen Übergänge sowie den durch die von der Grundzustandsgeometrie abweichenden Gleichgewichtsgeometrien der angeregten Zustände hervorgerufenen Progressionen schwer zuzuordnen sind [34], weisen die kleineren Polyene auch spektroskopisch eine weitere Besonderheit auf; ihre Absorptionsbanden sind nämlich wesentlich breiter als die der höheren Polyene.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, welcher Mechanismus für die Breite der Spektren verantwortlich ist und ob eventuell ein Zusammenhang mit dem Vorliegen einer konischen Durchschneidung der beiden niedrigsten Singulettzustände besteht. Im einzelnen wird eine Analyse der multidimensionalen Potentialfläche dokumentiert und gezeigt, wie sich mit nur 7 von 24 Freiheitsgraden eine gute Beschreibung der Spektrosko-

pie sowie der Populationodynamik erzielen läßt. Dies steht in enger Verbindung zu anderen aktuellen Arbeiten: so wird auf theoretischer Seite z.B. daran gearbeitet, die Spektroskopie und Dynamik des Hexatriens zu untersuchen [41]. Gleichzeitig lassen die Fortschritte der Ultrakurzzeit-Spektroskopie erwarten, daß bald auch zum *trans*-Butadien zeitaufgelöste Resultate erhältlich sind [42], wie es für größere Polyene wie Decatetraen schon jetzt der Fall ist [43]. Somit sind unsere Arbeiten in theoretischer Hinsicht im Zentrum der aktuellen Forschung und stehen in experimenteller Hinsicht zur Interpretation der neuesten Ergebnisse zur Verfügung.

Um zu zeigen, daß sich die entwickelte Methodik nicht nur zur Beschreibung der Photochemie von Polyenen eignet, wird im Teil IV die Dynamik des Ethinkations als ein Beispiel aus der Stoffklasse der Carbokationen untersucht. Carbokationen sind ein vielbeachtetes Forschungsgebiet aufgrund ihrer Rolle in der organischen Chemie, in Plasmen sowie in der Chemie des interstellaren Raums [44,45].

Zu den ersten Methoden, die zur Untersuchung von molekularen Ionen im allgemeinen angewendet wurden, gehörte die Massenspektroskopie. Sie kann Informationen über die Zusammensetzung etwa von Plasmen liefern, sagt jedoch nichts über den internen Zustand der einzelnen Moleküle aus [46]. Über diesen ließe sich erst mehr durch die Einführung der Photoelektronenspektroskopie [47] aussagen, denn sie erlaubt die energetische Lokalisierung der angeregten Dublettzustände. Speziell bei kleineren Carbokationen ist die Lebenszeit dieser Zustände aber oft kurz (10^{-14} fs), so daß die Schwingungsstruktur nicht mehr aufgelöst werden kann; im Falle des Ethinkations gelang es erst 1986, durch Anwendung einer hochauflösenden Technik mit einem kalten, nicht rotationsangeregten Molekülstrahl besser aufgelöste Spektren zu erhalten [48].

Um mehr über die Zustände und die Dynamik der bei der Photoelektronenspektroskopie erzeugten Kationen zu erfahren, versuchte man Emissionsspektren [24] der angeregten Zustände aufzunehmen. In vielen Fällen gelang dies jedoch nicht, so auch beim Ethinkation, weswegen die hochauflösenden Photoelektronenspektren [48] dort lange Zeit die beste verfügbare Information darstellten.

Unterdessen fand man aber bei zahlreichen größeren Carbokationen meßbare Emission, vor allem weil es möglich geworden war, aus den photoelektronenspektroskopisch gewonnenen Daten den Wellenlängenbereich der gesuchten Übergänge vorherzusagen [49]. Bei den kleineren Systemen führte jedoch auch dies nicht zum Erfolg, und erst mit der Anwendung neuerer Methoden (*resonance-enhanced dissociation spectroscopy* [50,51]), die von der Lebenszeit des betreffenden Zustandes unabhängig sind, gelang auch die Charakterisierung der angeregten Dublettzustände beim Ethinkation [52].

Ein wesentliches Ziel all dieser Untersuchungen ist die Analyse der Schwingungsfeinstruktur der elektronischen Übergänge. Da sich die Schwingungsfrequenzen für die verschiedenen Zustände oft deutlich unterscheiden und starke Anharmonizitäten aufweisen, ist die Zuordnung von einzelnen Übergängen selbst bei hochaufgelösten Spektren recht unsicher. Hier können theoretische Untersuchungen helfen, die zunächst die Spektren in ihrer Gesamtheit zu simulieren versuchen und dann durch getrenntes Betrachten im Experiment untrennbar verbundener Effekte zu einer Interpretation der Spektren führen können.

Dies ist die Zielsetzung unserer Arbeiten am Ethinkation; dessen energetisch niedrigster angeregter Dublettzustand ist der $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand. Als Ursache für seinen größtenteils strahlungslosen Zerfall wird eine konische Durchschneidung mit dem Grundzustand angenommen [53]. Eine theoretische Beschreibung dieses Prozesses gibt es jedoch bislang nicht. Diese sollte mit Hilfe unseres Ansatzes geschaffen werden und damit ein genaues Verständnis des Zerfallsprozesses ermöglichen sowie eine Interpretationsmöglichkeit für die Photoelektronenspektren [48] liefern. Frühere Arbeiten z.B. am HCN^+ haben gezeigt, daß mit Hilfe der Wellenpaketdynamik eine praktisch quantitative Reproduktion der Photoelektronenspektren möglich ist [54].

Teil II

Theorie der vibronischen Kopplung

II.1 Elektronische Zustände

II.1.1 Quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls

Ein Molekül aus N Atomkernen und n Elektronen in einem zeitlich stationären Zustand wird durch eine Wellenfunktion Ψ beschrieben, welche von den Koordinaten aller Teilchen des Moleküls abhängt. Mit dem Vektor \mathbf{r} der $3n$ Elektronenkoordinaten und dem Vektor \mathbf{R} der $3N$ Kernkoordinaten kann man die Wellenfunktionen schreiben als

$$|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{3n}, R_1, R_2, \dots, R_{3N})\rangle = |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle. \quad (2.1)$$

Dieser Wellenfunktion zugeordnet ist eine Energie E , die zusammen mit der Wellenfunktion die zeitunabhängige Schrödingergleichung erfüllt:

$$\mathcal{H}|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle. \quad (2.2)$$

Dabei ist \mathcal{H} der Hamiltonoperator des Systems, welcher sich als Summe der Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen bzw. Kerne und der potentiellen Energie $\mathcal{U}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ aller Teilchen schreiben läßt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}(\mathbf{r}) + \mathcal{T}(\mathbf{R}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(\mathbf{r}) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{l=1}^{3n} \frac{\partial^2}{\partial r_l^2} \\ \mathcal{T}(\mathbf{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial R_k^2} \\ \mathcal{U}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= -\sum_{A=1}^N \sum_{a=1}^n \frac{Z_A}{d_{Aa}} + \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{1}{d_{ab}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{d_{AB}}. \end{aligned}$$

Nun ist die Wellenfunktion $|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ aber nicht direkt zugänglich, da eine Lösung der Schrödingergleichung (2.2) im allgemeinen nicht möglich ist. Es sind diverse Näherungsverfahren bekannt, um die Schrödingergleichung verschiedener Systeme mehr oder weniger genau zu lösen; bei allen Verfahren steigt jedoch der Aufwand mit der effektiven Anzahl der Freiheitsgrade, so daß es wünschenswert ist, diese zu reduzieren.

II.1.2 Adiabatische Wellenfunktionen und die Born–Oppenheimer–Näherung

Dazu bietet es sich an, zunächst nur die Bewegung der Elektronen zu betrachten, da diese wesentlich schneller erfolgt als die der Kerne. Dies impliziert den Wegfall des Operators der kinetischen Energie der Kerne $\mathcal{T}(\mathbf{R})$. Der elektronische Hamiltonoperator lautet somit

$$\mathcal{H}_{el} = \mathcal{T}(\mathbf{r}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Löst man damit die Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}_{el}|\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = V_m(\mathbf{R})|\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad m = 1, 2, \dots, \infty, \quad (2.5)$$

so erhält man die sog. *adiabatischen* Wellenfunktionen $|\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ und Energien $V_m(\mathbf{R})$, die beide parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängen. Prinzipiell kann man nun den vollständigen Satz Lösungen $\{|\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle\}$ für jede Kernkonfiguration \mathbf{R} finden, womit man die Abhängigkeit des Energieeigenwerts $V_m(\mathbf{R})$ von \mathbf{R} bei Festhalten von m und Variation von \mathbf{R} auch als eine funktionale auffassen kann. Die Energieeigenwerte $V_m(\mathbf{R})$ bezeichnet man daher auch als Potentialfunktionen oder im Hinblick auf ihre Multidimensionalität als Potential(hyper-)flächen. Unter Verwendung der adiabatischen Wellenfunktionen $|\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ kann man nun eine Lösung für die allgemeine Schrödingergleichung (2.2) suchen, indem man als Ansatz eine Linearkombination der $|\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ verwendet,

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} |\chi_m(\mathbf{R})\rangle |\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (2.6)$$

wobei die Koeffizienten $|\chi_m(\mathbf{R})\rangle$ auch wieder von der Kerngeometrie \mathbf{R} abhängig sind. Einsetzen in die Schrödingergleichung (2.2) ergibt

$$\{\mathcal{T}(\mathbf{r}) + \mathcal{T}(\mathbf{R}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E\} \sum_{m=0}^{\infty} |\chi_m(\mathbf{R})\rangle |\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = 0 \quad (2.7)$$

und nach Multiplikation mit $\langle \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |$ und somit Integration über die Elektronenkoordinaten \mathbf{r}

$$\sum_{m=0}^{\infty} \langle \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \mathcal{T}(\mathbf{R}) + \underbrace{\mathcal{T}(\mathbf{r}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}_{\mathcal{H}_{el}} - E | \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle |\chi_m(\mathbf{R})\rangle = 0. \quad (2.8)$$

Unter Verwendung von (2.5) und Ausnutzung der Orthogonalität der adiabatischen Wellenfunktionen ergibt sich

$$(V_n(\mathbf{R}) - E)|\chi_n(\mathbf{R})\rangle + \sum_{m=0}^{\infty} \langle \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \mathcal{T}(\mathbf{R}) | \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle |\chi_m(\mathbf{R})\rangle = 0 \quad (2.9)$$

und mit $\mathcal{T}(\mathbf{R})|\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = |\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle\mathcal{T}(\mathbf{R}) + [\mathcal{T}(\mathbf{R}), |\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle]$

$$(\mathcal{T}(\mathbf{R}) + V_n(\mathbf{R}) - E)|\chi_n(\mathbf{R})\rangle + \sum_{m=0}^{\infty} \underbrace{\langle \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | [\mathcal{T}(\mathbf{R}), |\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle] | \chi_m(\mathbf{R}) \rangle}_{-\Lambda_{nm}(\mathbf{R})} = 0$$

oder in Matrixschreibweise

$$(\mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1} + \mathbf{V}(\mathbf{R}) - \mathbf{\Lambda}(\mathbf{R}))\boldsymbol{\chi}(\mathbf{R}) = E\boldsymbol{\chi}(\mathbf{R}). \quad (2.10)$$

Die sog. nichtadiabatischen Kopplungsoperatoren $\Lambda_{nm}(\mathbf{R})$ beschreiben die Abhängigkeit der adiabatischen Wellenfunktionen $\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ von der Bewegung der Kerne. Wäre die Bewegung der Elektronen tatsächlich unabhängig von der der Kerne, d. h. würden sich die Elektronen unverzüglich oder adiabatisch auf jede Kernbewegung einstellen, so wären die $\Lambda_{nm}(\mathbf{R}) = 0$, und die Wellenfunktion $|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ ließe sich als Produktfunktion einer adiabatischen Wellenfunktion $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ und einer nur von den Kernkoordinaten abhängigen Funktion $|\chi(\mathbf{R})\rangle$ schreiben:

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle|\chi(\mathbf{R})\rangle \quad (2.11)$$

Diesen Ansatz für Gesamtwellenfunktionen bezeichnet man daher als adiabatische oder *Born–Oppenheimer–Näherung* [18, 19].

Die adiabatische Näherung ist im allgemeinen zulässig, solange die elektronischen Zustände energetisch weit voneinander entfernt sind, d.h. solange die Energiedifferenz der Zustände $V_n(\mathbf{R}) - V_m(\mathbf{R})$ groß ist gegen die Energie der Schwingungen des Kerne; für Grundzustände von Molekülen und kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage ist dies meist der Fall, nicht jedoch für die Betrachtung von angeregten Zuständen und großen Verzerrungen der Gleichgewichtsgeometrie wie chemischen Reaktionen, bei denen sich die adiabatischen Zustände sehr nahe kommen. Im Extremfall der konischen Durchschneidung zweier Potentialflächen wird $\mathbf{\Lambda}(\mathbf{R})$ singulär, was zum völligen Zusammenbruch der adiabatischen Näherung führt.

Neben dem Ansatz (2.6) gibt es noch eine weitere Möglichkeit, die allgemeinen Wellenfunktionen zu entwickeln, nämlich gemäß

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} |\chi_m(\mathbf{R})\rangle |\tilde{\Phi}_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\rangle \quad (2.12)$$

in Wellenfunktionen $|\tilde{\Phi}_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\rangle$, die nicht mehr von \mathbf{R} abhängen, sondern mit einem festen Wert $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ erhalten wurden, sog. *crude adiabatic* Wellenfunktionen [28]. Die $|\chi_m(\mathbf{R})\rangle$ sind natürlich nicht die gleichen wie in (2.6); solange aber die $|\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ bzw. die $|\tilde{\Phi}_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\rangle$ jeweils einen vollständigen Satz von Funktionen bilden, sind beide Entwicklungen gleichwertig und durch eine unitäre Transformation ineinander überführbar.

Setzt man diesen Ansatz wie zuvor beschrieben in die allgemeine Schrödingergleichung (2.2) ein, so erhält man

$$\sum_{m=0}^{\infty} \langle \tilde{\Phi}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) | \mathcal{T}(\mathbf{R}) + \underbrace{\mathcal{T}(\mathbf{r}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}_{\mathcal{H}_{el}} - E | \tilde{\Phi}_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \rangle | \chi_m(\mathbf{R}) \rangle = 0. \quad (2.13)$$

Da die $|\tilde{\Phi}_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\rangle$ nun aber keine Funktionen von \mathbf{R} sind, kommutieren $\mathcal{T}(\mathbf{R})$ und $|\tilde{\Phi}_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\rangle$; gleichzeitig sind die $|\tilde{\Phi}_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\rangle$ keine Eigenfunktionen zu \mathcal{H}_{el} mehr. Somit ergibt sich

$$(\mathcal{T}(\mathbf{R}) - E) | \chi_n(\mathbf{R}) \rangle + \sum_{m=0}^{\infty} \underbrace{\langle \tilde{\Phi}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) | \mathcal{H}_{el} | \tilde{\Phi}_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \rangle}_{\tilde{V}_{nm}(\mathbf{R})} | \chi_m(\mathbf{R}) \rangle = 0 \quad (2.14)$$

oder in Matrixschreibweise

$$(\mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}}(\mathbf{R}) - E\mathbf{1}) | \chi(\mathbf{R}) \rangle = 0. \quad (2.15)$$

II.1.3 Die diabatische Darstellung

Von der Vielzahl der Zustände eines Systems sind es häufig nur wenige, welche sich nicht mit Hilfe der adiabatischen Näherung beschreiben lassen. Wir können also in diesen Fällen nur diese Untermenge von elektronischen Zuständen nichtadiabatisch behandeln, wobei wir als Ansatz für die Gesamtwellenfunktion prinzipiell (2.6) oder (2.12) verwenden können. Da wir uns jedoch auf eine endliche Zahl von Zuständen beschränken, sind diese beiden Ansätze nicht mehr gleichwertig. Naheliegenderweise führt der Ansatz nach (2.6) zu einer besseren Beschreibung des Problems als die Verwendung der crude adiabatic Wellenfunktionen; die numerische Behandlung des nichtadiabatischen Kopplungsoperators ist jedoch sehr schwierig, da sich jener wie die Wellenfunktion im Bereich geringer elektronischer Abstände sehr schnell ändert [22]. Eine Verwendung der crude adiabatic Wellenfunktionen erforderte aber eine sehr große Basis, um die Nachteile dieser Funktionen auszugleichen, was dieses Vorgehen auch unpraktikabel macht.

Ein Ausweg liegt in der Verwendung einer *diabatischen* Basis [27, 30]; darunter wollen wir Funktionen $|\phi(\mathbf{R})\rangle$ verstehen, die stetig sind und sich nur langsam mit \mathbf{R} ändern. Für ein System von zwei wechselwirkenden Zuständen erhält man analog (2.15) den sog. *diabatischen* Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = \mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1} + \begin{pmatrix} \tilde{W}_{11}(\mathbf{R}) & \tilde{W}_{12}(\mathbf{R}) \\ \tilde{W}_{21}(\mathbf{R}) & \tilde{W}_{22}(\mathbf{R}) \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Ein Vergleich mit einem analog (2.10) erhaltenen adiabatischen Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_{\text{adiab}} = \mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1} + \begin{pmatrix} V_1(\mathbf{R}) - \Lambda_{11}(\mathbf{R}) & -\Lambda_{12}(\mathbf{R}) \\ -\Lambda_{21}(\mathbf{R}) & V_2(\mathbf{R}) - \Lambda_{22}(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

zeigt, daß in der diabatischen Darstellung die kinetische Energie nur noch Diagonalelemente liefert, was in der adiabatischen Darstellung nicht der Fall ist. Dafür ist in der diabatischen Darstellung die potentielle Energie jedoch nicht mehr diagonal, da die Basisfunktionen keine Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonoperators (2.4) sind.

Um die Beziehung zwischen diesen beiden Darstellungen zu verdeutlichen, kann man die Diagonalisierung der diabatischen Potentialmatrix $\tilde{W}(\mathbf{R})$ betrachten,

$$\mathbf{S}^\dagger \begin{pmatrix} \tilde{W}_{11}(\mathbf{R}) & \tilde{W}_{12}(\mathbf{R}) \\ \tilde{W}_{21}(\mathbf{R}) & \tilde{W}_{22}(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \mathbf{S} = \begin{pmatrix} V_1(\mathbf{R}) & 0 \\ 0 & V_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

wobei die Diagonalmatrix $\mathbf{V}(\mathbf{R})$ genau den adiabatischen Potentialflächen entspricht. Damit kann man auch den gesamten Hamiltonoperator transformieren:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{diab}} &= \mathbf{S}^\dagger \mathbf{H}_{\text{diab}} \mathbf{S} \\ &= \mathbf{S}^\dagger (\mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1}) \mathbf{S} + \begin{pmatrix} V_1(\mathbf{R}) & 0 \\ 0 & V_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \\ &= \mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1} + \begin{pmatrix} V_1(\mathbf{R}) & 0 \\ 0 & V_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} + \mathbf{S}^\dagger [\mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1}, \mathbf{S}] \\ &\quad \text{mit } (\mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1})\mathbf{S} = \mathbf{S}(\mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1}) + [\mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1}, \mathbf{S}] \\ &= \mathcal{T}(\mathbf{R})\mathbf{1} + \begin{pmatrix} V_1(\mathbf{R}) & 0 \\ 0 & V_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} - \mathbf{\Lambda}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Verallgemeinert man dieses Konzept für mehr als zwei Zustände, so kann man den diabatischen Hamiltonoperator schreiben als

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{diab}} &= \sum_n |\phi_n\rangle (\mathcal{T}(\mathbf{R}) + \tilde{W}_{nn}(\mathbf{R})) \langle \phi_n| \\ &\quad + \sum_{m>n} (|\phi_n\rangle \tilde{W}_{nm}(\mathbf{R}) \langle \phi_m| + |\phi_m\rangle \tilde{W}_{mn}(\mathbf{R}) \langle \phi_n|). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Es bleibt festzuhalten, daß wir keine genaue Definition der diabatischen Basis oder eine Vorschrift zu ihrer Konstruktion angeben haben. Tatsächlich ist die diabatische Basis auch nicht eindeutig; es wurden verschiedene Vorschläge zu ihrer Konstruktion erarbeitet [55–57], die jedoch alle auf Näherungen beruhen oder nicht verallgemeinerbar sind. In dieser Arbeit behelfen wir uns damit, eine Basis als quasi diabatisch anzusehen, wenn sie die kinetische Energie entkoppelt und über eine Transformation \mathbf{S} mit der adiabatischen Basis verknüpft ist.

II.2 Modellhamiltonoperator der vibronischen Kopplung

II.2.1 Entwicklung in Normalkoordinaten

Aufbauend auf den allgemeinen Ergebnissen des vorhergehenden Kapitels wollen wir nun ein Modell entwickeln, das auf eine Vielzahl von Problemen anwendbar ist, bei denen die Born–Oppenheimer–Näherung versagt. Dabei ist es von Vorteil, an Stelle der allgemeinen Kernkoordinaten \mathbf{R} Normalkoordinaten im elektronischen Grundzustand \mathbf{Q} zu verwenden [58], da mit diesen und einer geeigneten Basis die Berechnung der kinetischen Energie der Kerne besonders einfach wird. Gleichzeitig beschränkt man sich damit auf Probleme, bei denen die Geometrie des Systems nur wenig von der Gleichgewichtsgeometrie abweicht, denn nur im Bereich kleiner Auslenkungen liefern die Normalkoordinaten eine hinreichend gute Beschreibung des Systems.

Eine Vielzahl von Arbeiten hat gezeigt, daß man die Matrixelemente des Hamiltonoperators in diabatischer Darstellung (2.16) in eine Taylorreihe um $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ entwickeln kann [9, 17]. Es erweist sich für die weitere Vorgehensweise als praktisch, (2.16) als

$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = (\mathcal{T}(\mathbf{Q}) + V_0(\mathbf{Q}))\mathbf{1} + \begin{pmatrix} W_{11}(\mathbf{Q}) - V_0(\mathbf{Q}) & W_{12}(\mathbf{Q}) \\ W_{21}(\mathbf{Q}) & W_{22}(\mathbf{Q}) - V_0(\mathbf{Q}) \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

zu schreiben, um beim 2–Moden–Beispiel zu bleiben. $V_0(\mathbf{Q})$ ist dabei die Summe der harmonischen Schwingungen um $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$,

$$V_0(\mathbf{Q}) = \sum_j \frac{\hbar\omega_j}{2} Q_j^2, \quad (2.22)$$

und ω_j sind die harmonischen Frequenzen der Normalkoordinaten Q_j . Wir entwickeln also $(\mathbf{W} - V_0(\mathbf{Q}))\mathbf{1}$ in eine Reihe bis zur ersten Ordnung:

$$W_{nm}(\mathbf{Q}) = W_{nm}(\mathbf{0}) + \sum_j \frac{\partial W_{nm}(\mathbf{0})}{\partial Q_j} Q_j + \dots \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} W_{nn}(\mathbf{Q}) - V_0(\mathbf{Q}) &= W_{nn}(\mathbf{0}) - \underbrace{V_0(\mathbf{0})}_0 \\ &+ \sum_j \left\{ \frac{\partial W_{nn}(\mathbf{0})}{\partial Q_j} - \underbrace{\frac{\partial V_0(\mathbf{0})}{\partial Q_j}}_0 \right\} Q_j + \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

Betrachtet man nun den Fall, daß die beiden diabatischen Zustände $|\phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0)\rangle$ und $|\phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0)\rangle$ von verschiedener Symmetrie sind, z.B. gerade bzw. ungerade bezüglich der Inversion, so verschwindet der Term $W_{nm}(\mathbf{0})$:

$$W_{nm}(\mathbf{0}) = \langle \phi_g(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \mathcal{H}_{el} | \phi_u(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle = 0, \quad (2.25)$$

da der Hamiltonoperator \mathcal{H}_{el} totalsymmetrisch ist. Für die ersten Ableitungen fällt auf, daß man die Menge der Normalmoden in zwei Untermengen aufteilen kann, von denen die eine, nämlich die mit ungerader Symmetrie, nur zu den Nichtdiagonalelementen beiträgt, während die andere, die mit gerader Symmetrie, nur zu den Diagonalelementen beiträgt, denn:

$$\frac{\partial W_{nm}(\mathbf{0})}{\partial Q_g} = \langle \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_g} | \phi_{u,g}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle = 0 \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial W_{nm}(\mathbf{0})}{\partial Q_u} = \langle \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_u} | \phi_{u,g}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle \neq 0 \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial W_{nn}(\mathbf{0})}{\partial Q_g} = \langle \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_g} | \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle \neq 0 \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial W_{nn}(\mathbf{0})}{\partial Q_u} = \langle \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_u} | \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle = 0. \quad (2.29)$$

Die geraden Moden bezeichnet man als *Tuningmoden*, da sie den energetischen Abstand der beteiligten diabatischen Zustände variieren, die ungeraden als *Couplingmoden*, da sie die diabatischen Zustände koppeln. Der Modellhamiltonian nimmt somit folgende Gestalt an:

$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = (\mathcal{T}(\mathbf{Q}) + V_0(\mathbf{Q}))\mathbf{1} + \begin{pmatrix} \Delta^{(g)} + \sum_t \kappa_t^{(g)} Q_t & \sum_c \lambda_c Q_c \\ \sum_c \lambda_c Q_c & \Delta^{(u)} + \sum_t \kappa_t^{(u)} Q_t \end{pmatrix}$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta^{(g,u)} &= \langle \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \mathcal{H}_{el} | \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle, \\ \kappa_t^{(g,u)} &= \langle \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_t} | \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle, \\ \lambda_c &= \langle \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_c} | \phi_{u,g}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle \\ &= \langle \phi_{u,g}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_c} | \phi_{g,u}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Tuningmoden

Angesichts der grundlegenden Bedeutung dieses Konzepts für diese Arbeit sollen die Eigenschaften der Tuning- bzw. Couplingmoden an je einem Beispiel erläutert werden. Betrachten wir zunächst ein Modellsystem mit zwei diabatischen Zuständen und nur einer Tuningmode. Der Hamiltonoperator ist in diesem Fall

$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = \mathcal{T}(\mathbf{Q})\mathbf{1} + \begin{pmatrix} \Delta^{(g)} + \frac{\hbar\omega_t}{2} Q_t^2 + \kappa^{(g)} Q_t & 0 \\ 0 & \Delta^{(u)} + \frac{\hbar\omega_t}{2} Q_t^2 + \kappa^{(u)} Q_t \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Da die Potentialmatrix Diagonalform hat, ist hier offensichtlich die diabatische gleich der adiabatischen Darstellung des Hamiltonoperators. Abb. 2.1 zeigt die Potentialkurven in Abhängigkeit von Q_t .

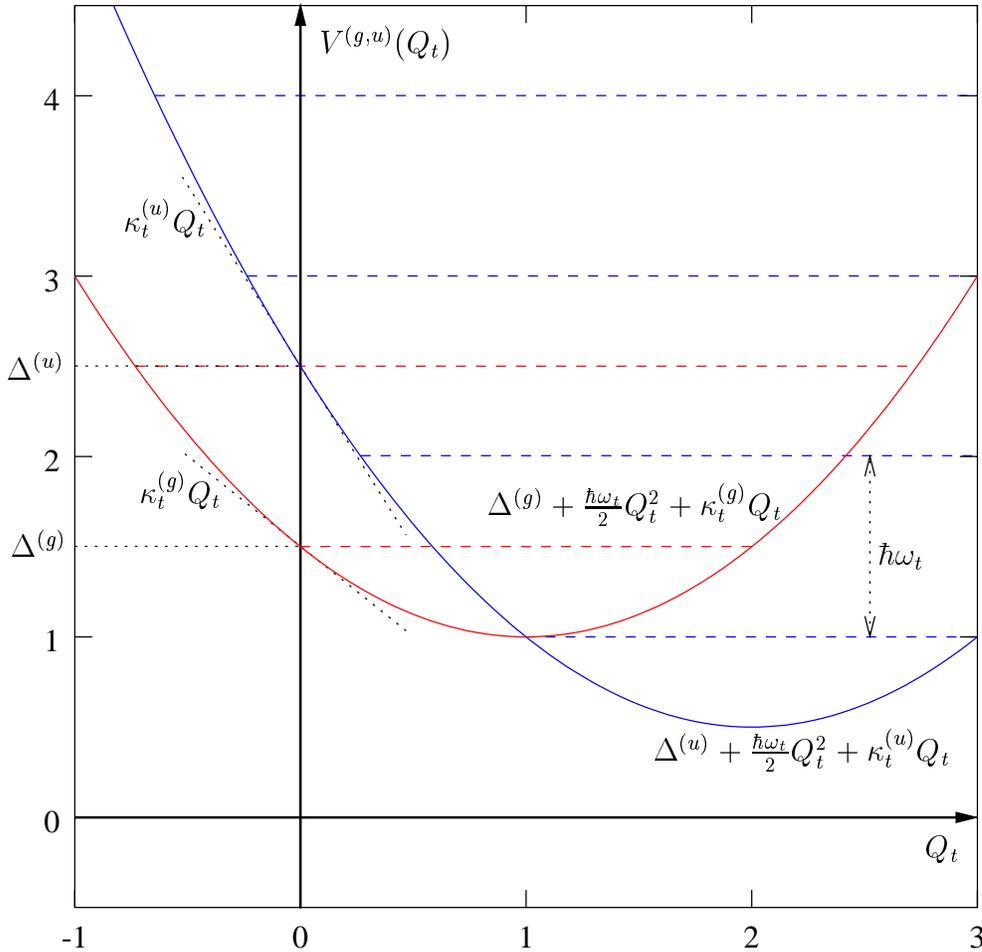


Abbildung 2.1: Potentialkurven eines Modellsystems mit zwei Zuständen und einer Tuningmode

Man erkennt entsprechend der zwei Zustände zwei Parabeln $\frac{\hbar\omega_t}{2}Q_t^2$, die gegen $Q_t = 0$ verschoben sind. An der Stelle $Q_t = 0$ besitzen sie die Gradienten $\kappa_t^{(g,u)}$. Ihr Minimum, welches bei $Q_{min}^{(g,u)} = -\kappa_t^{(g,u)}/\hbar\omega_t$ liegt, erfährt dadurch eine Energieabsenkung um $\delta = -(\kappa_t^{(g,u)})^2/(2\hbar\omega_t)$ gegenüber ihrer Energie bei $Q_t = 0$, $\Delta^{(g,u)}$.

Couplingmoden

Analog stellen wir nun einen diabatischen Hamiltonoperator für ein Modellsystem mit zwei diabatischen Zuständen und nur einer Couplingmode auf:

$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = \mathcal{T}(\mathbf{Q})\mathbf{1} + \begin{pmatrix} \Delta^{(g)} + \frac{\hbar\omega_c}{2}Q_c^2 & \lambda_c Q_c \\ \lambda_c Q_c & \Delta^{(u)} + \frac{\hbar\omega_c}{2}Q_c^2 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Hier sind die diabatischen Zustände über $\lambda_c Q_c$ gekoppelt; um die adiabatischen Potentiale zu erhalten, muß die obige Potentialmatrix zunächst diagonalisiert werden. Im Falle einer 2x2-Matrix ist dies geschlossen möglich, man erhält:

$$\begin{aligned} V_{1,2}(Q_c) &= \frac{1}{2}(W_{11}(Q_c) + W_{22}(Q_c)) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(W_{11}(Q_c) - W_{22}(Q_c))^2 + W_{12}^2(Q_c)} \\ &= \frac{\Delta^{(g)} + \Delta^{(u)}}{2} + \frac{\hbar\omega_c}{2}Q_c^2 \pm \sqrt{\frac{(\Delta^{(g)} - \Delta^{(u)})^2}{4} + \lambda_c^2 Q_c^2}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Abb. 2.2 zeigt das Ergebnis der Diagonalisierung: der obere adiabatische Zustand ist geschlossener, der untere dagegen wird deutlich aufgeweitet und bildet ein Doppelminimum aus. Die diabatischen Potentiale lassen sich in diesem Bild nicht einzeichnen; ihre Diagonalelemente entsprechen unverschobenen Parabeln um $Q_c = 0$ mit den Nullpunkten $\Delta^{(g)}$ bzw. $\Delta^{(u)}$, d.h. bei $Q_c = 0$ sind adiabatische und diabatische Darstellung gleich. Es ist festzustellen, daß die adiabatischen Potentiale sich nicht mehr gut durch harmonische Näherungen beschreiben lassen. Dieser Effekt wird immer stärker, je näher sich die elektronischen Zustände bei $Q_c = 0$ kommen, d.h. je kleiner $|\Delta^{(g)} - \Delta^{(u)}|$ wird. Im Extremfall $|\Delta^{(g)} - \Delta^{(u)}| = 0$ entsprechen die adiabatischen Potentialkurven den gestrichelt eingezeichneten Kurven.

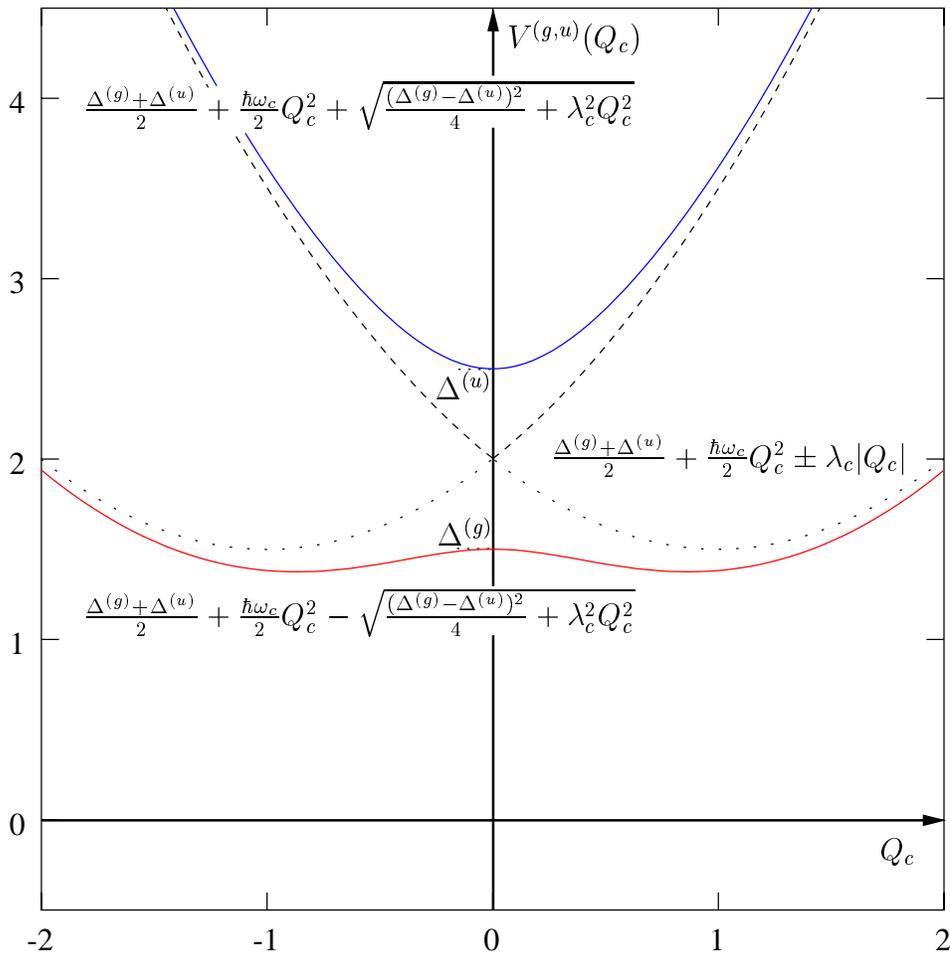


Abbildung 2.2: Adiabatische Potentialkurven eines Modellsystems mit zwei Zuständen und einer Couplingmode

2-Moden-Modell

Kombiniert man die vorangegangenen Beispiele, so kommt man zu einem Modellsystem mit zwei Zuständen und zwei Moden, von denen eine, die Tuningmode, den energetischen Abstand der Zustände variiert, während die andere, die Couplingmode, für die Kopplung der diabatischen Zustände verantwortlich ist. Durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators

$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = \mathcal{T}(\mathbf{Q})\mathbf{1} + \begin{pmatrix} \Delta^{(g)} + \frac{\hbar\omega_t}{2} Q_t^2 + \frac{\hbar\omega_c}{2} Q_c^2 + \kappa_t^{(g)} Q_t & \lambda_c Q_c \\ \lambda_c Q_c & \Delta^{(u)} + \frac{\hbar\omega_t}{2} Q_t^2 + \frac{\hbar\omega_c}{2} Q_c^2 + \kappa_t^{(u)} Q_t \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

gelangt man zu den adiabatischen Potentialflächen in Abb. 2.3,

$$\begin{aligned}
V_{1,2}(Q_t, Q_c) &= \frac{\Delta^{(g)} + \Delta^{(u)}}{2} + \frac{\hbar\omega_t}{2}Q_t^2 + \frac{\hbar\omega_c}{2}Q_c^2 + \frac{\kappa_t^{(g)} + \kappa_t^{(u)}}{2}Q_t \\
&\pm \sqrt{\frac{1}{4} \left((\Delta^{(g)} - \Delta^{(u)}) + (\kappa_t^{(g)} - \kappa_t^{(u)})Q_t \right)^2 + \lambda_c^2 Q_c^2}. \quad (2.35)
\end{aligned}$$

Die gegenüber der Betrachtung der Tuningmode allein hinzugekommene diabatische Kopplung bewirkt, daß die Potentialflächen nicht mehr harmonisch sind; bei $Q_t = (\Delta^{(u)} - \Delta^{(g)})/(\kappa_t^{(g)} - \kappa_t^{(u)})$ und $Q_c = 0$ kommen sich die Flächen beliebig nahe. Die diabatische Fläche in Abb. 2.3 zeigt allein die Diagonalanteile, die Kopplung λQ_c kann im Potentialflächenbild nicht dargestellt werden.

II.2.2 Verallgemeinerung des Modells

Die bislang an Beispielen entwickelte Vorgehensweise läßt sich mühelos auf beliebig viele elektronische Zustände und Schwingungsmoden übertragen. Betrachten wir also ein System mit N_ϕ diabatischen elektronischen Zuständen $|\phi_i\rangle, i = 1 \dots N_\phi$ und N_Q Schwingungsfreiheitsgraden $Q_j, j = 1 \dots N_Q$, unter denen wir aufgrund ihrer Symmetrie N_T Tuningmoden $Q_t, t = 1 \dots N_T$ und N_C Couplingmoden $Q_c, c = 1 \dots N_C$ unterscheiden können; fassen wir nun den allgemeinen diabatischen Hamiltonoperator (2.20) mit dem Ergebnis der Entwicklung in Normalkoordinaten (2.30) zusammen, so erhalten wir als allgemeinen diabatischen Modellhamiltonoperator:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{\text{diab}} &= \sum_{i=1}^{N_\phi} |\phi_i\rangle \left(\mathcal{T}(\mathbf{Q}) + V_0(\mathbf{Q}) + \Delta^{(i)} + \sum_{t=1}^{N_T} \kappa_t^{(i)} Q_t \right) \langle \phi_i| \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_\phi} \sum_{j>i}^{N_\phi} \left[|\phi_i\rangle \left(\sum_{c=1}^{N_C} \lambda_c^{(i,j)} Q_c \right) \langle \phi_j| + |\phi_j\rangle \left(\sum_{c=1}^{N_C} \lambda_c^{(i,j)} Q_c \right) \langle \phi_i| \right] \\
\text{mit} \\
\Delta^{(i)} &= \langle \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \mathcal{H}_{el} | \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle, \\
\kappa_t^{(i)} &= \langle \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_t} | \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle, \\
\lambda_c^{(i,j)} &= \lambda_c^{(j,i)} \\
&= \langle \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_c} | \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle. \quad (2.36)
\end{aligned}$$

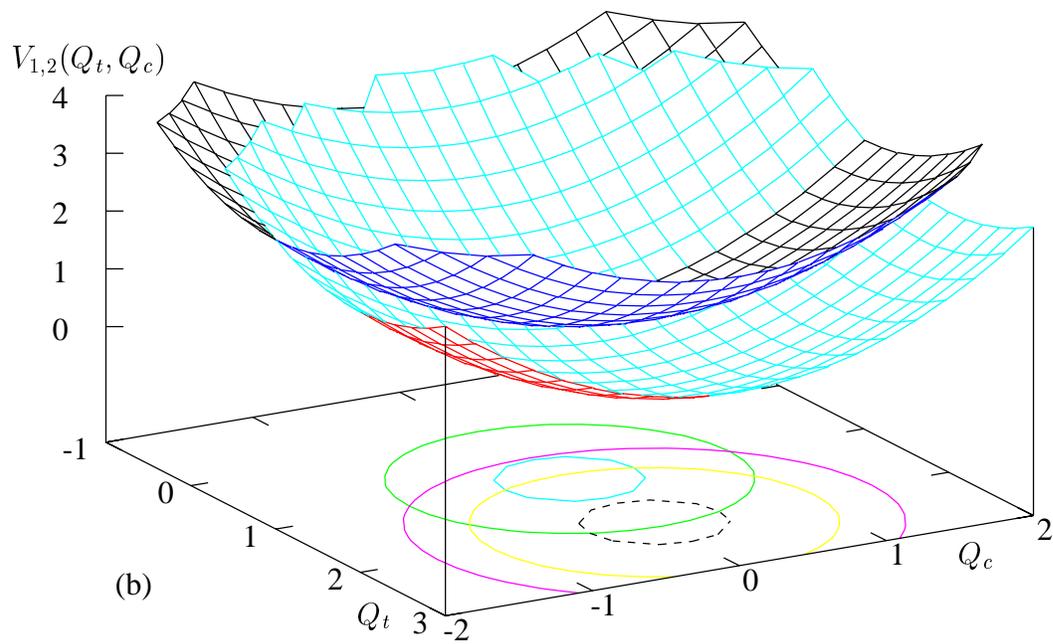
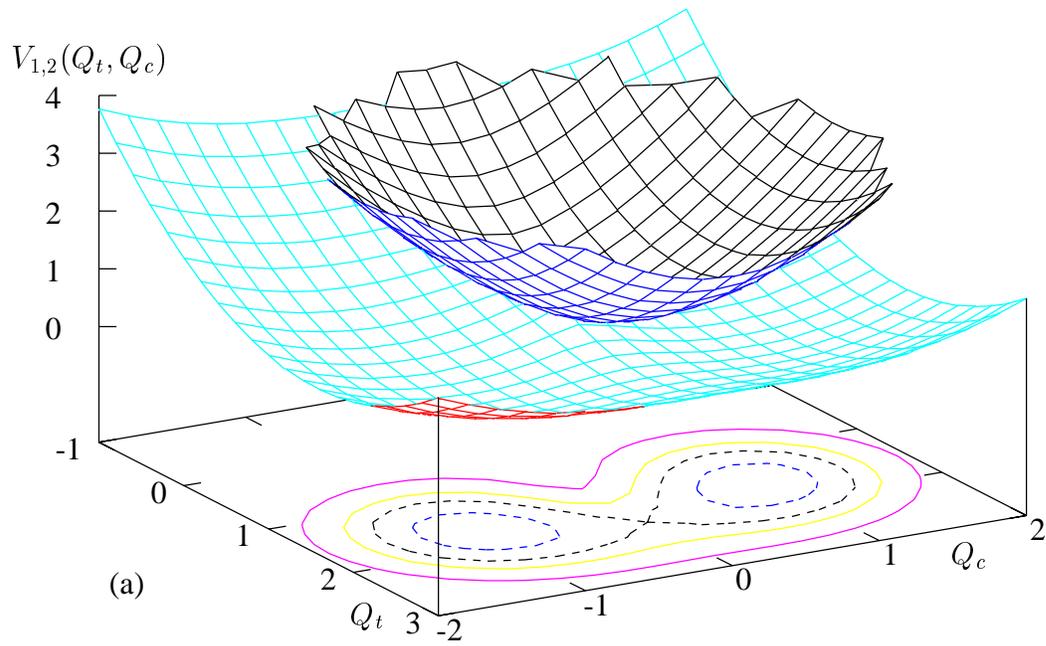


Abbildung 2.3: Adiabatische (a) und diabatische (b) Potentialflächen eines Modellsystems mit zwei Zuständen und je einer Tuning- und Couplingmode

II.2.3 Entartete elektronische Zustände und entartete Schwingungsmoden

In Systemen, deren Punktgruppe Drehungen oder Drehspiegelungen mindestens dritter Ordnung aufweist, treten entartete elektronische Zustände und Schwingungsmoden auf. Prinzipiell können diese wie die zuvor betrachteten nichtentarteten Zustände und Moden behandelt werden, lediglich für die Auswahl der möglichen Kopplungsterme aus der Taylorentwicklung analog (2.23) wählt man eine alternative Darstellung.

Betrachtet man z.B. eine zweifach entartete Schwingung, so kann man diese mit Hilfe von kartesischen Koordinaten Q_x und Q_y beschreiben; die harmonischen Terme im Hamiltonoperator entsprechen damit der Summe zweier nichtentarteter Moden:

$$\mathcal{T}(Q_x, Q_y) + V_0(Q_x, Q_y) = (\mathcal{T}(Q_x) + V_0(Q_x)) + (\mathcal{T}(Q_y) + V_0(Q_y)). \quad (2.37)$$

Es erweist sich für die weitere Vorgehensweise als zweckmäßig, Polarkoordinaten einzuführen:

$$Q_x = \rho \cos \varphi \quad (2.38)$$

$$Q_y = \rho \sin \varphi. \quad (2.39)$$

Weiterhin definiert man neue Koordinaten Q_+ und Q_- :

$$\begin{aligned} Q_+ &= Q_x + iQ_y \\ &= \rho e^{+i\varphi} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} Q_- &= Q_x - iQ_y \\ &= \rho e^{-i\varphi}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Diese sind Eigenvektoren zur Drehung um die Hauptsymmetrieachse des Systems:

$$\mathcal{C}_\varphi Q_+ = e^{+i\varphi} Q_+ \quad (2.42)$$

$$\mathcal{C}_\varphi Q_- = e^{-i\varphi} Q_-. \quad (2.43)$$

Wie sich im Abschnitt II.3 zeigen wird, steigt der zur numerischen Behandlung des vibronischen Problems notwendige Aufwand exponentiell mit der Anzahl der Moden, wobei entartete Moden naheliegenderweise besonders schwer ins Gewicht fallen. Glücklicherweise existiert in vielen Systemen mit entarteten Moden und Zuständen eine Erhaltungsgröße, die eine signifikante Vereinfachung des Systems ermöglicht: der vibronische Drehimpuls. Darunter versteht man die Summe aus dem Schwingungsdrehimpuls, $\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$, und den Komponenten des elektronischen Drehimpulses in Richtung der Hauptsymmetrieachse des Systems Λ der jeweiligen Zustände. Es gilt:

$$\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2.44)$$

Danach werden die elektronischen Zustände des Moleküls charakterisiert, man spricht von Σ -, Π -, Δ - bzw. Φ -Zuständen. Die diabatischen Basisfunktionen entarteter elektronischer Zustände $|\phi_\Lambda\rangle$ wählt man nun zweckmäßigerweise so, daß auch sie Eigenfunktionen zum elektronischen Drehimpuls bzw. zur Drehung um die Hauptsymmetrieachse des Systems sind. Die Größe Λ bestimmt den bei Anwendung des Rotationsoperators erhaltenen Eigenwert:

$$\mathcal{C}_\varphi |\phi_\Lambda\rangle = e^{\Lambda i\varphi} |\phi_\Lambda\rangle, \quad \Lambda = 0, \pm 1, \dots \quad (2.45)$$

Bei der Entwicklung der elektronischen Matrixelemente des diabatischen Hamiltonoperators in Terme erster und zweiter Ordnung analog (2.23)

$$W_{\Lambda\Lambda'}(\mathbf{Q}) = W_{\Lambda\Lambda'}(\mathbf{0}) + \sum_j \frac{\partial W_{\Lambda\Lambda'}(\mathbf{0})}{\partial Q_j} Q_j + \sum_{i,j} \frac{\partial^2 W_{\Lambda\Lambda'}(\mathbf{0})}{\partial Q_i \partial Q_j} + \dots \quad (2.46)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{\Lambda\Lambda'}(\mathbf{0})}{\partial Q_j} &= \langle \phi_\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_j} | \phi_{\Lambda'}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle, \\ \frac{\partial^2 W_{\Lambda\Lambda'}(\mathbf{0})}{\partial Q_i \partial Q_j} &= \langle \phi_\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_i \partial Q_j} | \phi_{\Lambda'}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

kann man nun die Tatsache ausnutzen, daß der gesamte Hamiltonoperator wie auch seine Summanden invariant bezüglich der Rotation \mathcal{C}_φ sein müssen. Weil gilt

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_\varphi \langle \phi_\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | &= e^{-\Lambda i\varphi} \langle \phi_\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) | \\ \text{und} \quad \mathcal{C}_\varphi | \phi_{\Lambda'}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle &= e^{\Lambda' i\varphi} | \phi_{\Lambda'}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) \rangle, \end{aligned} \quad (2.48)$$

muß

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_\varphi Q_j &= e^{(\Lambda' - \Lambda) i\varphi} Q_j \\ \text{bzw.} \quad \mathcal{C}_\varphi Q_i Q_j &= e^{(\Lambda' - \Lambda) i\varphi} Q_i Q_j \end{aligned} \quad (2.49)$$

sein, damit der betreffende Term der Reihe (2.46) von Null verschieden wird. Wie man sieht, können verschiedene Kombinationen von Q_+ und Q_- — je nach Λ bzw. Λ' — diese Bedingung erfüllen. Im folgenden werden zwei häufige und für diese Arbeit relevante Spezialfälle diskutiert, die Kopplung der Komponenten eines Π -Zustandes und die Kopplung eines Π -Zustandes mit einem Σ -Zustand [59].

Π - Π -Kopplung

Die Kopplung der beiden Komponenten eines Π -Zustandes erfordert eine entartete Schwingungsmode von π -Symmetrie:

$$\Pi \times \pi \times \Pi \supset \sigma. \quad (2.50)$$

Dieser bei linearen Molekülen als *Renner–Teller–Kopplung* [60–62] bezeichnete Effekt bewirkt die Aufhebung der elektronischen Entartung für Verzerrungen aus der linearen Geometrie des Moleküls entlang der π -Mode. Beschreibt man die π -Mode wie zuvor gezeigt durch ihre Komponenten Q_+ und Q_- , so findet man, daß gemäß obiger Betrachtung nur

$$Q_+^2 = \rho^2 e^{+2i\varphi} \quad (2.51)$$

einen nichtverschwindenden Beitrag zur Reihenentwicklung (2.46) liefert, nämlich

$$g = \langle \phi_{-1} | \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_+ \partial Q_+} | \phi_{+1} \rangle. \quad (2.52)$$

Damit ergibt sich folgende Gestalt des Modellhamiltonoperators:

$$\mathcal{H}_{RT} = (|\phi_{-1}\rangle|\phi_{+1}\rangle) \begin{pmatrix} \Delta^{(\Pi)} + \mathcal{H}_{harm} & \frac{g}{2}\rho^2 e^{+2i\varphi} \\ \frac{g}{2}\rho^2 e^{-2i\varphi} & \Delta^{(\Pi)} + \mathcal{H}_{harm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_{-1} | \\ \langle \phi_{+1} | \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

\mathcal{H}_{harm} ist der Normalschwingungsanteil:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{harm} &= -\frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_y^2} \right) + \frac{\hbar\omega}{2} (Q_x^2 + Q_y^2) \\ &= -\frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + \frac{\hbar\omega}{2} \rho^2. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Wie sich leicht zeigen läßt, kommutiert der vibronische Drehimpulsoperator

$$\mathcal{L}_{RT} = (|\phi_{-1}\rangle|\phi_{+1}\rangle) \left\{ \begin{pmatrix} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} & 0 \\ 0 & \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & +1 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \langle \phi_{-1} | \\ \langle \phi_{+1} | \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

mit dem Hamiltonoperator:

$$[\mathcal{H}_{RT}, \mathcal{L}_{RT}] = 0. \quad (2.56)$$

Dabei ist besonders darauf hinzuweisen, daß der elektronische oder der Schwingungsdrehimpuls allein nicht mit \mathcal{H}_{RT} kommutieren.

Π - Σ -Kopplung

Eine Schwingungsmode von π -Symmetrie ist auch in der Lage, die Kopplung eines nichtentarteten Σ -Zustandes mit den Komponenten eines Π -Zustandes zu bewirken:

$$\Pi \times \pi \times \Sigma \supset \sigma. \quad (2.57)$$

Die Betrachtung der zur Reihenentwicklung (2.46) beitragenden Terme liefert nur

$$Q_+ = \rho e^{+i\varphi} \quad (2.58)$$

mit der Kopplungskonstanten

$$\lambda = \langle \phi_{-1} | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_+} | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_+} | \phi_{+1} \rangle. \quad (2.59)$$

Der zu betrachtende Hamiltonoperator enthält nun aber drei Zustände [9]:

$$\mathcal{H}_{\Pi\Sigma} = \left(|\phi_{-1}\rangle |\phi_0\rangle |\phi_{+1}\rangle \right) \begin{pmatrix} \Delta^{(\Pi)} + \mathcal{H}_{harm} & \lambda \rho e^{+i\varphi} & 0 \\ \lambda \rho e^{-i\varphi} & \Delta^{(\Sigma)} + \mathcal{H}_{harm} & \lambda \rho e^{+i\varphi} \\ 0 & \lambda \rho e^{-i\varphi} & \Delta^{(\Pi)} + \mathcal{H}_{harm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_{-1} | \\ \langle \phi_0 | \\ \langle \phi_{+1} | \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

Wieder läßt sich zeigen, daß der vibronische Drehimpulsoperator

$$\mathcal{L}_{\Pi\Sigma} = \left(|\phi_{-1}\rangle |\phi_0\rangle |\phi_{+1}\rangle \right) \left\{ \begin{pmatrix} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \langle \phi_{-1} | \\ \langle \phi_0 | \\ \langle \phi_{+1} | \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

im Gegensatz zu seinen Summanden mit dem Hamiltonoperator kommutiert:

$$[\mathcal{H}_{\Pi\Sigma}, \mathcal{L}_{\Pi\Sigma}] = 0. \quad (2.62)$$

Auch hier liefert also der vibronische Drehimpulsoperator eine gute Quantenzahl zur Charakterisierung der vibronischen Eigenzustände des Systems [9].

Treten in einem Molekül mehrere der vorgestellten Effekte gleichzeitig auf, so kann nicht mehr generell davon ausgegangen werden, daß der vibronische Drehimpulsoperator mit dem Hamiltonoperator kommutiert. Dies ist jedoch immer noch der Fall, wenn verschiedene Moden für die diversen Kopplungen verantwortlich sind.

II.3 Zeitabhängiger Formalismus

II.3.1 Basis und Matrixelemente

Bislang haben wir nur zeitunabhängige Zustände betrachtet; eine zeitlich veränderliche Wellenfunktion $|\Psi(t, \mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$, die die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t, \mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \mathcal{H} |\Psi(t, \mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (2.63)$$

erfüllt, kann im Prinzip mit den gleichen Ansätzen erhalten werden. In dieser Arbeit wählen wir eine Linearkombination von direkten Produkten aus diabatischen elektronischen Zuständen und Basisfunktionen $|\chi_\nu(Q_j)\rangle$, die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators [63] in der Normalkoordinate Q_j sind,

$$\mathcal{H}_{harm} |\chi_\nu(Q_j)\rangle = \hbar\omega_j \left(\nu + \frac{1}{2}\right) |\chi_\nu(Q_j)\rangle \quad (2.64)$$

mit

$$\mathcal{H}_{harm} = \frac{\hbar\omega_j}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + Q_j^2 \right). \quad (2.65)$$

Die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion drücken wir durch zeitabhängige Koeffizienten $C(t)$ aus, der Ansatz lautet also

$$\begin{aligned} |\Psi(t, \mathbf{r}, \mathbf{Q})\rangle &= \sum_n \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots} C_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots}(t) |\phi_n\rangle |\chi_{\nu_1}(Q_1)\rangle |\chi_{\nu_2}(Q_2)\rangle |\chi_{\nu_3}(Q_3)\rangle \dots \\ &= \sum_n \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots} C_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots}(t) |n\rangle \prod_j |\nu_j\rangle. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Die Entwicklung wird für jede Koordinate bei einer bestimmten Anzahl von Basisfunktionen abgebrochen, was zu einem endlichen Koeffizientenvektor $\mathbf{C}(t)$ führt. Schreibt man den Matrixhamiltonoperator (2.36) in dieser Produktbasis, also

$$\mathbf{H} = \left(H_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots; n', \nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \dots} \right) \quad (2.67)$$

mit

$$H_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots; n', \nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \dots} = \prod_j \langle \nu_j | \langle n | \mathcal{H} | n' \rangle \prod_j | \nu'_j \rangle,$$

so erhält man eine Matrixform der Schrödingergleichung (2.63):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \mathcal{H} |\Psi(t)\rangle \\ \iff i\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{C}(t) &= \mathbf{H} \mathbf{C}(t) \\ \iff \dot{\mathbf{C}}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} \mathbf{C}(t). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Ist die Hamiltonmatrix \mathbf{H} bekannt, so kann diese Gleichung mit numerischen Standardverfahren gelöst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu das *Runge–Kutta–Verfahren 4. Ordnung* verwendet [64].

Die Matrixelemente von \mathbf{H} erhält man in der Produktbasis aus harmonischen Oszillatorfunktionen relativ leicht; man führt dazu die Operatoren \mathcal{A}_j und \mathcal{A}_j^\dagger

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_j &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(Q_j + i \frac{\partial}{\partial Q_j} \right) \\ \mathcal{A}_j^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(Q_j - i \frac{\partial}{\partial Q_j} \right)\end{aligned}\quad (2.69)$$

ein, deren Matrixelemente

$$\begin{aligned}\langle \nu_j | \mathcal{A}_j | \nu_j' \rangle &= \langle \nu_j | \sqrt{\nu_j'} | \nu_j' - 1 \rangle \\ &= \sqrt{\nu_j'} \delta_{\nu_j, \nu_j' - 1} \\ \langle \nu_j | \mathcal{A}_j^\dagger | \nu_j' \rangle &= \langle \nu_j | \sqrt{\nu_j' + 1} | \nu_j' + 1 \rangle \\ &= \sqrt{\nu_j' + 1} \delta_{\nu_j, \nu_j' + 1}\end{aligned}\quad (2.70)$$

sind. Umgekehrt folgt:

$$Q_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathcal{A}_j^\dagger + \mathcal{A}_j) \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial}{\partial Q_j} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\mathcal{A}_j^\dagger - \mathcal{A}_j) \quad (2.72)$$

Damit lassen sich die Matrixelemente von Q wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned}\langle \nu_j | Q | \nu_j' \rangle &= \langle \nu_j | \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathcal{A}^\dagger + \mathcal{A}) | \nu_j' \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \nu_j | \mathcal{A}^\dagger | \nu_j' \rangle + \langle \nu_j | \mathcal{A} | \nu_j' \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{\nu_j' + 1} \delta_{\nu_j, \nu_j' + 1} + \sqrt{\nu_j'} \delta_{\nu_j, \nu_j' - 1}).\end{aligned}\quad (2.73)$$

Da die Potentialmatrix von \mathbf{H} lediglich aus Polynomen in \mathbf{Q} besteht, ist damit auch die Berechnung der Matrixelemente von \mathbf{H} möglich:

$$\begin{aligned}
& \prod_j \langle \nu_j | \langle n | \mathcal{H} | n' \rangle \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&= \sum_{i=1}^{N_\phi} \prod_j \langle \nu_j | \langle n | \phi_i \rangle \left(\mathcal{T}(\mathbf{Q}) + V_0(\mathbf{Q}) + \Delta^{(n)} + \sum_{t=1}^{N_T} \kappa_t^{(i)} Q_t \right) \langle \phi_i | n' \rangle \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&+ \sum_{i=1}^{N_\phi} \sum_{j>i}^{N_\phi} \prod_j \langle \nu_j | \langle n | \phi_i \rangle \left(\sum_{c=1}^{N_C} \lambda_c^{(i,j)} Q_c \right) \langle \phi_j | n' \rangle \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&+ \sum_{i=1}^{N_\phi} \sum_{j>i}^{N_\phi} \prod_j \langle \nu_j | \langle n | \phi_j \rangle \left(\sum_{c=1}^{N_C} \lambda_c^{(i,j)} Q_c \right) \langle \phi_i | n' \rangle \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&= \prod_j \langle \nu_j | \left(\underbrace{\mathcal{T}(\mathbf{Q}) + V_0(\mathbf{Q})}_{\mathcal{H}_{\text{harm}}(\mathbf{Q})} + \Delta^{(n)} + \sum_{t=1}^{N_T} \kappa_t^{(n)} Q_t \right) \prod_j | \nu'_j \rangle \cdot \delta_{n,n'} \\
&+ \prod_j \langle \nu_j | \left(\sum_{c=1}^{N_C} \lambda_c^{(n,n')} Q_c \right) \prod_j | \nu'_j \rangle \cdot (1 - \delta_{n,n'}) \\
&= \left\{ \Delta^{(n)} + \sum_{j=1}^{N_Q} \hbar \omega_j \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) \right\} \cdot \prod_{j=1}^{N_Q} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \cdot \delta_{n,n'} \\
&+ \sum_{t=1}^{N_T} \left\{ \kappa_t^{(n)} \langle \nu_t | Q_t | \nu'_t \rangle \cdot \prod_{j \neq t}^{N_Q} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \right\} \cdot (1 - \delta_{n,n'}) \\
&+ \sum_{c=1}^{N_C} \left\{ \lambda_c^{(n,n')} \langle \nu_c | Q_c | \nu'_c \rangle \cdot \prod_{j \neq c}^{N_Q} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \right\} \cdot \delta_{n,n'} \\
&= \left\{ \Delta^{(n)} + \sum_{j=1}^{N_Q} \hbar \omega_j \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) \right\} \cdot \prod_{j=1}^{N_Q} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \cdot \delta_{n,n'} \\
&+ \sum_{t=1}^{N_T} \left\{ \frac{\kappa_t^{(n)}}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\nu'_t + 1} \delta_{\nu_t, \nu'_t+1} + \sqrt{\nu'_t} \delta_{\nu_t, \nu'_t-1} \right) \cdot \prod_{j \neq t}^{N_Q} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \right\} \cdot \delta_{n,n'} \\
&+ \sum_{c=1}^{N_C} \left\{ \frac{\lambda_c^{(n,n')}}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\nu'_c + 1} \delta_{\nu_c, \nu'_c+1} + \sqrt{\nu'_c} \delta_{\nu_c, \nu'_c-1} \right) \cdot \prod_{j \neq c}^{N_Q} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \right\} \cdot (1 - \delta_{n,n'}).
\end{aligned} \tag{2.74}$$

Für die Behandlung entarteter Moden und Zustände ist zusätzlich die Erhaltung des vibronischen Gesamtdrehimpulses bei der Aufstellung der Hamiltonoperatormatrix zu beachten; sämtliche benötigten Matrixelemente sind im Anhang VI.1 zusammengefaßt.

II.4 Observablen der vibronischen Dynamik

Die Konstruktion einer Modellhamiltonoperatormatrix und die Propagation der Wellenfunktion in der Zeit wurde in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellt. Das Ergebnis war zunächst die zeitabhängige Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ in der gewählten Basis, also der Koeffizientenvektor $C(t)$. Die Wellenfunktion ist zwar die quantenmechanisch vollständige Beschreibung des Systems im Rahmen der verwendeten Näherungen, d.h. sie enthält alle Informationen über das System, direkt ist sie aber nicht sehr aussagekräftig. In einfachen Fällen und Modellsystemen kann zwar eine Betrachtung der Koeffizienten einzelner Basisfunktionen interessant sein, allgemein jedoch ist die Wellenfunktion zu komplex, um sie zu analysieren. Im folgenden wollen wir uns also den Größen zuwenden, die wir aus der Wellenfunktion berechnen, analysieren und mit experimentellen Resultaten vergleichen können.

II.4.1 Die elektronische Population

Der Grundzustand von molekularen Systemen ist zeitlich konstant; führt man jedoch dem System Energie zu, so erfährt es verschiedene Veränderungen. Der Zeitpunkt $t = 0$ ist in dieser Arbeit immer der, zu dem das System schlagartig aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand versetzt wird, dessen Entwicklung wir dann beobachten wollen. Der elektronische Grundzustand selbst muß meist bei der Rechnung nicht berücksichtigt werden, da er nicht zum Satz der wechselwirkenden Zustände gehört. Statt dessen gehen wir davon aus, daß sich unser System bei $t = 0$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 in einem bestimmten elektronischen Zustand befindet, der mit einem oder mehreren anderen wechselwirkt. Eben durch diese Wechselwirkung ist bei Zeiten $t > 0$ das System nicht mehr sicher im präparierten Zustand anzutreffen, statt dessen liegt eine Wahrscheinlichkeitsverteilung vor. Die Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt t im diabatischen elektronischen Zustand ϕ_n anzutreffen, bezeichnet man als die *elektronische Population* $P^{(m)}(t)$. Sie ergibt sich als Erwartungswert des Projektionsoperators $|\phi_m\rangle\langle\phi_m| \equiv |m\rangle\langle m|$ mit der zeitabhängigen Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ (2.66):

$$\begin{aligned}
 P^{(m)}(t) &= \langle\Psi(t)|m\rangle\langle m|\Psi(t)\rangle \\
 &= \left(\sum_n \sum_{\nu_1\nu_2\nu_3\dots} C_{n,\nu_1,\nu_2,\nu_3,\dots}^*(t) \langle n|m\rangle \prod_j \langle\nu_j| \right) \\
 &\quad \cdot \left(\sum_{n'} \sum_{\nu'_1\nu'_2\nu'_3\dots} C_{n',\nu'_1,\nu'_2,\nu'_3,\dots}(t) \langle m|n'\rangle \prod_j |\nu'_j\rangle \right) \\
 &= \left(\sum_{\nu_1\nu_2\nu_3\dots} C_{m,\nu_1,\nu_2,\nu_3,\dots}^*(t) \prod_j \langle\nu_j| \right) \cdot \left(\sum_{\nu'_1\nu'_2\nu'_3\dots} C_{m,\nu'_1,\nu'_2,\nu'_3,\dots}(t) \prod_j |\nu'_j\rangle \right)
 \end{aligned}$$

$$= \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots} C_{m, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots}^*(t) C_{m, \nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \dots}(t). \quad (2.75)$$

Für die Summe aller wechselwirkender Zustände gilt

$$\sum_m P^{(m)}(t) = 1. \quad (2.76)$$

Prinzipiell lassen sich genauso die adiabatischen Populationen bestimmen; dazu muß jedoch zunächst der Koeffizientenvektor $C(t)$ in die adiabatische Darstellung transformiert werden, was in dieser Arbeit nicht geschehen soll.

II.4.2 Ortsprojektionen

Wie bereits festgestellt, ist die Wellenfunktion selbst sehr abstrakt; recht instruktiv dagegen kann die Betrachtung des Betragsquadrates ihrer Ortsdarstellung sein. Meist muß dabei eine Summation über mehrere Freiheitsgrade durchgeführt werden, da eine solche Ortsprojektion nur eindimensional (zeitabhängig) bzw. zweidimensional (zeitunabhängig) dargestellt werden kann.

Die Ortsprojektion $O^{(i)}(Q_i, t)$ an der Stelle Q_i zum Zeitpunkt t erhalten wir wiederum mit einem Projektionsoperator, $|Q_i\rangle\langle Q_i|$:

$$\begin{aligned} O^{(i)}(Q_i, t) &= \langle \Psi(t) | Q_i \rangle \langle Q_i | \Psi(t) \rangle \\ &= \left(\sum_n \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots} C_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots}^*(t) \langle n | \prod_j \langle \nu_j | Q_i \rangle \right) \\ &\quad \cdot \left(\sum_{n'} \sum_{\nu'_1 \nu'_2 \nu'_3 \dots} C_{n', \nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \dots}(t) |n'\rangle \prod_j \langle Q_i | \nu'_j \rangle \right) \\ &= \sum_n \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots \neq \nu_i} \sum_{\nu_i \nu'_i} C_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots}^*(t) C_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots}(t) \langle \nu_i | Q_i \rangle \langle Q_i | \nu'_i \rangle \\ &= \sum_n \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots \neq \nu_i} \sum_{\nu_i \nu'_i} C_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots}^*(t) C_{n, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots}(t) \chi_{\nu_i}^*(Q_i) \chi_{\nu'_i}(Q_i). \end{aligned} \quad (2.77)$$

Wie man sieht, benötigen wir für die Ortsprojektionen die Ortsdarstellungen der Basisfunktionen, $\chi_{\nu_i}(Q_i)$, während für die gesamte bisherige Betrachtung die abstrakten Vektoren $|\nu_i\rangle$ ausreichend waren. Die verwendeten Ortsfunktionen sind im Anhang VI.2 dokumentiert.

II.5 Optische Spektren

Elektronische Absorptions- und Emissionsspektren sowie Photoelektronenspektren sind ein wesentlicher Schlüssel zur Analyse der angeregten elektronischen Zustände. Die optischen Spektren können in der Energie- oder in der Zeitdomäne berechnet werden [65]; der erstere Zugang ist der direktere, so daß wir zunächst auf diesen eingehen wollen.

II.5.1 Zeitunabhängige Berechnung von Absorptionsspektren

Betrachtet man ein optisches Spektrum, so findet man, daß es durch zwei Aspekte wesentlich bestimmt wird: die Lage von Linien und ihre Intensität. Dies wird durch Fermis goldene Regel zum Ausdruck gebracht [66]:

$$I(E) \propto 2\pi E \sum_f I_f \cdot \delta(E - E_f). \quad (2.78)$$

Die energetische Lage der Linien können wir prinzipiell durch Diagonalisierung unseres Matrixmodellhamiltonoperators \mathbf{H} erhalten, wenn dies auch praktisch allein wegen dessen Größe schwerfallen wird. Eine Möglichkeit zur teilweisen Diagonalisierung stellt das *Lanczos-Verfahren* [67] dar, welches im Anhang VI.3 beschrieben wird. Die Intensität I_n ist durch das Matrixelement des Übergangsoperators \mathcal{T} bestimmt,

$$I_f = \langle \Psi_0 | \mathcal{T} | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | \mathcal{T}^\dagger | \Psi_0 \rangle. \quad (2.79)$$

Dabei ist zu beachten, daß der Übergangsoperator auch von den Kernkoordinaten abhängt; vernachlässigt man dies und nimmt an, daß der Übergangsoperator überall gleich dem an der Stelle $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ ist (*Condon-Näherung*, [24]), so kann man über die Kernwellenfunktionen integrieren. Verwendet man den Produktansatz (2.66), so ergibt sich

$$\begin{aligned} I_f &= \sum_n |\tau_{n0}|^2 \cdot \langle 0, 0, 0, \dots | \langle \phi_n | \Psi_f \rangle \\ &= \sum_n |\tau_{n0}|^2 \cdot |C_{n,0,0,0\dots}^{(f)}|^2 \end{aligned} \quad (2.80)$$

mit

$$|\tau_{n0}|^2 = \langle \phi_n | \mathcal{T}^\dagger | \phi_0 \rangle. \quad (2.81)$$

Das Übergangsmoment τ_{n0} vom Grundzustand in den n -ten diabatischen Zustand bestimmt also die Gewichtung der elektronischen Zustände im Spektrum, der Koeffizient $C_{n,0,0,0\dots}^{(f)}$ beschreibt den Anteil der Grundzustandsschwingungsfunktion an der gerade betrachteten angeregten Schwingungswellenfunktion.

Wir erhalten also ein Strichspektrum mit Linien der Intensität I_f an der Stelle E_f ; diese Linien können durch Lorentzkurven ersetzt werden, um den experimentellen Unschärfen Rechnung zu tragen.

II.5.2 Berechnung von Absorptionsspektren im zeitabhängigen Formalismus

Da uns unsere Vorgehensweise die zeitabhängige Wellenfunktion liefert, brauchen wir den mühsamen Weg über die Diagonalisierung des Hamiltonoperators nicht zu beschreiben [65, 68, 69]. Statt dessen gehen wir zurück zur Gleichung (2.78) und ersetzen die δ -Funktion durch die spezielle Darstellung

$$2\pi \cdot \delta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx}. \quad (2.82)$$

Dies führt zu:

$$I(E) \propto E \sum_f \sum_n |\tau_{n0}|^2 \cdot \langle 0, 0, 0, \dots | \langle \phi_n | \Psi_f \rangle \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{iEt} e^{-iE_f t}. \quad (2.83)$$

Statt der Summe über Integrale kann man auch ein Integral über die Summe schreiben; ferner kann die Exponentialfunktion des Energieeigenwertes in das Wellenfunktionsintegral hineingezogen und durch die Wirkung des Hamiltonoperators ersetzt werden:

$$I(E) \propto E \sum_n |\tau_{n0}|^2 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{iEt} \langle 0, 0, 0, \dots | \langle \phi_n | e^{-i\mathcal{H}t} | \phi_n \rangle | 0, 0, 0, \dots \rangle. \quad (2.84)$$

Berücksichtigen wir die Übergangsmomente τ_{n0} bereits bei der Konstruktion der Ausgangswellenfunktion, so läßt sich obiger Ausdruck weiter zu

$$I(E) \propto E \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{iEt} \langle \Psi(0) | e^{-i\mathcal{H}t} | \Psi(0) \rangle \quad (2.85)$$

vereinfachen. $e^{-i\mathcal{H}t} | \Psi(0) \rangle$ ist jedoch nichts anderes als die Propagation der Ausgangswellenfunktion bis zur Zeit t . Verwendet man dies und schreibt das Zeitintegral um, so ergibt sich [9, 65]:

$$I(E) \propto E \cdot 2\Re \int_0^{+\infty} dt e^{iEt} \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle. \quad (2.86)$$

Dabei handelt es sich um die *Fourier-Transformation* der sog. *Autokorrelationsfunktion* $\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$. Diese ist numerisch leicht durchzuführen [64] und liefert das vollständige Absorptionsspektrum einschließlich der durch die Lebensdauer der Zustände verursachten Linienverbreiterung. Um zusätzliche, experimentelle Linienverbreiterungen zu berücksichtigen, kann die Autokorrelationsfunktion vor der Fouriertransformation durch einen Faktor $e^{-\frac{\eta}{2}t}$ mit dem phänomenologischen Parameter η gedämpft werden.

II.5.3 Berechnung von Ramanspektren

Unter dem *Raman-Effekt* versteht man die inelastische Streuung eines Photons an einem Molekül; dabei kommt es zu Energieübertragungen (positiven oder negativen) vom Betrag der Schwingungsenergieniveaus im Grundzustand. Regt das Photon eine Molekülschwingung an, so wird das gestreute Photon eine geringere Energie aufweisen (*Stokes-Linien*), war das Molekül dagegen schon schwingungsangeregt, so kann die Energie auch an das Photon abgegeben werden, und es wird mit höherer Energie gestreut (*Anti-Stokes-Linien*).

Ein Sonderfall der Ramanspektroskopie sind die sog. *Resonanz-Raman-Spektren*; bei ihnen wird die Anregungsstrahlung nicht beliebig, sondern resonant mit elektronischen Übergängen des Moleküls gewählt. In dieser Arbeit werden wir solche experimentellen Spektren zum Vergleich heranziehen. Die zeitunabhängige Herleitung der (Resonanz-) Ramanspektren führt auf die *Kramers-Heisenberg-Dirac-Gleichung* [70], welche sich zur theoretischen Berechnung der Spektren kaum eignet [65]. Statt dessen verwenden wir wieder einen zeitabhängigen Formalismus, der zu einem Ausdruck ähnlich (2.86) führt. Dessen Ableitung wird ausführlich in der Literatur [14, 16, 65, 71] diskutiert und ergibt für den Sonderfall nur eines erlaubten Übergangs:

$$I_f(E) \propto E(\hbar\omega_f)^3 \left| \int_0^{+\infty} dt e^{iEt} \langle \Psi_f | \Psi(t) \rangle \right|^2. \quad (2.87)$$

Dabei bezeichnet der Index f den Schwingungszustand, zu bzw. von dem Energie transferiert wird, d. h. $\hbar\omega_f$ ist dessen Energie, während E die Energie der eingehenden Strahlung ist. $\langle \Psi_f | \Psi(t) \rangle$ ist die sog. *Kreuzkorrelationsfunktion*; $|\Psi_f\rangle$ entspricht der zeitlich konstanten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes, bei der der Schwingungszustand f angeregt ist. Die Transformation von $\langle \Psi_f | \Psi(t) \rangle$ beschreibt also die Intensität der Ramanlinie f in Abhängigkeit von der Anregungsenergie E . Um ein vollständiges Resonanz-Ramanspektrum zu erhalten, muß man dementsprechend für jede Ramanlinie die Kreuzkorrelationsfunktion berechnen, transformieren und aus den erhaltenen Spektren die Intensität bei der Anregungsenergie, die in dem zu vergleichenden Experiment verwendet wurde, extrahieren.

II.6 Entwickelte Programme

Zur Durchführung der Wellenpaketpropagationen und der verschiedenen Auswertungsrechnungen wurde ein modulares Programmpaket entwickelt, bestehend aus dem eigentlichen Propagationsprogramm, QDYN [72], sowie einer Reihe von Auswertungsprogrammen. Zur Behandlung von entarteten Moden wurde ausgehend vom Propagationsprogramm zunächst ein eigenständiges Programm erstellt, welches sich aber prinzipiell in QDYN integrieren läßt.

Das Propagationsprogramm wird durch ein Inputfile gesteuert und kann eine beliebige Zahl von elektronischen Zuständen, Tuning- sowie Couplingmoden verarbeiten (begrenzt durch die Hardwarekapazität des verwendeten Computersystems); seine unmittelbare Ausgabe sind die Zustandsvektoren in der gewählten Basis. Diese können unmittelbar über eine *Pipe* oder nach Speicherung auf Festplatte an die Auswerteprogramme weitergegeben werden, welche z.B. Populationen, Ortsprojektionen, Korrelationsfunktionen und daraus wieder durch Fouriertransformation optische Spektren berechnen.

Die beschriebenen Programme bauen auf einer ebenfalls selbstentwickelten Klassenbibliothek auf, deren Schnittstelle die Programmierung auf der Ebene von Objekten der linearen Algebra erlaubt. Die Klassenbibliothek selbst wiederum greift für rechenintensive Manipulationen auf die Bibliotheken BLAS [73] und LAPACK [74] zurück, die auf vielen Computersystemen in assembleroptimierter Form erhältlich sind.

Alle Programme wurden in C++ geschrieben und auf Digital- bzw. Compaq- Computern (EV5/266MHz bis EV6/667MHz) unter Digital Unix (bzw. Tru64) und Linux, auf einer Silicon Graphics Origin 2000 unter Irix sowie auf Ein- und Mehrprozessor-PCs unter Linux getestet.

II.7 Zusammenfassung der Methodik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Systeme untersucht; die dazu entwickelte Vorgehensweise wurde in den vorangegangenen Kapiteln systematisch hergeleitet und soll im folgenden noch einmal zusammengefaßt werden.

Zunächst wird anhand experimenteller Daten über das betreffende System beurteilt, ob sich der hier entwickelte Formalismus zu seiner Untersuchung überhaupt eignet. Dies ist der Fall, wenn die Dynamik des Systems durch nur wenige elektronische Zustände bestimmt ist und eine konische Durchschneidung in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie vorliegt. Anhaltspunkte hierfür sind z.B. stark verbreiterte Spektren, welche auf eine kurze Lebensdauer der beteiligten Zustände hindeuten.

Die systematische Untersuchung beginnt mit einer Geometrieoptimierung des Systems im Grundzustand, die zur Gleichgewichtskonfiguration $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ führt. Es folgt eine Normalkoordinatenanalyse im Grundzustand, wobei die Normalkoordinaten des Moleküls, ihre Symmetrien und Eigenfrequenzen ω_j erhalten werden. Eine Elektronenstrukturrechnung angeregter Zustände in der Gleichgewichtskonfiguration gibt Aufschluß über deren Symmetrien und energetische Abstände zum Grundzustand Δ .

Ausgehend von der Grundzustandskonfiguration ermittelt man nun für jede Normalcoordinate eine Reihe von Auslenkungskonfigurationen, an denen man die Elektronenstrukturrechnung wiederholt. So erhält man punktweise die adiabatischen elektronischen Potentialkurven.

Anhand der Symmetrie der Normalmoden und der beteiligten elektronischen Zustände kann man nun die Moden in Tuning- und Couplingmoden unterteilen; wirksame Tuningmoden zeichnen sich dabei dadurch aus, daß sie große Gradienten an der Stelle $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ besitzen und bei geringen Amplituden zu einer Durchschneidung der Zustände führen. Couplingmoden dagegen zeichnen sich dadurch aus, daß der obere elektronische Zustand eine Frequenzerhöhung, der untere dagegen eine Frequenzerniedrigung erfährt. Durch Anwendung der zuvor hergeleiteten Ausdrücke können die Parameter nun aus den Potentialkurven gefittet werden.

Nach Wahl einer geeigneten Basis kann die Hamiltonmatrix \mathbf{H} in dieser aufgestellt werden. Für den Zeitpunkt $t = 0$ wird ein dem betrachteten Problem entsprechender Ausgangszustand $|\Psi(0)\rangle$ bzw. dessen Koeffizientenvektor $\mathbf{C}(0)$ erzeugt. Damit kann nun die zeitabhängige Schrödingergleichung (2.63) iterativ numerisch gelöst werden, was zum Erhalt der zeitabhängigen Koeffizienten $\mathbf{C}(t)$ bzw. der Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ führt.

Mit der zeitabhängigen Wellenfunktion lassen sich nun alle gewünschten Größen des Systems berechnen; eine erste Beurteilung der Dynamik ist meist über die Population in den diabatischen Zuständen möglich, zum detaillierteren Verständnis dienen Ortserwartungswerte und -projektionen, Auto- und Kreuzkorrelationsfunktionen. Durch eine

Fouriertransformation der Korrelationsfunktionen kann die zeitabhängige Information in eine frequenzabhängige umgerechnet werden, was zu optischen Spektren führt.

Nach Vergleich mit experimentellen Ergebnissen muß eventuell das Modell verändert und einige der obigen Schritte wiederholt werden, bis eine zufriedenstellende Qualität erreicht ist. Danach aber kann man mit Hilfe der Rechnungen an die Interpretation der experimentellen Ergebnisse gehen.

II.8 Eine Beispielrechnung

Nach der theoretischen Darstellung der in dieser Arbeit angewandten Methoden soll zum Abschluß eine Beispielrechnung durchgeführt und diskutiert werden. Als Modellsystem betrachten wir zwei diabatische elektronische Zustände $\phi^{(g)}$ und $\phi^{(u)}$, die über eine Couplingmode Q_c gekoppelt sind. Ihr Abstand wird über eine Tuningmode Q_t variiert. Damit konstruieren wir folgenden diabatischen Modellhamiltonoperator:

$$\mathbf{H} = (\mathcal{H}_{harm}(Q_t) + \mathcal{H}_{harm}(Q_c)) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} \Delta^{(g)} + \kappa^{(g)}Q_t & \lambda Q_c \\ \lambda Q_c & \Delta^{(u)} + \kappa^{(u)}Q_t \end{pmatrix}. \quad (2.88)$$

Die bei realen Problemen aus Elektronenstrukturrechnungen gewonnenen Parameter ersetzen wir durch die willkürlichen Werte aus Tabelle 2.1; diese entsprechen dem schon in Kapitel II.2 verwendeten Beispiel, Abbildung 2.3 auf Seite 22 zeigt die Potentialflächen.

Adiabatischer Zustand	$\phi^{(g)}$	$\phi^{(u)}$
Vertikale Energie der Zustände	$\Delta^{(g)} = 1.5\text{eV}$	$\Delta^{(u)} = 2.5\text{eV}$
Energie der Tuningmode	$\hbar\omega_t = 1.0\text{eV}$	
Gradienten der Tuningmode	$\kappa^{(g)} = -1.0\text{eV}$	$\kappa^{(u)} = -2.0\text{eV}$
Energie der Couplingmode	$\hbar\omega_c = 1.0\text{eV}$	
Stärke der Kopplung	$\lambda = 0.0\text{eV} \dots 1.0\text{eV}$	

Tabelle 2.1: Parameter der Beispielrechnung

Die Hamiltonoperatormatrix kann damit in der direkten Produktbasis dargestellt werden; die hier vorgestellten Rechnungen wurden mit je 20 Schwingungsbasisfunktionen pro Mode durchgeführt, was eine Produktbasis von 400 Funktionen ergibt. Bei zwei elektronischen Zuständen erhält man damit die vollständige Matrixdarstellung des Hamiltonoperators als quadratische, symmetrische Matrix der Dimension 800. Die Abbildung 2.4 zeigt die Struktur der von 0 verschiedenen Elemente; man erkennt zunächst den Zerfall in die elektronischen Blöcke. Die Diagonalblöcke enthalten die vertikalen elektronischen Energien und die harmonischen Oszillatorniveaus auf der Diagonalen; im Abstand von 20 Basisfunktionen (der Index der Tuningmode läuft in unserem Beispiel langsamer als der der Couplingmode) findet man die Beiträge der Gradienten $\kappa^{(g,u)}$. Die elektronisch nichtdiagonalen Blöcke beschreiben die durch den Parameter λ charakterisierte Kopplung zwischen den diabatischen Zuständen.

Als Wellenfunktion $|\Psi(0)\rangle$ verwenden wir ein Produkt aus dem adiabatischen elektronischen Zustand $|\phi^{(u)}\rangle$ und dem Schwingungsgrundzustand $|0\rangle|0\rangle$, d.h. wir stellen uns vor, das System sei zum Zeitpunkt $t = 0$ instantan aus dem Grundzustand in den Zustand

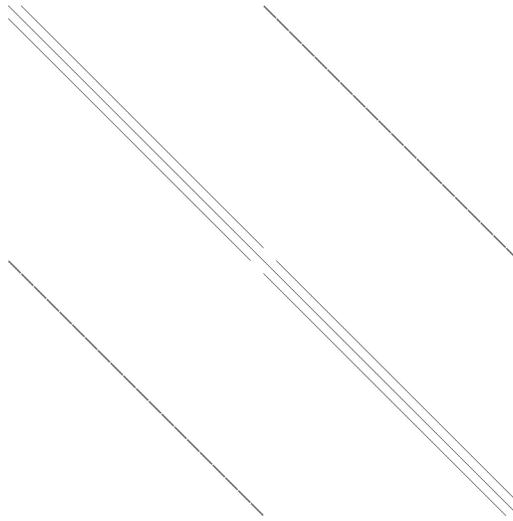


Abbildung 2.4: Struktur der Hamiltonmatrix

$|\phi^{(u)}\rangle$ angeregt worden. Im Koeffizientenvektor $\mathbf{C}(0)$ ist also der Koeffizient zur Basisfunktion $|\phi^{(u)}\rangle|0\rangle|0\rangle$ gleich 1, alle anderen sind gleich 0.

Mit der Hamiltonmatrix \mathbf{H} propagieren wir nun also den Koeffizientenvektor $\mathbf{C}(t)$ nach Gleichung 2.68 in der Zeit. Durch die Gradienten der Tuningmode beginnt das Wellenpaket zu wandern; im Koeffizientenvektor $\mathbf{C}(t)$ drückt sich dies dadurch aus, daß auch höhere Basisfunktionen als $|0\rangle|0\rangle$ beteiligt werden. Gleichzeitig bewirkt die Couplingmode, daß ein Teil des Wellenpaketes auf den unteren diabatischen Zustand $|\phi^{(g)}\rangle$ übergeht. Die Abbildung 2.5 zeigt die Ortsdarstellung des Wellenpaketes für die ersten 8 Femtosekunden in beiden Moden nach den diabatischen Zuständen getrennt; deutlich erkennt man die Schwingung in der Tuningmode, eine periodische Änderung der Ausdehnung in der Couplingmode sowie den wechselseitigen Austausch zwischen den beiden Zuständen.

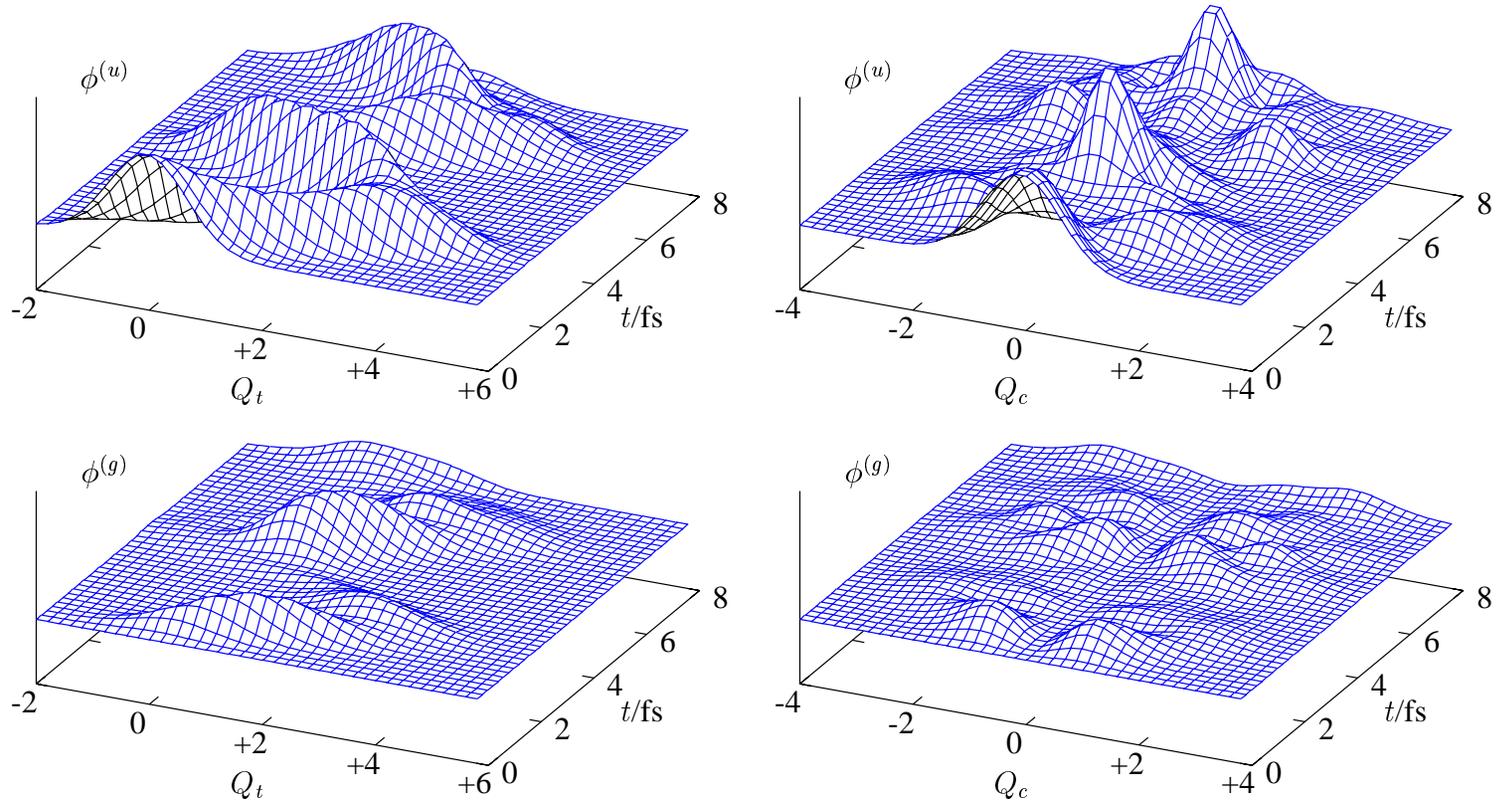


Abbildung 2.5: Diabatische Ortsprojektionen des Wellenpakets auf Tuning- und Couplingmode für $\lambda = 1\text{eV}$

Ein Maß für die Verteilung des Wellenpakets auf die elektronischen Zustände ist die diabatische Population; in der Abbildung 2.6 erkennt man, wie sich das Wellenpaket bei $t = 0$ vollständig im diabatischen Zustand $|\phi^{(u)}\rangle$ befindet, sich danach aber auf die beiden Zustände verteilt.

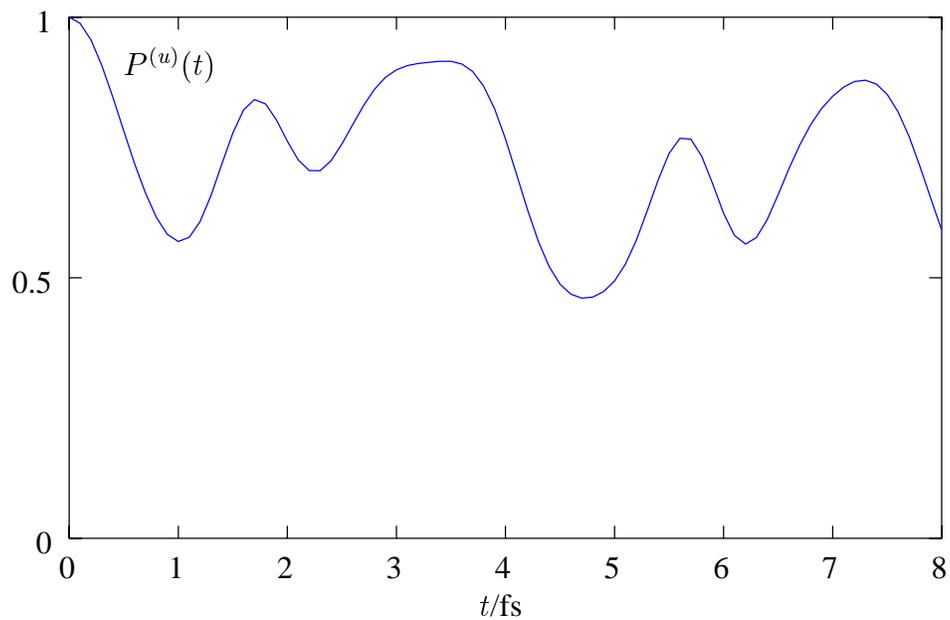


Abbildung 2.6: Population im diabatischen Zustand $|\phi^{(u)}\rangle$ ($\lambda = 1\text{eV}$)

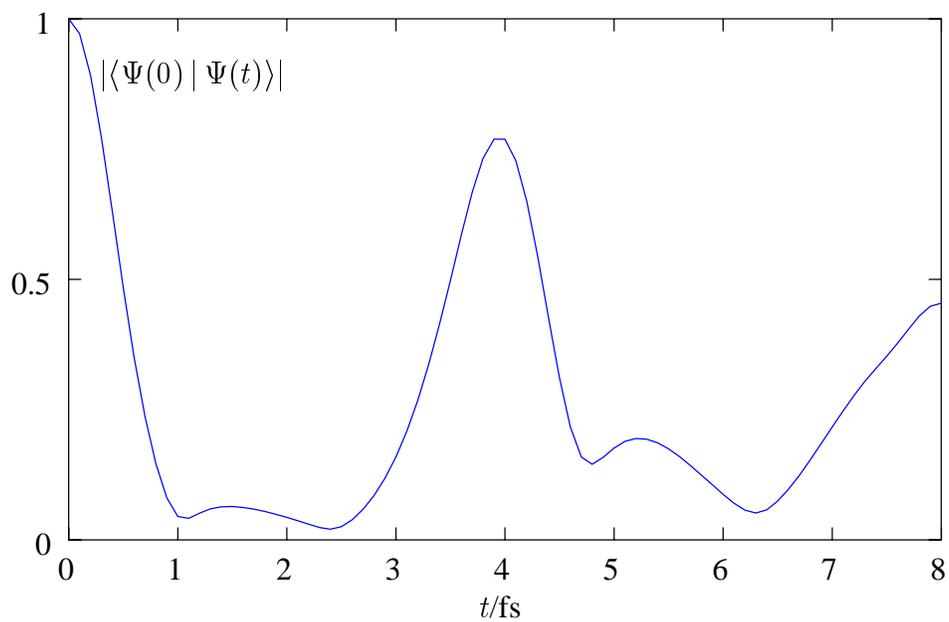


Abbildung 2.7: Betrag der Autokorrelationsfunktion ($\lambda = 1\text{eV}$)

Zur Berechnung des Absorptionsspektrums wurde zunächst die Autokorrelationsfunktion $\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$ berechnet. Wie Abbildung 2.7 zeigt, fällt sie zunächst stark ab, was dem Wegbewegen des Wellenpaketes aus $Q = 0$ entspricht; wenn bei $t = 4\text{fs}$ aber eine Schwingungsperiode der Tuningmode beendet ist, ist das Überlappintegral mit dem Grundzustandswellenpaket wieder groß, und die Autokorrelationsfunktion zeigt eine sog. *Rekurrenz*.

Zum Erhalt des Absorptionsspektrums wird eine Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion durchgeführt; deren Ergebnis zeigt die Absorptionsenergien ausgehend vom Nullpunkt des elektronischen Grundzustandes. Zum Vergleich mit experimentellen Spektren muß dieses Ergebnis noch um die Summe der Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert werden. Die Abbildung 2.8 gibt das so korrigierte Absorptionsspektrum unseres Beispielsystems wieder; ferner zeigt sie die Spektren, die man erhält, wenn man den ganzen Vorgang für kleinere Werte von λ durchführt.

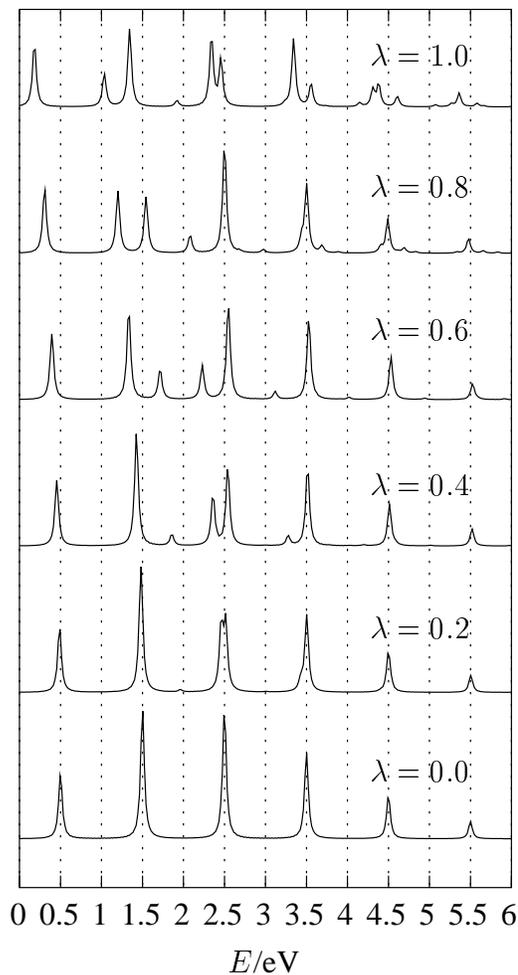


Abbildung 2.8: Absorptionsspektren in Abhängigkeit der Kopplungsstärke λ

Betrachten wir zunächst das Spektrum für $\lambda = 0$, d.h. die beiden Zustände sind nicht gekoppelt, und die Population des $|\phi^{(u)}\rangle$ ist konstant gleich 1. Man erkennt eine bei $E = 0.5\text{eV}$ beginnende Progression von Linien. Zu diesem Ursprung kommt es, weil einerseits die Energie des Zustandes durch die Tuningmode von $\Delta^{(u)} = 2.5\text{eV}$ um $\delta = -(\kappa^{(u)})^2/(2\hbar\omega_t) = -2\text{eV}$ auf 0.5eV abgesenkt wird, womit der tiefste Schwingungszustand unter Berücksichtigung von je 0.5eV Grundschwingungsenergie aus beiden Moden bei 1.5eV liegt. Andererseits liegt auch der vibronische Grundzustand unter Berücksichtigung der Grundschwingungsenergie bei 1.0eV , womit zum Übergang 0.5eV Energie notwendig sind. Die weiteren Linien folgen im Abstand von 1eV und stellen alle möglichen Kombinationsschwingungen in Tuning- und Couplingmode dar. Die Intensitäten nehmen zunächst zu, da das Überlappintegral der beteiligten Zustände wächst; bei höheren Anregungen sinkt es aber wieder, und die Intensitäten nehmen ab.

Erhöht man nun langsam die Stärke der Kopplung ($\lambda = 0.2\text{eV} \dots 0.4\text{eV}$), so beobachtet man zunächst das Entstehen neuer Linien, verbunden mit einer Veränderung der relativen Intensitäten. Bei stärkerer Kopplung ($\lambda = 0.6\text{eV} \dots 1.0\text{eV}$) sind bereits alle Linien so stark verschoben und aufgespalten, daß man praktisch keine Ähnlichkeit mehr mit dem nicht gekoppelten System erkennen kann. Besonders sei an dieser Stelle auf den Shift der energieärmsten Linie hingewiesen, der mit der Energieabsenkung durch die Couplingmode korrespondiert.

Zusammenfassend ergibt sich eine instruktive Demonstration der Wirkung von vibronischen Kopplungen; die Zunahme der Liniendichte im Spektrum ist ebenso leicht zu erkennen wie dessen Regellosigkeit. Gleichzeitig zeigt sich, wie die in dieser Arbeit angewandte Methode einfach und elegant zur Behandlung solcher Probleme eingesetzt werden kann.

Teil III

trans–**Butadien**

III.1 Motivation

Als einfachstem Vertreter der Klasse der Polyene wurden Untersuchungen am *trans*-Butadien durchgeführt. Dessen niedrigste elektronisch angeregte Zustände sind ein durch eine dipolerlaubte HOMO→LUMO Anregung zugänglicher 1^1B_u -Zustand sowie ein dunkler 2^1A_g -Zustand (HOMO-1→LUMO, HOMO→LUMO+1, HOMO² →LUMO²). Das *trans*-Butadien war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen; frühe ab-initio-Rechnungen sagten voraus, daß der 2^1A_g -Zustand an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands energetisch niedriger als der 1^1B_u -Zustand liege [36, 37]. Spätere Ergebnisse ergaben jedoch die umgekehrte Reihenfolge [38, 39], was vor allem darauf zurückzuführen ist, daß zur Beschreibung des ionischen 1^1B_u -Zustands die Berücksichtigung der dynamischen Korrelation von großer Bedeutung ist, welche in den frühen Rechnungen aber nicht enthalten war. Die spektroskopischen Untersuchungen des 2^1A_g -Zustands liefern widersprüchliche Aussagen: während ein Resonanz-Raman-Experiment den 2^1A_g -Zustand unter dem 1^1B_u -Zustand findet [75], bestätigen andere (*multi photon ionisation (MPI)* und *electron energy loss spectroscopy (EELS)*) Experimente die Ergebnisse der neueren ab-initio-Rechnungen [76–80]. Die Absorptionsspektren des 1^1B_u -Zustands zeigen eine breite und diffuse Bande [81], sowohl in der Gasphase wie auch bei Jet-Spektren. Darüber hinaus kann keine Fluoreszenz detektiert werden [82]. Diese Beobachtungen deuten auf das Auftreten eines sehr schnellen, strahlungslosen Prozesses nach Anregung des 1^1B_u -Zustands hin; noch unveröffentlichte experimentelle Arbeiten finden eine Lebensdauer von 44fs für den 1^1B_u -Zustand und 20fs für den 2^1A_g -Zustand [42]. Einige theoretische Arbeiten zur Spektroskopie des Systems schlagen Erklärungsansätze für den schnellen, strahlungslosen Zerfall der Anregung vor, liefern jedoch keine quantitative Beschreibung [33, 83–85]; andere können das Absorptionsspektrum durch berechnete Franck-Condon-Faktoren gut wiedergeben [86], liefern aber keine Erklärung für seine fehlende Struktur. Ziel unserer Untersuchung war es, diese Lücke zu füllen und eine quantitative Beschreibung der Spektroskopie des Systems zu liefern.

III.2 Quantenchemische Rechnungen

Zunächst wurde eine Geometrieoptimierung und anschließende Normalkoordinatenanalyse des *trans*-Butadiens im elektronischen Grundzustand vorgenommen. Die Rechnungen wurden mit GAUSSIAN94 [87] unter Verwendung der MP2-Methode und eines cc-pVTZ-Basissatzes [88] vorgenommen; das Molekül wurde für die Optimierung auf C_{2h} -Symmetrie beschränkt. Als Ergebnis wurden 24 Normalmoden mit ausschließlich reellen Eigenfrequenzen erhalten.

Aufgrund ihrer Symmetrie kann man zwischen Tuning- und Couplingmoden unterscheiden, denn nur die Moden mit a_g -Symmetrie (9 beim *trans*-Butadien) können wegen

$$\begin{aligned} A_g \times a_g \times A_g &\supset a_g \\ B_u \times a_g \times B_u &\supset a_g \end{aligned} \quad (3.1)$$

als Tuningmoden zu einer Intrastatekopplung führen, während die Moden mit b_u -Symmetrie wegen

$$A_g \times b_u \times B_u \supset a_g \quad (3.2)$$

als Couplingmoden eine Interstatekopplung bewirken; *trans*-Butadien hat 8 Moden von b_u -Symmetrie. Die übrigen 7 Moden (a_u bzw. b_g -Symmetrie) können erst in höherer Ordnung koppeln und wurden daher nicht berücksichtigt.

Die Berechnung der vertikalen Anregungsenergien erfolgte mit der in MOLCAS [89] implementierten CASPT2-Methode unter Verwendung eines ANO-L Basissatzes [90] (8s4p3d-Basis für die Wasserstoffatome und 14s9p4d3f-Basis für die Kohlenstoffatome, kontrahiert auf 3s2p1d bzw. 4s3p2d1f) und ergab für den 1^1B_u -Zustand $\Delta^{(1)} = 6.20\text{eV}$ und für den 2^1A_g -Zustand $\Delta^{(2)} = 6.43\text{eV}$, entsprechend einem Abstand der Zustände von 0.23eV. Nach anderen Rechnungen sollte dieser Abstand zwischen 0.2eV und 0.5eV betragen [38].

Zur Berechnung der Intrastate-Kopplungskonstanten $\kappa_i^{(1,2)}$ wurden Schnitte entlang aller Tuningmoden gerechnet, wieder unter Verwendung der CASPT2-Methode aus MOLCAS, allerdings mit einem etwas kleineren ANO-L Basissatz (Kontraktion auf 2s1p bzw. 3s2p1d). Gemäß (2.36) wurden die $\kappa_i^{(1,2)}$ aus den Gradienten der erhaltenen Kurven an der Gleichgewichtsgeometrie bestimmt; die Tabelle 3.1 enthält die so erhaltenen Werte. Die Moden mit den größten Gradienten (bzw. der größten Gradientendifferenz relativ zur Schwingungsenergie $\Delta\kappa/\hbar\omega$) üben den stärksten Einfluß auf die Dynamik aus. Im Fall des *trans*-Butadiens fällt hier zunächst die Mode $\nu_4^{a_g}$ auf, gefolgt von den Moden $\nu_6^{a_g}$ und $\nu_8^{a_g}$.

Die Interstate-Kopplungskonstanten λ_i nach (2.36) wurden ebenfalls aus Schnitten entlang der Couplingmoden berechnet. Da der Kopplungseffekt an der Gleichgewichtsgeometrie aber sehr schwach ist, wurde das System entlang der Tuningmode $\nu_4^{a_g}$ ausge-

Mode	ω/cm^{-1}	$\kappa^{(1)}/\text{eV}$	$\kappa^{(2)}/\text{eV}$	$\kappa^{(1)}/\omega$	$\kappa^{(2)}/\omega$	$\Delta\kappa/\omega$
$\nu_9^{a_g}$	511.69	-0.037934	-0.045348	-0.597936	-0.714798	0.116863
$\nu_8^{a_g}$	907.61	0.000348	-0.050189	0.003090	-0.446008	0.449098
$\nu_7^{a_g}$	1231.10	-0.105875	-0.107018	-0.693637	-0.701130	0.007493
$\nu_6^{a_g}$	1314.09	-0.122910	-0.237581	-0.754382	-1.458202	0.703820
$\nu_5^{a_g}$	1482.93	0.067221	0.096218	0.365605	0.523319	0.157714
$\nu_4^{a_g}$	1706.78	-0.343380	-0.525527	-1.622668	-2.483414	0.860747
$\nu_3^{a_g}$	3178.23	-0.007497	-0.040157	-0.019026	-0.101907	0.082881
$\nu_2^{a_g}$	3189.35	-0.013805	-0.089912	-0.034910	-0.227378	0.192468
$\nu_1^{a_g}$	3282.65	0.004845	0.014288	0.011904	0.035107	0.023203

Tabelle 3.1: Intrastate–Kopplungsparameter $\kappa_i^{(1,2)}$ auf CASPT2–Niveau.

lenkt, um die angeregten Zustände einander anzunähern. Dann wurden die Punkte entlang den Couplingmoden gerechnet, und zwar auf CASSCF–Niveau, da die störungstheoretische Behandlung im Rahmen des CASPT2–Verfahrens die durch die Kopplung bedingte Mischung der Zustände nicht richtig wiedergibt [91]. Die so gerechneten Punkte wurden an den adiabatischen Ausdruck für das Potential (2.33) angepaßt, der analog Abschnitt II.2.1 durch Diagonalisierung einer diabatischen Modellhamiltonoperatormatrix gewonnen wurde. Die Ergebnisse für die Moden, die einen relevanten Kopplungseffekt aufwiesen, sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Das Verhältnis von Kopplungskonstante zur

Mode	ω/cm^{-1}	λ/eV	λ/ω
$\nu_8^{b_u}$	281.36	0.080717	2.244
$\nu_7^{b_u}$	968.00	0.026833	0.217
$\nu_4^{b_u}$	1594.36	0.027357	0.134

Tabelle 3.2: Interstate–Kopplungsparameter λ_i auf CASSCF–Niveau.

Schwingungsenergie $\lambda/\hbar\omega$ dient als Maß für die Kopplungsaktivität der Moden; hierbei zeichnet sich die Mode $\nu_8^{b_u}$ eindeutig als die dominierende Kopplungsmode aus.

Die Abbildung 3.1 zeigt die adiabatischen Potentialkurven der stärksten Tuningmode $\nu_4^{a_g}$ (auf CASPT2–Niveau) sowie der dominanten Couplingmode $\nu_8^{b_u}$ (auf CASSCF–Niveau) sowie die Schwingungsbilder der beiden Moden. Man erkennt, wie eine Auslenkung in der Tuningmode $\nu_4^{a_g}$ beide Zustände energetisch absenkt, den 2^1A_g –Zustand aber stärker als den 1^1B_u –Zustand, so daß es bei $Q_4^{a_g} \approx 1.1$ zu einer Durchschneidung der Zustände kommt. Das Minimum des 2^1A_g –Zustandes liegt damit unter dem des 1^1B_u –Zustandes, ihre Reihenfolge hat sich damit gegenüber der Gleichgewichtsgeometrie um-

gekehrt. Die Rechnungen entlang der Couplingmode $\nu_8^{b_u}$ enthalten nun diese Auslenkung in $Q_4^{a_g}$, weswegen sich die Zustände bei $Q_8^{b_u} = 0$ beinahe berühren. Der Effekt der Kopplung ist dadurch sehr stark, man beobachtet die Frequenzerhöhung im 2^1A_g -Zustand und die gleichzeitige Aufweitung des 1^1B_u -Zustandes, verbunden mit der Ausbildung eines doppelten Minimums. Wie die Schwingungsbilder zeigen, handelt es sich bei der dominierenden Tuningmode um eine C=C-Streckschwingung (1706.78 cm^{-1}), während die Couplingmode eine sehr niederfrequente Biegeschwingung (281.36 cm^{-1}) des Kohlenstoffgerüsts ist. Anschaulich bedeutet dies, daß der Schwingungsanteil der Wellenfunktion eines instantan in den 1^1B_u -Zustand angeregten Moleküls zunächst einen starken Gradienten in Richtung der Tuningmode $\nu_4^{a_g}$ verspüren sollte, was zu einer schnellen Annäherung der Zustände führt. Dabei wird jedoch die Kopplung mit dem 2^1A_g -Zustand wirksam, und das System sollte teilweise in diesen übergehen. Ob ein solcher Vorgang für die beobachtete Kurzlebigkeit des 1^1B_u -Zustandes verantwortlich sein kann, sollte durch die im folgenden vorgestellten Dynamikrechnungen untersucht werden.

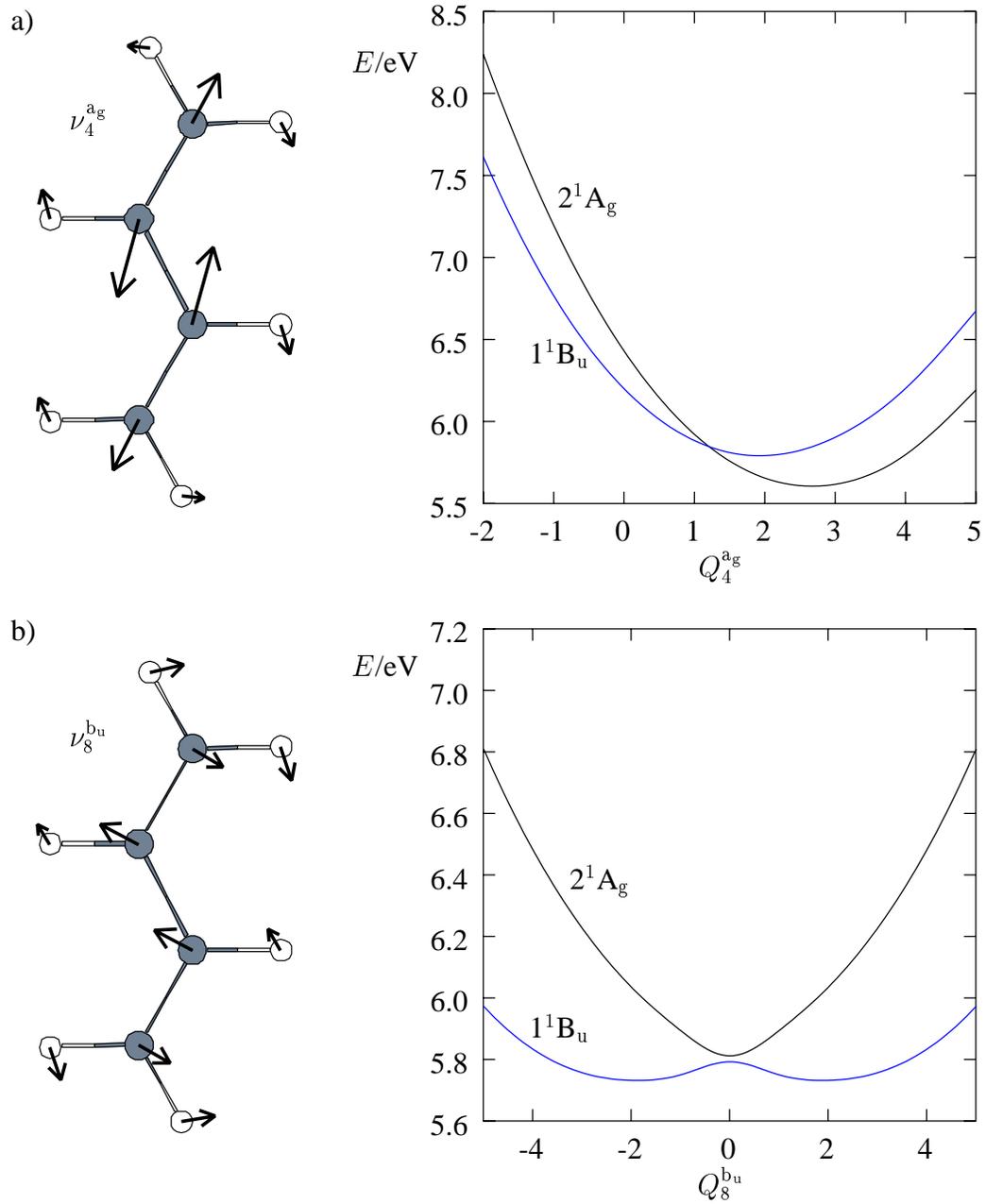


Abbildung 3.1: Adiabatische Potentialkurven a) der Tuningmode ν_4^{ag} und b) der Couplingmode ν_8^{bu} des *trans*-Butadiens aus den CASPT2 bzw. CASSCF-Rechnungen sowie die Schwingungsbilder der jeweiligen Moden

III.3 Dynamik

III.3.1 Hamiltonoperator

Die Überlegungen, die zur Aufstellung eines geeigneten Modellhamiltonoperators führen, wurden bereits im Kapitel II.2 ausführlich erörtert; gemäß (2.36) wählten wir folgenden Ansatz zur Beschreibung des *trans*-Butadiens :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \sum_{i=1}^2 |\phi_i\rangle \left(\mathcal{H}_{harm}(\mathbf{Q}) + \Delta^{(i)} + \sum_{t=1}^{N_{ag}} \kappa_t^{(i)} Q_t^{ag} \right) \langle \phi_i| \\
 &\quad + |\phi_1\rangle \left(\sum_{c=1}^{N_{bu}} \lambda_c Q_c^{bu} \right) \langle \phi_2| + |\phi_2\rangle \left(\sum_{c=1}^{N_{bu}} \lambda_c Q_c^{bu} \right) \langle \phi_1| = \\
 &\left(|\phi_1\rangle \langle \phi_2| \right) \begin{pmatrix} \Delta^{(1)} + \sum_{t,c=1}^{N_{ag}, N_{bu}} \mathcal{H}_{harm}(Q_{t,c}^{ag, bu}) + \sum_{t=1}^{N_{ag}} \kappa_t^{(1)} Q_t^{ag} & \sum_{c=1}^{N_{bu}} \lambda_c Q_c^{bu} \\ \sum_{c=1}^{N_{bu}} \lambda_c Q_c^{bu} & \Delta^{(2)} + \sum_{t,c=1}^{N_{ag}, N_{bu}} \mathcal{H}_{harm}(Q_{t,c}^{ag, bu}) + \sum_{t=1}^{N_{ag}} \kappa_t^{(2)} Q_t^{ag} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_1| \\ \langle \phi_2| \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Dabei bezeichnen wir bei $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ mit $|\phi_1\rangle$ den Zustand 1^1B_u und mit $|\phi_2\rangle$ den Zustand 2^1A_g . $\Delta^{(i)}$ sind die vertikalen Energien (s. S. 48), $\kappa_t^{(i)}$ die Intrastate-Kopplungsparameter aus Tab. 3.1 und λ_c die Interstate-Kopplungsparameter aus Tab. 3.2. N_{ag} bzw. N_{bu} sind die Menge der bei der Rechnung berücksichtigten Tuning- bzw. Couplingmoden und werden im folgenden noch variiert.

Den Hamiltonoperator (3.3) galt es nun in einer Produktbasis aus Schwingungswellenfunktionen darzustellen; dazu wurden zunächst Rechnungen mit jeweils nur einer (Tuning- oder Coupling-)Mode durchgeführt, bei denen die Basisgröße für die jeweilige Mode sukzessive erhöht wurde, bis in der Autokorrelationsfunktion auf den ersten 100fs keine Änderung mehr eintrat. Die so ermittelten Basisgrößen dienten für die folgenden Rechnungen mit mehreren Moden als Startwerte; alle Rechnungen wurden zusätzlich durch weitere Testrechnungen mit vergrößerter Basis auf Konvergenz geprüft.

III.3.2 Dynamische Rechnungen und Ergebnisse

2-Moden-Modell

Wie bereits diskutiert, fällt bei Betrachtung der Tabellen 3.1 und 3.2 auf, daß die Mode ν_8^{bu} als dominierende Couplingmode auftritt, während es mehrere starke Tuningmoden gibt, von denen ν_4^{ag} den größten Gradienten aufweist. Eine Minimalrechnung sollte also diese beiden Moden umfassen. Mit einer Basisgröße von 20 Schwingungswellenfunktionen für die Tuning- bzw. 15 Schwingungswellenfunktionen für die Couplingmode und

den zwei diabatischen elektronischen Zuständen wurde eine Produktbasis von 600 Funktionen aufgestellt, und in dieser mit Hilfe der im Anhang VI.1 gegebenen Matrixelemente die Hamiltonoperatormatrix (3.3) aufgestellt. Als Startvektor diente $C(0) = (1, 0, 0, \dots)$, entsprechend einer instantanen optischen Anregung aus dem vibronischen Grundzustand in den Zustand 1^1B_u . Das so erzeugte Wellenpaket wurde über eine Zeit von 100fs mit einer Schrittweite von 0.05fs propagiert.

Die Fouriertransformation der mit einer phänomenologischen Zerfallskonstanten von 15fs gedämpften Autokorrelationsfunktion ergibt das Absorptionsspektrum in Abb. 3.2a). Ein Vergleich mit dem experimentellen Spektrum 3.2c) zeigt zwar eine oberflächliche Ähnlichkeit, doch weder die Breite der gesamten Bande noch die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks können richtig wiedergegeben werden. Das zur Ergänzung mit Hilfe des Lanczos-Verfahrens (s. Anh. VI.3) gerechnete Linienspektrum zeigt neben einer Progression in der Tuningmode ν_4^{ag} nur wenige, durch die Kopplung mit dem 2^1A_g -Zustand verursachte Linien.

Abb. 3.3a) zeigt den Verlauf der diabatischen Population des 1^1B_u -Zustandes über diese Zeit: man erkennt, wie ein sofortiger Rückgang der Population einsetzt, der nach 10fs fast einen Wert von 0.6 erreicht. Danach setzt jedoch ein erneuter Anstieg ein, und das System beginnt mit der Periodendauer der Tuningmode zu oszillieren. Dabei erreicht es zwar zeitweise eine Population von weniger als 0.5 im 1^1B_u -Zustand, steigt aber später wieder auf mehr als 0.8 an.

Als Ergebnis der Minimalrechnung bleibt festzuhalten, daß die Gradienten des 1^1B_u -Zustandes offensichtlich mit hinreichender Genauigkeit berechnet wurden, denn diese bestimmen den Verlauf der Progression. Das Modell zeigt auch eine wirksame Kopplung der diabatischen Zustände, die jedoch zu keinem endgültigen Übergang des Wellenpaketes in den 2^1A_g -Zustand zu führen vermag. Dem berechneten Absorptionsspektrum mangelt es trotz der zusätzlichen Dämpfung der Autokorrelationsfunktion vor allem an Breite.

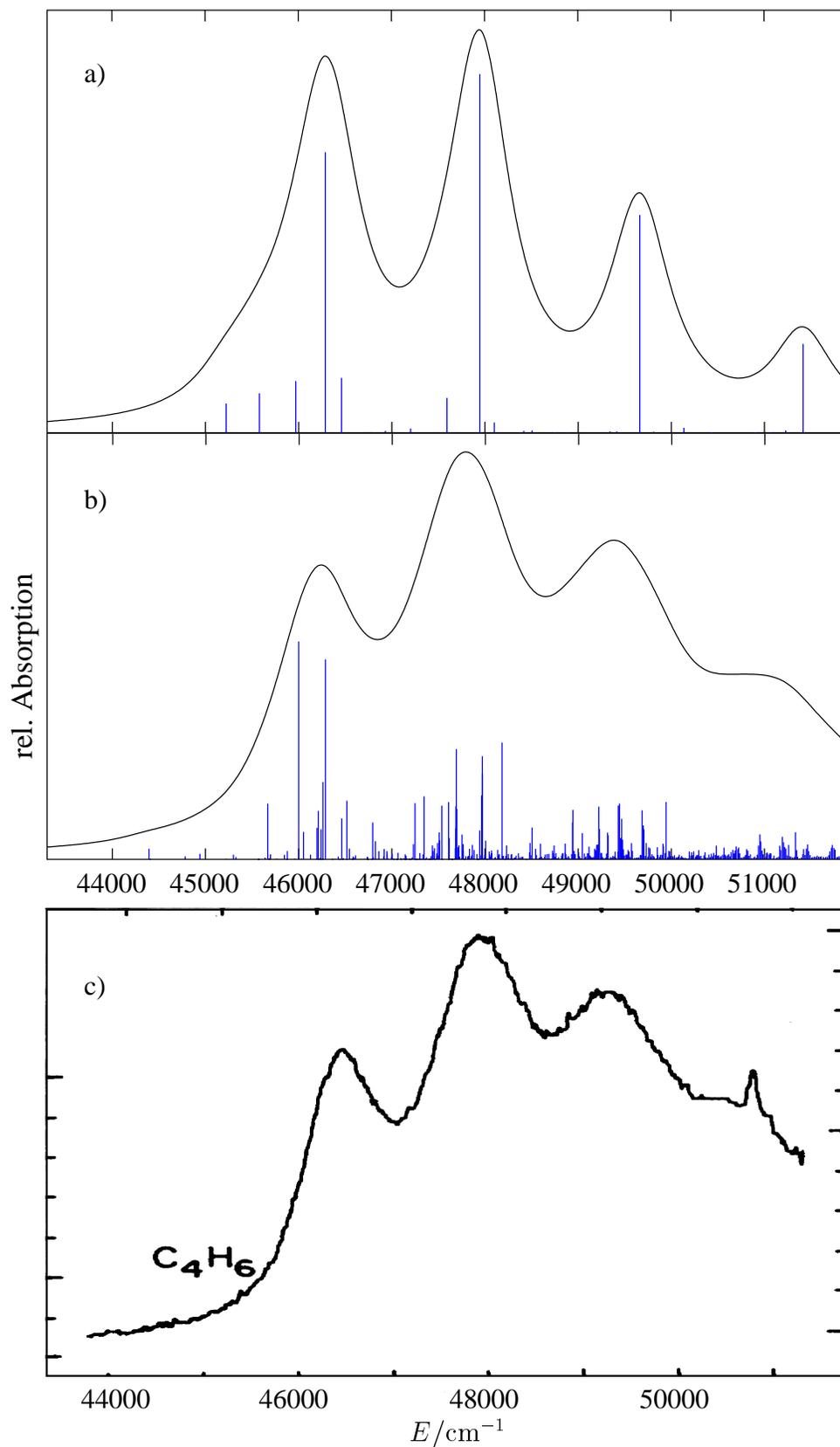


Abbildung 3.2: Theoretische Absorptionsspektren des *trans*-Butadiens a) mit zwei Moden, b) mit 7 Moden und c) experimentelles Absorptionsspektrum nach [81]

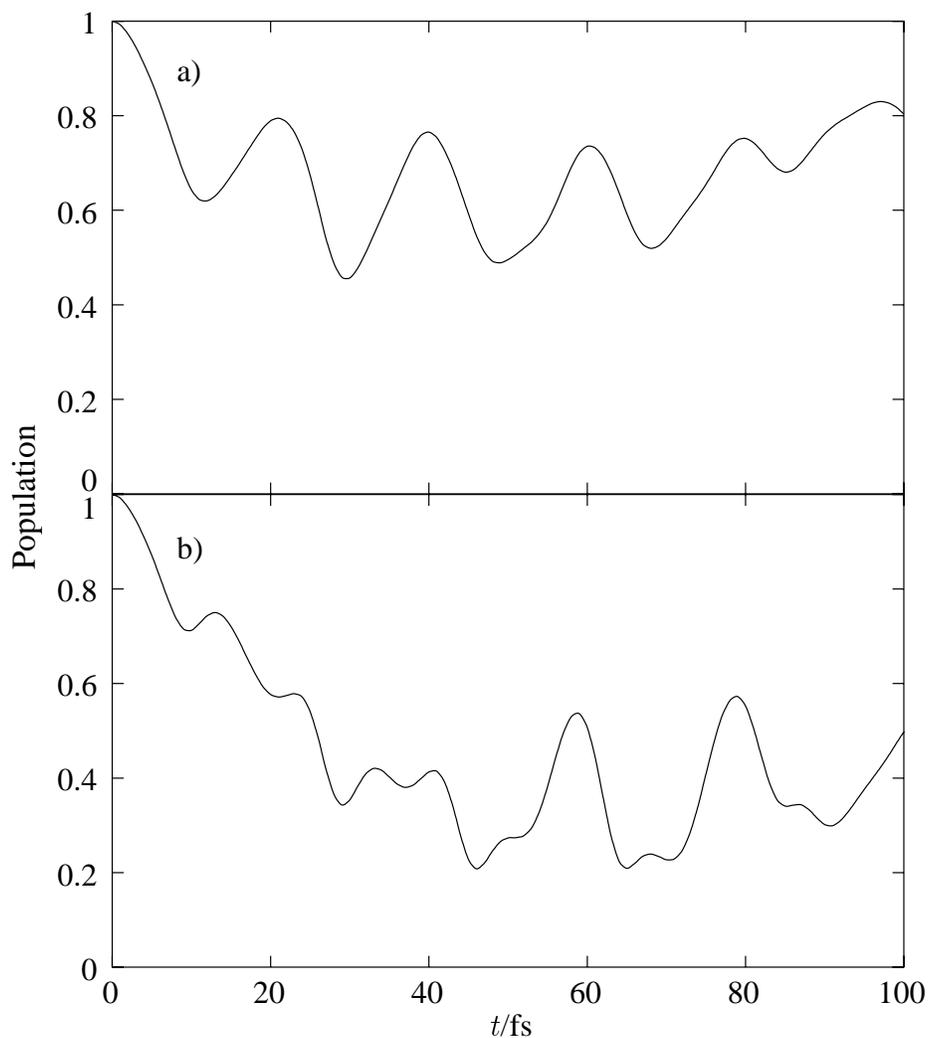


Abbildung 3.3: Population des 1^1B_u -Zustandes a) mit zwei Moden und b) mit 7 Moden

7-Moden-Modell

Die Erweiterung des Modells um zusätzliche Tuning- und Couplingmoden versprach, diese Defizite zu beheben, denn mit der Anzahl der Moden steigt zunächst die Anzahl der vibronischen Zustände, was zu einer deutlichen Erhöhung der Liniendichte im Spektrum führen sollte. Darüber hinaus sollten weitere Tuningmoden zu einer energetischen Absenkung des Minimums des 2^1A_g -Zustandes relativ zu dem des 1^1B_u -Zustandes führen, was zusammen mit der Möglichkeit der Verteilung der Schwingungsenergie auf mehr Freiheitsgrade zu einer deutlicheren Populationsübertragung in den 2^1A_g -Zustand führen könnte.

Durch systematische Hinzunahme der übrigen, anhand ihres Gradienten (s. Tabelle 3.1) als wesentlich zu betrachtenden Tuningmoden, wurde ein 7-Moden-Modell mit den Tuningmoden ν_4^{ag} bis ν_9^{ag} (also allen Tuningmoden außer den hochfrequenten C-H-

Streckschwingungen) und der dominierenden Couplingmode $\nu_8^{b_u}$ gewählt. Die Größe der Basis in den einzelnen Freiheitsgraden betrug 20, 4, 13, 4, 4, 4 bzw. 15 Funktionen, woraus sich eine vibronische Produktbasis von 1996800 Funktionen ergibt.

Im Absorptionsspektrum zeigt sich eine deutliche Änderung: wie Abb. 3.2b) erkennen läßt, erhöht sich die Anzahl der Linien stark. Die Intensität verteilt sich dabei so, daß man keine Progression in den Linien mehr erkennen kann. Obwohl die empirische Dämpfung der Autokorrelationsfunktion mit 15fs gleich der der 2-Moden-Rechnung ist, wird die gesamte Bande deutlich breiter; die Intensitätsverhältnisse der Peaks sowie ihre energetische Lage (besonders die der hochenergetischen Schulter) ändert sich so, daß man von einer sehr guten Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum 3.2c) sprechen kann.

Aus der Wellenfunktion des 7-Moden-Modells wurden auch theoretische Resonanz-Raman-Spektren berechnet; dazu wurden zunächst die Kreuzkorrelationsfunktionen für die experimentell beobachteten Linien fouriertransformiert; aus den so erhaltenen Spektren wurde die Intensität bei der experimentell verwendeten Anregungslaserwellenlänge von 217.9nm (entsprechend einer Energie von 5.69eV) ermittelt. Die Auftragung dieser Linien (zu Lorentzkurven verbreitert, um der experimentellen Linienbreite Rechnung zu tragen) in einem Diagramm, Abb. 3.4a), läßt sich dann mit dem experimentellen Spektrum, Abb. 3.4b), vergleichen. Wie man sieht, werden die Intensitätsverhältnisse der Raman-Peaks gut wiedergegeben; die Stärke der Progression in $\nu_4^{a_g}$ wird leicht überschätzt, und die Intensitäten von $\nu_6^{a_g}$ und $\nu_7^{a_g}$ erscheinen fast gleich, während sie sich im Experiment unterscheiden. Auch wurden nicht alle experimentell sichtbaren Linien berechnet. Insgesamt bestätigt aber auch das Resonanz-Raman-Spektrum die Anwendbarkeit des Verfahrens.

Betrachtet man auch wieder die Population in Abb. 3.3b), so stellt man fest, daß die Population des 1^1B_u -Zustandes innerhalb von 30fs auf 0.3 fällt, was die durch die konische Durchschneidung des 1^1B_u -Zustandes mit dem 2^1A_g -Zustand verursachte ultraschnelle Zerfallsdynamik widerspiegelt. Bei 45fs erreicht die Population des 1^1B_u -Zustandes einen Wert von 0.2; damit sind wir erstmalig in der Lage, eine quantitative theoretische Aussage über die Lebenszeit des 1^1B_u -Zustandes zu machen. Gleichzeitig können wir feststellen, daß ein weiterer Mechanismus zur Linienverbreiterung der Spektren beitragen muß, da trotz der kurzen Lebensdauer zur Reproduktion des Spektrums immer noch eine phänomenologische Dämpfung der Autokorrelationsfunktion mit einer Zeitkonstanten von 15fs notwendig war.

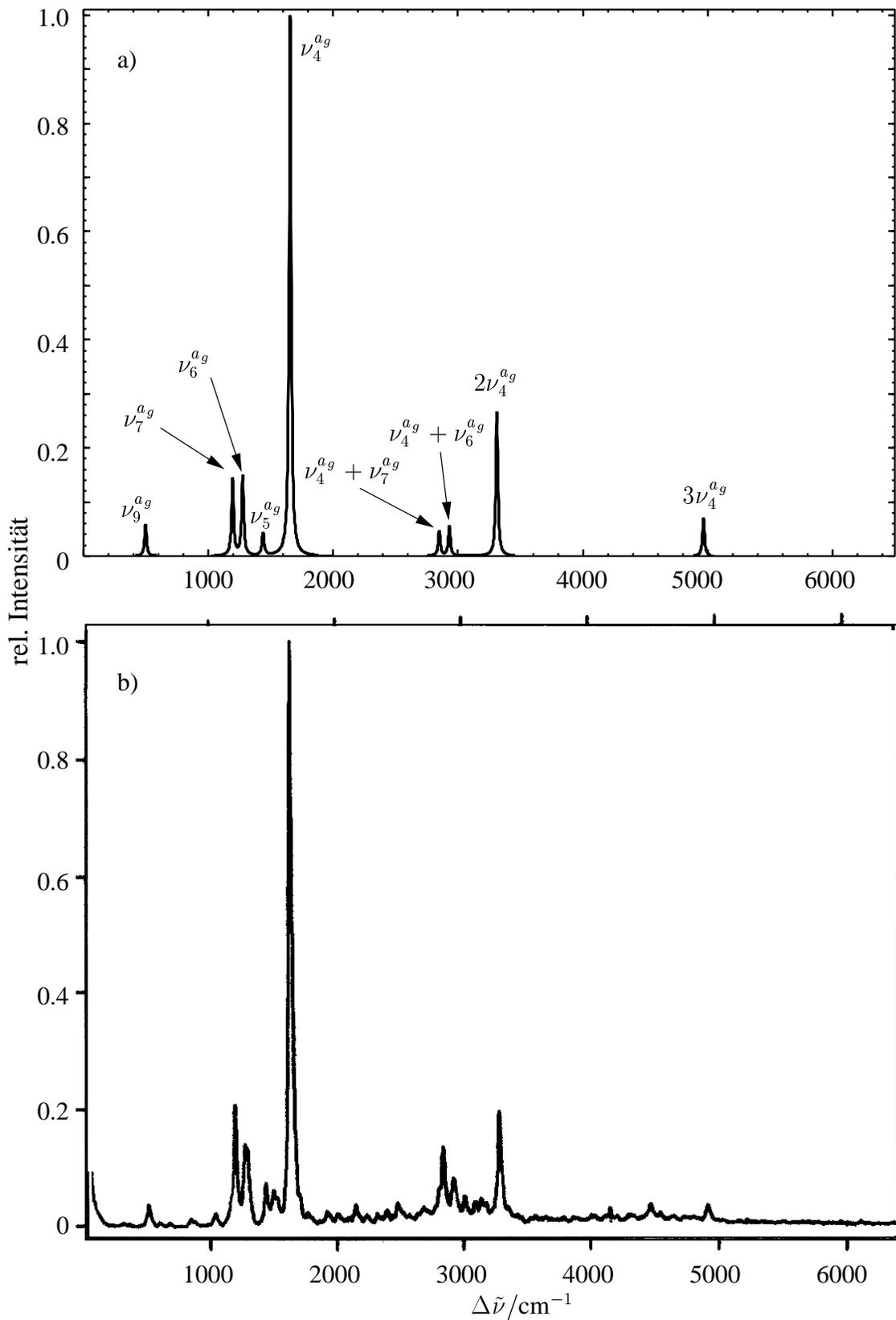


Abbildung 3.4: a) Berechnetes und b) experimentelles [92] Resonanz-Raman-Spektrum des *trans*-Butadiens , angeregt bei 217.9nm

Um die Interpretation dieser Resultate zu erleichtern und das zeitliche Verhalten des Wellenpaketes zu veranschaulichen, betrachten wir die Abbildung 3.5; sie zeigt die Projektion der zeitabhängigen Wellenfunktion der 7-Moden-Rechnung auf die Tuningmode $Q_4^{a_g}$ und die Couplingmode $Q_8^{b_u}$. Die jeweils untere Darstellung zeigt den Anteil des Wellenpaketes im 1^1B_u -Zustand, die obere den im 2^1A_g -Zustand. Man erkennt zum Zeitpunkt $t = 0$ das Wellenpaket bei $Q_4^{a_g} = 0$ und $Q_8^{b_u} = 0$ vollständig im Zustand 1^1B_u , wie es der Ausgangsbedingung entspricht. Mit fortschreitender Zeit beginnt das Wellenpaket in der Tuningmode in Richtung der positiven $Q_4^{a_g}$ -Achse zu laufen; dabei erreicht es die konische Durchschneidung mit dem 2^1A_g -Zustand, und man kann sehr gut den Übergang der Population in den 2^1A_g -Zustand beobachten. Nach einer halben Periodendauer der Tuningmode kehrt sich die Bewegung um, und das Wellenpaket läuft zurück zum Ausgangspunkt. Dies führt zu einer Rekurrenz in der Autokorrelationsfunktion und damit zur Progression in der $\nu_4^{a_g}$ -Mode im Absorptionsspektrum.

Das Verhalten des Wellenpaketes in der Couplingmode unterscheidet sich davon zunächst durch die Symmetrie: da die Mode bei $Q_8^{b_u} = 0$ keinen Gradienten aufweist, verteilt sich das Wellenpaket bei fortschreitender Zeit gleichmäßig in Richtung positiver und negativer Werte von $Q_8^{b_u}$; es fällt auf, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit um $Q_8^{b_u} = 0$ dabei sehr schnell abnimmt und praktisch völlig verschwindet. Deutlicher als in der Tuningmode erkennt man, daß der Übergang der Population in den 2^1A_g -Zustand nicht gleichmäßig erfolgt, sondern Unregelmäßigkeiten aufweist, die mit den Schwankungen der Populationskurve in Abbildung 3.3b) korrespondieren.

Eine andere Perspektive eröffnet sich mit Abbildung 3.6; hier wird das Wellenpaket in den beiden diabatischen Zuständen und den Moden $\nu_4^{a_g}$ und $\nu_8^{b_u}$ gleichzeitig dargestellt. Die zeitliche Entwicklung ist durch die Abfolge der Darstellungen in 4fs-Schritten gegeben. Wieder erkennt man die Bewegung des Wellenpaketes in der Tuning- bzw. Couplingmode sowie die Schwankungen in der Population. Darüber hinaus ist ab $t = 28\text{fs}$ eine Verteilung des Wellenpaketes über die Couplingmode auch im 1^1B_u -Zustand zu erkennen; eine mögliche Ursache dafür ist die Rückübertragung des verteilten Wellenpaketes aus dem 2^1A_g -Zustand, nachdem es sich in diesem etwa eine Schwingungsperiode aufgehalten hat.

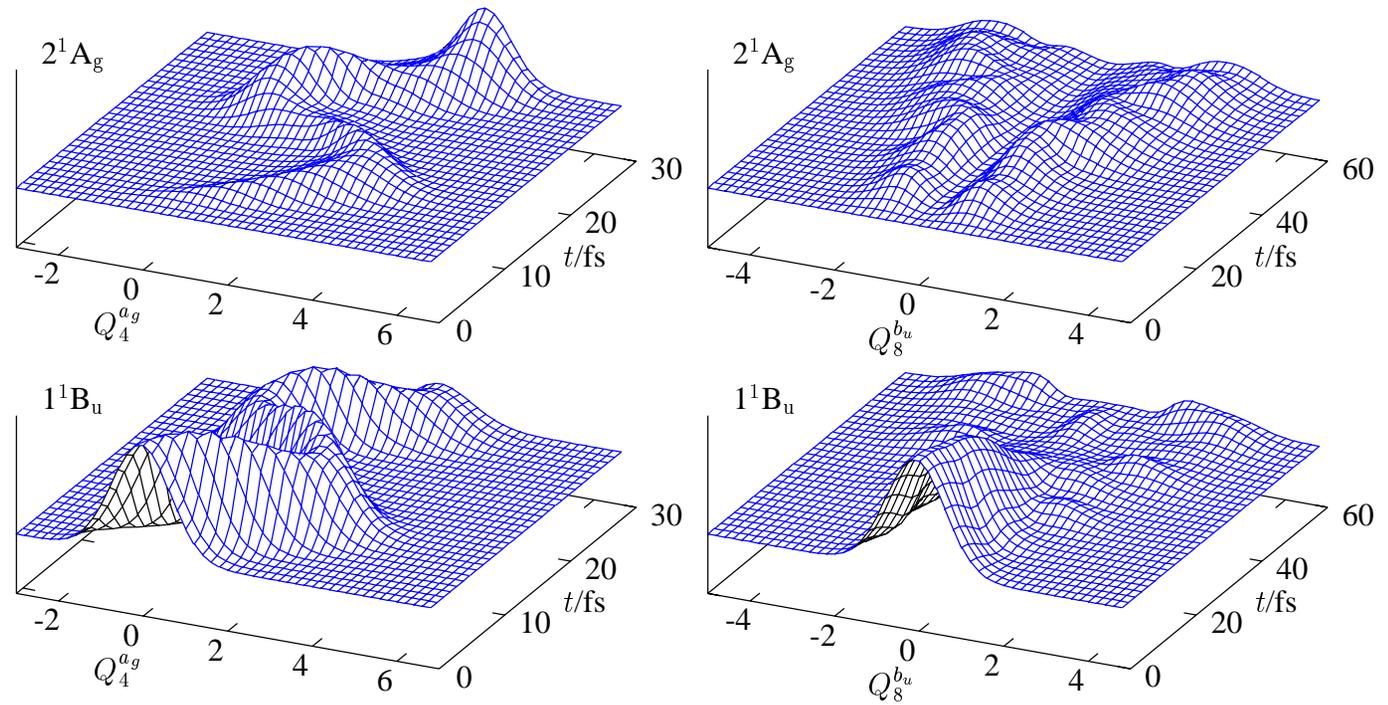


Abbildung 3.5: Diabatische Ortsprojektionen des Wellenpakets auf Q_4^{ag} und Q_8^{bu}

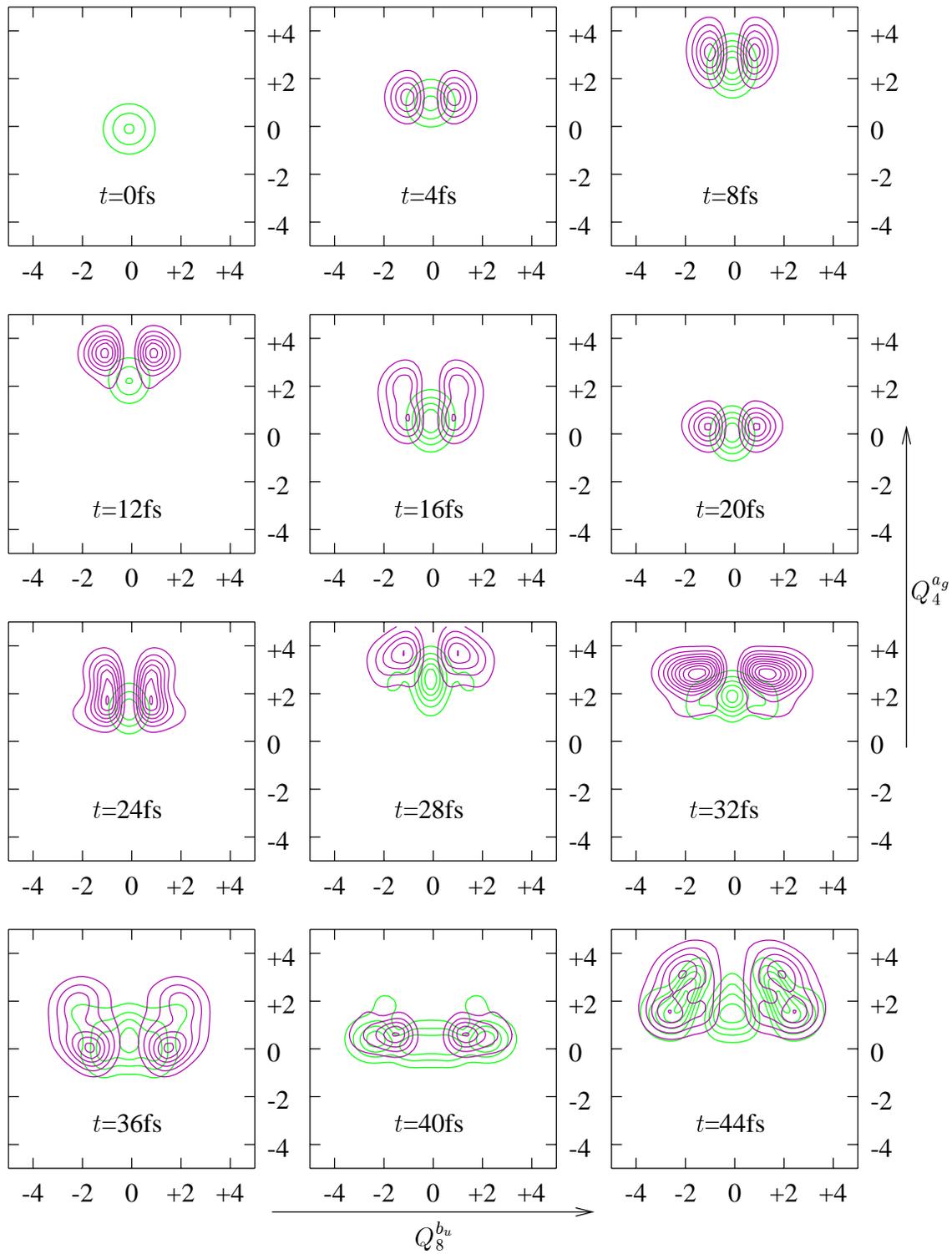


Abbildung 3.6: Diabatische zweidimensionale Ortsprojektionen des Wellenpakets auf (Q_4^{ag}, Q_8^{bu}) für die Zeitpunkte $t = 0 \dots 44\text{fs}$

III.3.3 Diskussion

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die durch unser Modell beschriebene Kopplung des 1^1B_u -Zustandes an den 2^1A_g -Zustand einen wesentlichen Beitrag zur Linienbreite des UV-Absorptionsspektrums liefert. Es scheint jedoch einen weiteren, nicht in unserem Modell enthaltenen Mechanismus zu geben, der für die von uns durch eine phänomenologische Dämpfung der Korrelationsfunktionen mit einer Zeitkonstanten von 15fs beschriebene Verbreiterung verantwortlich ist. Die korrekte Wiedergabe der Kopplung der Tuningmoden wird durch das Resonanz-Raman-Spektrum belegt.

Die Betrachtung der elektronischen Population bestätigt den vermuteten [33, 83–86] ultraschnellen Zerfall des elektronischen 1^1B_u -Zustandes. Die ersten experimentellen Messungen geben die Lebensdauer des Wellenpaketes im 1^1B_u -Zustand mit etwa 44fs an [42], was in sehr guter Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Resultaten liegt. Die in den gleichen Experimenten erhaltene Lebensdauer von 20fs für das Wellenpaket im 2^1A_g -Zustand kann von unseren Rechnungen nicht reproduziert werden, da weitere konische Durchschneidungen mit anderen elektronischen Zuständen, die für die schnelle Depopulation des 2^1A_g -Zustandes verantwortlich sein könnten, in unserem Modell nicht enthalten sind. Nimmt man aber die Richtigkeit jener Messungen an, so müssen die Oszillationen in der Population ab ca. 40fs als unrealistisch angesehen werden.

Die wesentlichen Verbesserungsmöglichkeiten im verwendeten Modell sind in einer nichtphänomenologischen Beschreibung der zusätzlichen Verbreiterung des Absorptionsspektrums sowie in einer Beschreibung des 2^1A_g -Zustandes, die eine begrenzte Lebensdauer zuläßt, zu sehen. Letztere könnte die durch die Rückübertragung des Wellenpaketes aus dem 2^1A_g -Zustand in den 1^1B_u -Zustand hervorgerufenen Oszillationen der Population verhindern. Darüber hinaus ist dies aber auch ohne begrenzte Lebensdauer des 2^1A_g -Zustandes denkbar; wäre etwa die Potentialkurve des 2^1A_g -Zustandes deutlich flacher als angenommen, so würde es wesentlich länger dauern, bis zurücklaufende Teile des Wellenpaketes wieder die konische Durchschneidung erreichen könnten.

Verbesserungen in der Beschreibung des 2^1A_g -Zustandes könnten aber kaum die zusätzliche Verbreiterung des UV-Absorptionsspektrums erklären. Hier ist nach einem Mechanismus zu suchen, der Rekurrenzen in der Autokorrelationsfunktion fast gänzlich verhindert. Außer durch einen noch schnelleren Zerfall der Population im 1^1B_u -Zustand könnte dies z.B. auch durch die in unserem Modell nicht berücksichtigten *out-of-plane*-Moden erreicht werden, ohne die elektronische Population zu beeinflussen.

Insgesamt bestätigt unser Modell, daß die konische Durchschneidung des 1^1B_u -Zustandes mit dem 2^1A_g -Zustand einen wesentlichen Einfluß auf die Spektroskopie des Systems hat; zur quantitativen Beschreibung der Spektren sowie der elektronischen Zerfalldynamik ist jedoch eine Erweiterung und Verbesserung des Modells notwendig.

Teil IV

Ethinkation

IV.1 Motivation

Carbokationen wie das Ethinkation $C_2H_2^+$ sind von großer Bedeutung als reaktive Zwischenstufen in weiten Bereichen der Chemie. Darüber hinaus stellt gerade das Ethinkation eine große Herausforderung für die Spektroskopie dar, da detaillierte Informationen über den Grundzustand sowie die elektronisch angeregten Zustände des Systems schwer zu erhalten bzw. zu interpretieren sind.

Der Grundzustand des Kations $X^2\Pi_u$ ist ein zweifach entarteter Zustand von linearer Geometrie. Spektroskopische Untersuchungen [48] finden diesen Zustand etwa 11.403eV vertikal über dem Grundzustand des Ethins, theoretische Arbeiten [93] liefern etwas geringere Ionisationspotentiale von ca. 11.21eV, was auf mangelnde Fehlerkompensation wegen der unterschiedlichen Elektronenzahl bei der Differenzbildung zwischen neutralem Molekül und Kation zurückzuführen ist. Die Entartung der zwei Komponenten des $X^2\Pi_u$ -Zustandes wird bei Anregung von Biegeschwingungen aufgehoben; dieses als *Renner-Teller-Effekt* bekannte Phänomen war Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Studien [94–98].

Durch Ionisation sind ferner die Zustände $1^2\Sigma_g^+$ und $1^2\Sigma_u^+$ mit Ionisationspotentialen von 16.297eV bzw. 18.391eV zugänglich [48]; theoretische Rechnungen liefern Ionisationspotentiale von 16.29eV [93] bzw. 18.7eV [93] bis 19.2eV [99]. Darüber hinaus finden sie in der Nähe des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand einen $1^2\Pi_g$ -Zustand [53, 93, 100].

Die genaue Zuordnung der Schwingungsstruktur selbst der hochauflösendsten Photoelektronenspektren [48] ist unsicher; die auftretenden *cis*- und *trans*-Biegeschwingungen ähneln sich in ihrer Frequenz, was zusammen mit der starken Anharmonizität eine sichere Zuordnung unmöglich macht. Selbst die Progressionen der sich deutlicher unterscheidenden Streckenschwingungen sind bedingt durch die hohe Liniendichte z.B. im $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand kaum zu trennen.

Wie bei vielen kleineren Carbokationen ist auch beim Ethinkation nach der Anregung des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes keine Emission in den $X^2\Pi_u$ -Grundzustand zu beobachten, obwohl dieser Übergang dipolerlaubt wäre [53, 93]. Die folgenden Rechnungen sollen untersuchen, ob eine vielfach angenommene konische Durchschneidung mit dem Grundzustand [53] oder ein anderer Mechanismus dafür verantwortlich ist und damit ein genaues Verständnis des Zerfallsprozesses ermöglichen sowie eine Interpretationsmöglichkeit für die Photoelektronenspektren [48] liefern.

IV.2 Quantenchemische Rechnungen

Als Koordinatensystem für die quantenchemischen Rechnungen wurden die Normalkoordinaten des neutralen Ethinmoleküls gewählt. Die optimierte Grundzustandsgeometrie wurde einer CCSD(T)-Rechnung [101] entnommen, ebenso wie die Definition der 5 Normalmoden, deren Eigenschaften in Tabelle 4.1 zusammengefaßt sind.

Mode	Symmetrie	Entartungsgrad	ω/cm^{-1}
ν_1	σ_g^+	1	3506.9
ν_2	σ_g^+	1	2011.2
ν_3	σ_u^+	1	3414.4
ν_4	π_g	2	621.7
ν_5	π_u	2	748.6

Tabelle 4.1: Eigenschaften der Normalmoden des Ethins [101]

Den Ausführungen im vorhergehenden Abschnitt folgend, wurden als Modellsystem die zwei niedrigsten elektronischen Zustände des Ethinkations gewählt, $X^2\Pi_u$ und $1^2\Sigma_g^+$. Die Berechnung der vertikalen Ionisierungsenergien wurde mit der CASPT2-Methode aus MOLCAS [89] unter Verwendung eines ANO-L Basissatzes [90] (8s4p3d-Basis für die Wasserstoffatome und 14s9p4d3f-Basis für die Kohlenstoffatome, kontrahiert auf 3s2p1d bzw. 5s4p3d2f) durchgeführt und ergab die in Tabelle 4.2 zusammen mit experimentellen Vergleichsdaten wiedergegebenen Werte.

Zustand	Δ/eV	exp. [48]
$X^2\Pi_u$	11.375	11.403
$1^2\Sigma_g^+$	16.991	16.297

Tabelle 4.2: Vertikale Ionisierungsenergien $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{e}^-$

Im Anschluß an diese vorbereitenden Rechnungen wurden Schnitte entlang aller Normalmoden mit der CASPT2-Methode unter Verwendung des obengenannten Basissatzes gerechnet. Dabei wurde die Symmetrie bei den Auslenkungen entlang der *cis*- bzw. *trans*-Biegeschwingung von $D_{\infty h}$ auf C_s bzw. C_{2h} erniedrigt. Die erhaltenen Potentialkurven sowie die Schwingungsbilder der entsprechenden Moden sind in Abbildung 4.1 wiedergegeben.

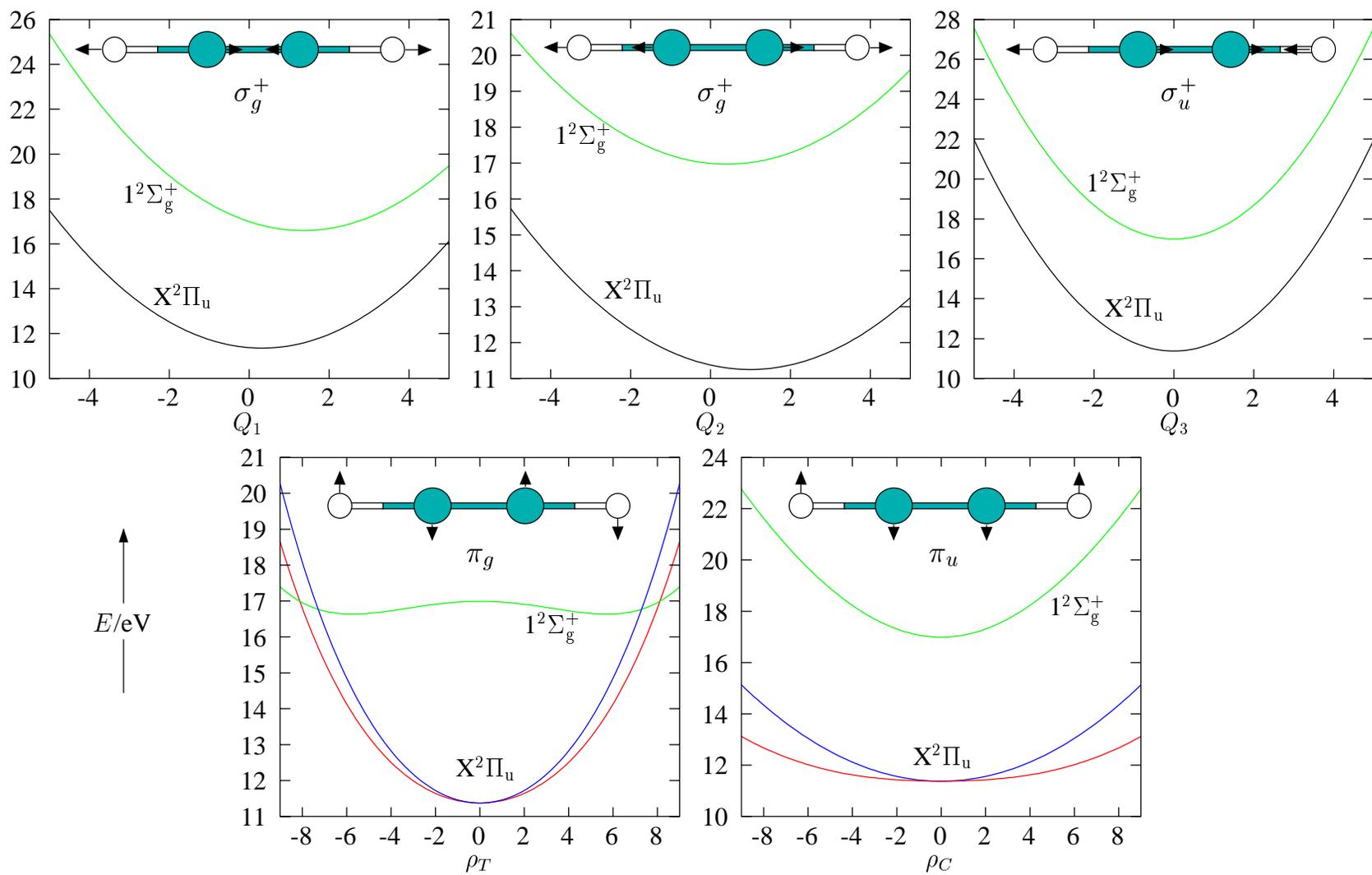


Abbildung 4.1: Normalmoden des Ethinkations

Bei der Einteilung der Normalmoden in Tuning- und Couplingmoden muß man nun beachten, daß es sich effektiv um ein 3-Zustands-Modell handelt, da der $X^2\Pi_u$ -Zustand zweifach entartet ist. Die beiden Komponenten dieses Zustandes können wegen

$$\Pi_u \times \pi_g \times \Pi_u \supset \sigma_g^+ \quad (4.1)$$

über die *trans*-Biegeschwingung ν_4 der Symmetrie π_g miteinander koppeln. Diese *Renner-Teller-Kopplung* bewirkt die Aufhebung der elektronischen Entartung für Verzerrungen aus der linearen Geometrie des Moleküls heraus entlang der π_g -Mode, wie aus der Aufspaltung der Potentialkurve des $X^2\Pi_u$ -Zustandes in der Abbildung 4.1 zu sehen ist. Gleichzeitig vermag die π_g -Mode ν_4 — ebenso wie die beiden σ_g^+ -Moden ν_1 (C-H-Streckschwingung) und ν_2 (C-C-Streckschwingung) — als Tuningmode für jede Komponente des $X^2\Pi_u$ -Zustandes wie auch für den $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand zu wirken. Die betreffenden Potentialkurven in Abbildung 4.1 zeigen deutlich die Gradienten der Moden ν_1 und ν_2 und die durch sie sowie die Mode ν_4 verursachten Energieabsenkungen der elektronischen Zustände.

Die für den gesuchten Zerfallsprozeß des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes entscheidende Kopplungs-mode ist die *cis*-Biegeschwingung ν_5 der Symmetrie π_u , denn sie kann den $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand mit dem $X^2\Pi_u$ -Zustand koppeln:

$$\Pi_u \times \pi_u \times \Sigma_g \supset \sigma_g^+. \quad (4.2)$$

Abbildung 4.1 zeigt die dadurch verursachte Abstoßung der Zustände sowie die Aufspaltung des $X^2\Pi_u$ -Zustandes.

Die asymmetrische C-C-Streckschwingung ν_3 der Symmetrie σ_u^+ bewirkt wegen

$$\Pi_u \times \sigma_u^+ \times \Sigma_g = \Pi_g \quad (4.3)$$

keine Kopplung der im Modell enthaltenen Zustände; sie wird daher bei den folgenden Rechnungen nicht berücksichtigt.

Zusammenfassend ergeben sich damit die Tuningmoden ν_1 , ν_2 und ν_4 , die Renner-Teller-Kopplungs-mode ν_4 sowie die Π - Σ -Kopplungs-mode ν_5 . Die Berechnung der Intrastate-Kopplungskonstanten $\kappa_i^{(1,2)}$ erfolgte analog Teil III dieser Arbeit; die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.3.

Mode	ω/cm^{-1}	$\kappa^{(\Pi)}/\text{eV}$	$\kappa^{(\Sigma)}/\text{eV}$
ν_1	3506.9	-0.138	-0.588
ν_2	2011.2	-0.248	-0.102

Tabelle 4.3: Intrastate-Kopplungsparameter $\kappa_i^{(\Pi,\Sigma)}$ auf CASPT2-Niveau.

Wie man sieht, ist für den $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand der Gradient der C-H-Streckschwingung ν_1 dominierend, während im $X^2\Pi_u$ -Zustand der Gradient der C-C-Streckschwingung ν_2 überwiegt. Damit ist im Photoelektronenspektrum des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes eine starke Progression in ν_1 zu erwarten, im $X^2\Pi_u$ -Spektrum dagegen eine Progression in ν_2 . Der jeweils andere Gradient ist aber nicht so klein, daß man in den folgenden Rechnungen zu einem der beiden Zustände auf eine der Moden verzichten könnte.

Die entarteten Moden ν_4 bzw. ν_5 wurden gemäß Kapitel II.2 behandelt. Die Tabelle 4.4 enthält die aus den berechneten Potentialkurven durch Anpassung an die entsprechenden adiabatischen Ausdrücke erhaltenen Kopplungskonstanten.

Mode	Kopplungskonstante
ν_4	$g = 0.02\text{eV}$
ν_5	$\lambda = 0.308\text{eV}$

Tabelle 4.4: Interstate-Kopplungskonstanten auf CASPT2-Niveau.

Nach diesen Werten ist zu erwarten, daß die durch die Kopplungskonstante λ charakterisierte, sehr starke Π - Σ -Kopplung einen wesentlich größeren Einfluß auf das System haben wird als die vergleichsweise schwache Renner-Teller-Kopplung.

Betrachtet man in der Abbildung 4.1 auf Seite 67 die Potentialkurve der Mode ν_4 , so wird klar, daß ihr Tuningeffekt mit einem linearen Kopplungskoeffizienten nicht hinreichend beschrieben werden kann. Aufgrund der Symmetrie kommen nur gerade Ordnungen zur Beschreibung der Potentialkurve in Frage; nach dem im Abschnitt II.2 beschriebenen Verfahren wurde eine Reihenentwicklung $\gamma_T^{(\Pi,\Sigma)}\rho_T^2 + \delta_T^{(\Pi,\Sigma)}\rho_T^4$ gewählt. Deren Koeffizienten (die quadratischen Terme um die Normalschwingungsenergien korrigiert) sind in Tabelle 4.5 wiedergegeben.

Es fällt der negative Koeffizient γ_T^Σ auf, der zur Ausbildung des in Abbildung 4.1 zu erkennenden Doppelminimumpotentials führt.

Zustand	γ_T/eV	δ_T/eV
$X^2\Pi_u$	+0.037355	+0.000296
$1^2\Sigma_g^+$	-0.060245	+0.000330

Tabelle 4.5: Potentialparameter für ν_4

IV.3 Skalierung für deuteriertes Ethin

In der Literatur finden sich häufig Arbeiten, die neben experimentellen Messungen am Ethin bzw. Ethinkation auch die entsprechenden Ergebnisse für das deuterierte System $C_2D_2/C_2D_2^+$ zeigen. Mit Hilfe der sog. L -Matrix [58] von C_2H_2 bzw. C_2D_2 können die vibronischen Kopplungsparameter umskaliert werden, um so auch das deuterierte System behandeln zu können; eine Wiederholung der quantenchemischen Rechnungen ist also nicht notwendig. Die Tabelle 4.6 gibt das Ergebnis dieser Skalierung wieder; die Normalfrequenzen ω_i sind der Literatur entnommen [101].

Parameter	$X^2\Pi_u$	$1^2\Sigma_g^+$
Δ	11.375 eV	16.991 eV
ω_1	2786.9 cm^{-1}	
ω_2	1790.2 cm^{-1}	
ω_3	2507.0 cm^{-1}	
ω_4	518.5 cm^{-1}	
ω_5	549.7 cm^{-1}	
κ_1	-0.12536 eV	-0.48245 eV
κ_2	-0.27189 eV	-0.16245 eV
γ_T	+0.031155 eV	-0.050245 eV
δ_T	+0.000206 eV	+0.000230 eV
λ	0.270 eV	
g	0.01668 eV	

Tabelle 4.6: Parameter für C_2D_2 bzw. $C_2D_2^+$

IV.4 Dynamik

IV.4.1 Hamiltonoperator

Ausgehend von den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen konstruieren wir einen Modellhamiltonoperator in drei diabatischen elektronischen Zuständen, nämlich den Komponenten des $X^2\Pi_u$ -Zustandes, $|\phi_{-1}\rangle$ und $|\phi_{+1}\rangle$, sowie dem ersten angeregten Zustand $1^2\Sigma_g^+$ des Ethinkations, $|\phi_0\rangle$. Die beiden eindimensionalen Moden der Symmetrie σ_g^+ gehen als Tuningmoden ν_1 und ν_2 in den Operator ein. Die zweidimensionale *cis*-Bending-Mode ν_C der Symmetrie π_u koppelt den elektronischen $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand mit den Komponenten des $X^2\Pi_u$ -Zustandes. Die *trans*-Bending-Mode ν_T der Symmetrie π_g bewirkt die Renner-Teller-Kopplung der Komponenten des $X^2\Pi_u$ -Zustandes; gleichzeitig wirkt sie als Tuningmode. Wir kombinieren also den Π - Σ -Hamiltonoperator (2.60) mit dem Renner-Teller-Hamiltonoperator (2.53) und schließen alle aktiven Moden in die Rechnungen ein. Der gesamte Modellhamiltonoperator lautet somit

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \left(|\phi_{-1}\rangle |\phi_0\rangle |\phi_{+1}\rangle \right) \left\{ \underbrace{\begin{pmatrix} \Delta^{(\Pi)} + \mathcal{H}_{harm} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta^{(\Sigma)} + \mathcal{H}_{harm} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta^{(\Pi)} + \mathcal{H}_{harm} \end{pmatrix}}_{\text{vibronisch diagonale Beiträge}} \right. \\
 & + \underbrace{\begin{pmatrix} \sum_{t=1}^2 \kappa_t^{(\Pi)} Q_t + \gamma_T^{(\Pi)} \rho_T^2 + \delta_T^{(\Pi)} \rho_T^4 & 0 & 0 \\ 0 & \sum_{t=1}^2 \kappa_t^{(\Sigma)} Q_t + \gamma_T^{(\Sigma)} \rho_T^2 + \delta_T^{(\Sigma)} \rho_T^4 & 0 \\ 0 & 0 & \sum_{t=1}^2 \kappa_t^{(\Pi)} Q_t + \gamma_T^{(\Pi)} \rho_T^2 + \delta_T^{(\Pi)} \rho_T^4 \end{pmatrix}}_{\text{Tuningmoden}} \\
 & + \left. \left(\underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{g}{2} \rho_T^2 e^{+2i\varphi_T} \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{g}{2} \rho_T^2 e^{-2i\varphi_T} & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\text{Renner-Teller-Kopplung}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \lambda \rho_C e^{+i\varphi_C} & 0 \\ \lambda \rho_C e^{-i\varphi_C} & 0 & \lambda \rho_C e^{+i\varphi_C} \\ 0 & \lambda \rho_C e^{-i\varphi_C} & 0 \end{pmatrix}}_{\text{\(\Pi\)-\(\Sigma\)-Kopplung}} \right) \right\} \begin{pmatrix} \langle \phi_{-1} | \\ \langle \phi_0 | \\ \langle \phi_{+1} | \end{pmatrix} \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

mit \mathcal{H}_{harm} analog (2.54). Die Behandlung beider Effekte gleichzeitig ist bislang ohne Beispiel, zur Π - Σ -Kopplung bzw. Renner-Teller-Kopplung allein wurden jedoch schon ausführliche Studien veröffentlicht [9, 32].

Die Normalschwingungsenergien $\hbar\omega_i$, die vertikalen Energien $\Delta^{(\Pi,\Sigma)}$, die Gradienten $\kappa_i^{(\Pi,\Sigma)}$, die Kopplungskonstanten λ und g sowie die Potentialentwicklungskoeffizienten in ρ_T sind dabei den Tabellen 4.1 bis 4.5 zu entnehmen. Zur Darstellung der Hamiltonoperatormatrix in der vibronischen Basis wurden Produktfunktionen aus diabatischen elektronischen Zuständen, eindimensionalen Oszillatorfunktionen für ν_1 und ν_2 und zweidimensionalen Oszillatorfunktionen für ν_4 und ν_5 verwendet, letztere charakterisiert durch ihre Gesamtschwingungsquantenzahl und die Projektion des Schwingungsdrehimpulses auf die Molekülachse l . Dabei werden nur Produktfunktionen zur gleichen vibronischen Gesamtdrehimpulsquantenzahl $J = \Lambda + l_T + l_C$ zugelassen, denn der vibronische Gesamtdrehimpuls ist nach wie vor Erhaltungsgröße, da die auftretenden Kopplungen durch verschiedene Moden hervorgerufen werden. Die benötigten Matrixelemente sind im Anhang VI.1 gegeben.

IV.4.2 Dynamische Rechnungen und Ergebnisse

Konvergenz und Dimension der Basis

Bei allen durchgeführten Rechnungen wurde zuerst die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J festgelegt: für Propagationen mit einem Startwellenpaket im $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand wurde eine Basis zu $J = 0$ aufgebaut, befand sich das Startwellenpaket dagegen im $X^2\Pi_u$ -Zustand, so wurde $J = \pm 1$ gewählt. Als freie Parameter bei der Wahl der Basisgröße verblieben damit die vier maximalen Schwingungsquantenzahlen sowie die zwei maximalen Schwingungsdrehimpulsquantenzahlen, die zur weiteren Vereinfachung gleich behandelt wurden.

Zur Optimierung der Basisgröße wurden zunächst Testrechnungen mit einer Anregung des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes durchgeführt, bei der die Tuningmoden ν_1 und ν_2 durch Nullsetzen der Gradienten $\kappa_i^{(\Pi, \Sigma)}$ ausgeschaltet waren. Bei maximalen Quantenzahlen von $\nu_T = 80$, $\nu_C = 30$ und $l_T = l_C = 29$ gab es keine erkennbaren Änderungen der aus den zeitabhängigen Wellenfunktionen berechneten Spektren mehr; die Größe der vibronischen Produktbasis betrug damit 49050 Funktionen.

Bei Hinzunahme der Tuningmoden ν_1 und ν_2 ergaben sich konvergierte Rechnungen bei 9 Basisfunktionen für ν_1 und 4 Basisfunktionen für ν_2 ; um die Rechenzeit in Grenzen zu halten, wurde für die im folgenden gezeigten Rechnungen die maximale Quantenzahl für ν_C auf 15 gesenkt. Die Dimension der vibronischen Hamiltonoperatormatrix betrug damit 488160.

Für die Rechnungen mit einer Anregung des $X^2\Pi_u$ -Zustandes konnte die Größe der Basis für ν_T deutlich reduziert werden; entsprechend dem umgekehrten Verhältnis der Gradienten waren nun zur Beschreibung von ν_2 mehr Funktionen notwendig als für ν_1 . Die gezeigten Rechnungen wurden mit den maximalen Quantenzahlen $\nu_T = 30$, $\nu_C = 20$, $l_T = l_C = 19$, $\nu_1 = 5$ und $\nu_2 = 7$ durchgeführt, entsprechend einer vibronischen Produktbasis von 260400 Funktionen.

Rechnungen am $X^2\Pi_u$ -Zustand

Die im Photoelektronenspektrum mit höchster Intensität und bester Auflösung beobachtete Bande ist die des $X^2\Pi_u$ -Zustandes. Wie Abbildung 4.2 sowohl für C_2H_2 wie für C_2D_2 zeigt, dominiert eine starke Progression, die der C-C-Streckschwingung ν_2 zugeordnet wird, gegenüber allen anderen Linien, so daß diese selbst bei Vergrößerung kaum aus dem Untergrund hervortreten und schwer zuzuordnen sind.

Die höherenergetischen Schultern der Peaks werden als Renner–Teller–Multipllett bezeichnet, während die niederenergetischen Schultern als Kombinationsschwingung aus 2 Quanten der *trans*–Biegeschwingung und der C–C–Streckschwingung interpretiert werden [48]; insgesamt fallen diese Linien beim deuterierten System etwas intensiver aus als beim C_2H_2 .

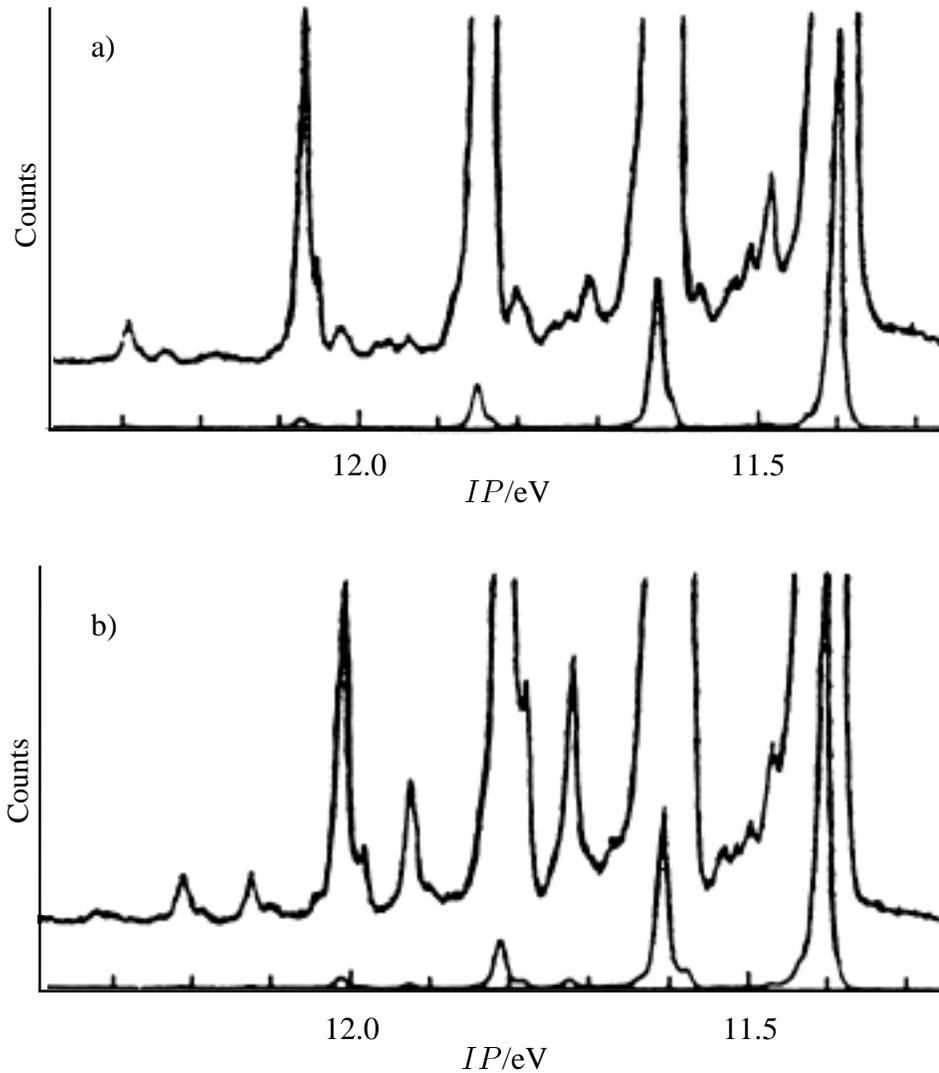


Abbildung 4.2: Photoelektronenspektrum von a) C_2H_2 und b) C_2D_2 , $X^2\Pi_u$ -Zustand [48]

Die Abbildung 4.3 zeigt die nach Abschnitt II.5 aus einer Wellenpaketpropagation im $X^2\Pi_u$ -Zustand berechneten Photoelektronenspektren sowie unsere Zuordnung der Linien. Diese wurde durch weitere Rechnungen ermöglicht, in denen die Gradienten einer oder beider Tuningmoden oder die Kopplungskonstanten der Renner–Teller- bzw. Π – Σ -Aufspaltung gleich Null gesetzt wurden. Wie im experimentellen Spektrum beobachtet

man eine starke Progression in der C–C–Streckschwingung ν_2 . Auf dieser baut zunächst jeweils eine Linie im Abstand $\hbar\omega_5$ auf, die bei Abschaltung der Π – Σ –Kopplung verschwindet. Diese Linie wird in der experimentellen Arbeit als Teil des Renner–Teller–Multipletts angesehen. Dieses konnten wir jedoch durch Ausschalten aller anderen Effekte als die niederenergetische Schulter der ν_2 –Linien identifizieren, es tritt um $2\hbar\omega_T$ auf.

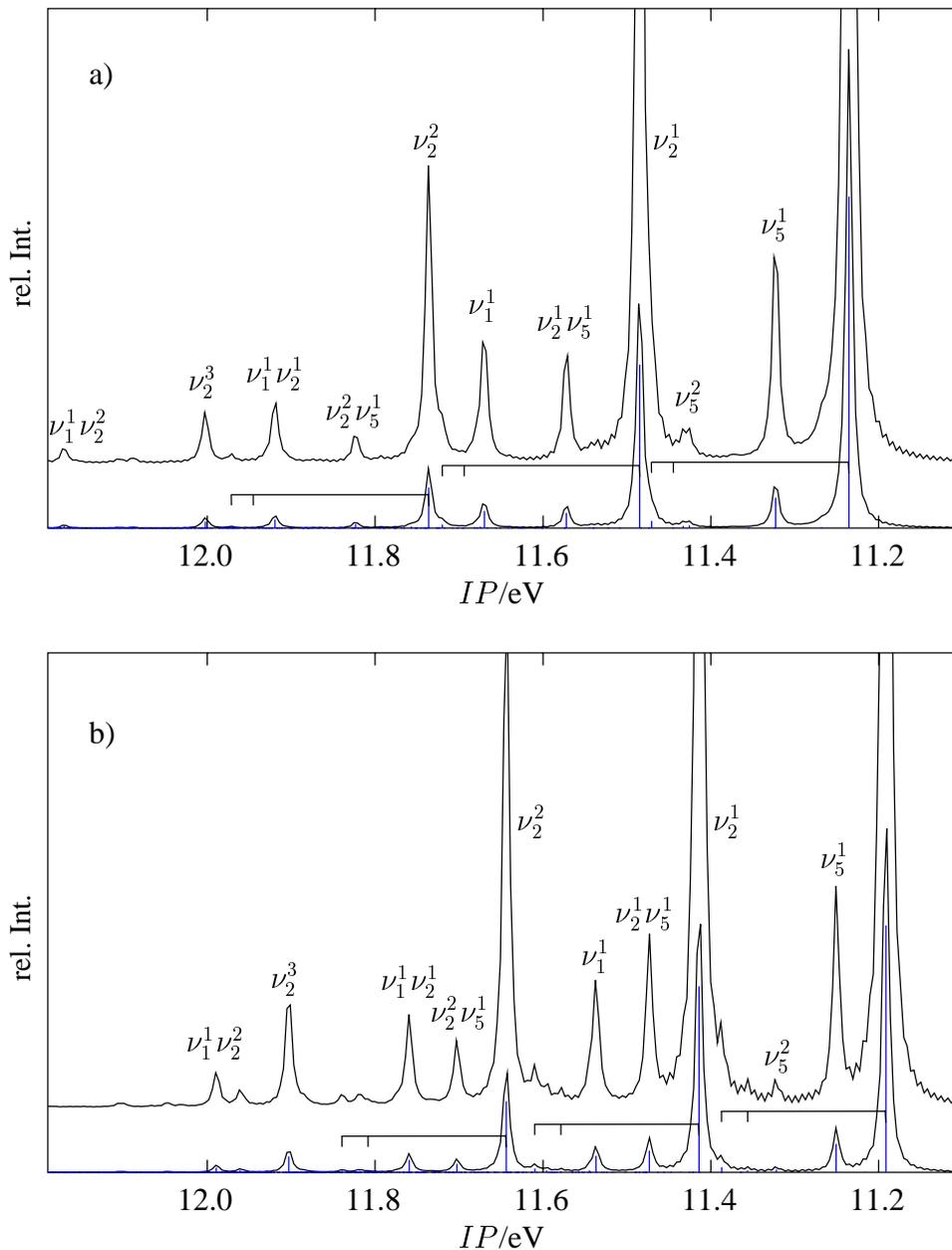


Abbildung 4.3: Theoretisches Photoelektronenspektrum von a) C_2H_2 und b) C_2D_2 , $X^2\Pi_u$ –Zustand, mit Zuordnung der Linien

Dies stimmt gut mit der den Renner–Teller–Effekt behandelnden theoretischen Literatur überein [96].

Die absoluten Frequenzen stimmen nicht mit dem Experiment überein, was als systematischer Fehler aus der Verwendung nur linearer Kopplungsterme für die Tuningmoden ν_1 und ν_2 folgt. Die relative Gestalt des experimentellen Spektrums kann jedoch so gut wiedergegeben werden, daß sie eine Zuordnung der Linien erlaubt. Auch beobachtet man in den theoretischen Spektren die Reduktion der Frequenzen durch den Isotopeneffekt sowie die intensiveren von den Kopplungen hervorgerufenen Linien.

Aus den experimentellen Daten aus [48] wurden durch inverse Fouriertransformation auch Autokorrelationsfunktionen gebildet; diese sind nicht als quantitativ zu betrachten, da sie sehr sensitiv gegenüber geringfügigen Änderungen bzw. Meßunsicherheiten im Spektrum sind. Die Abweichung der Frequenzen spiegelt sich auch im Vergleich der

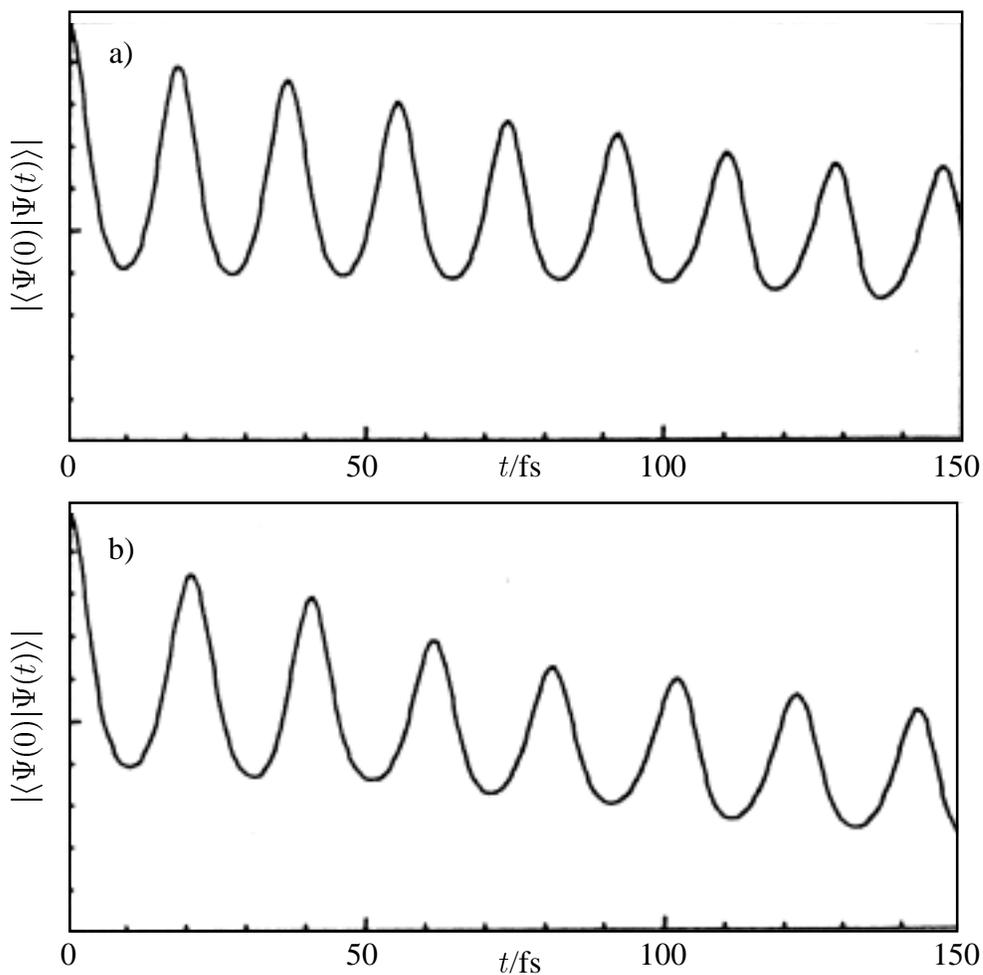


Abbildung 4.4: Experimentelle Autokorrelationsfunktion von a) C_2H_2 und b) C_2D_2 , $X^2\Pi_u$ -Zustand, nach [48]

experimentellen (Abb. 4.4) mit den theoretischen Autokorrelationsfunktionen (Abb. 4.5) wieder, die nämlich ansonsten das gleiche Bild einer Oszillation der Population zwischen den Komponenten des $X^2\Pi_u$ -Zustandes mit der Frequenz der C-C-Streckschwingung ν_2 bieten, beim C_2D_2 niedrigerfrequent als beim C_2H_2 .

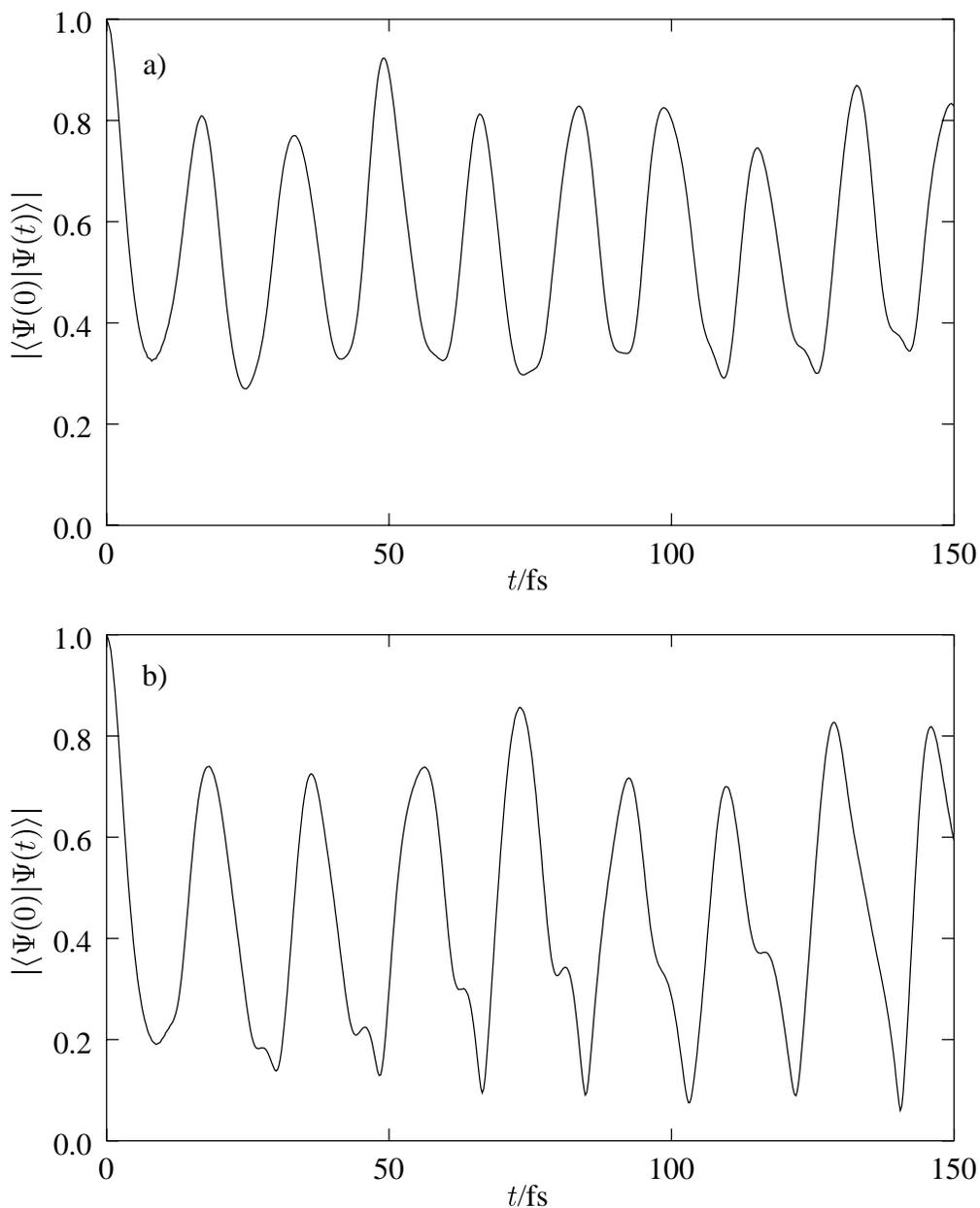


Abbildung 4.5: Theoretische Autokorrelationsfunktion von a) C_2H_2 und b) C_2D_2 , $X^2\Pi_u$ -Zustand

Rechnungen am $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand

Die experimentell mit geringerer Intensität und breiteren Linien auftretende und theoretisch interessantere Bande ist die des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes. Die Abbildung 4.6 zeigt die experimentellen Photoelektronenspektren von C_2H_2 und C_2D_2 . Die Zuordnung der Progressionen im experimentellen Spektrum ist sehr unsicher [48], was hauptsächlich durch den sehr breiten Untergrund des Spektrums um ca. 17eV bedingt ist, welcher beim deuterierten System noch intensiver ausfällt; vermutet wird eine Überlagerung von Progressionen in der C-H-Streckschwingung und in der C-C-Streckschwingung [48].

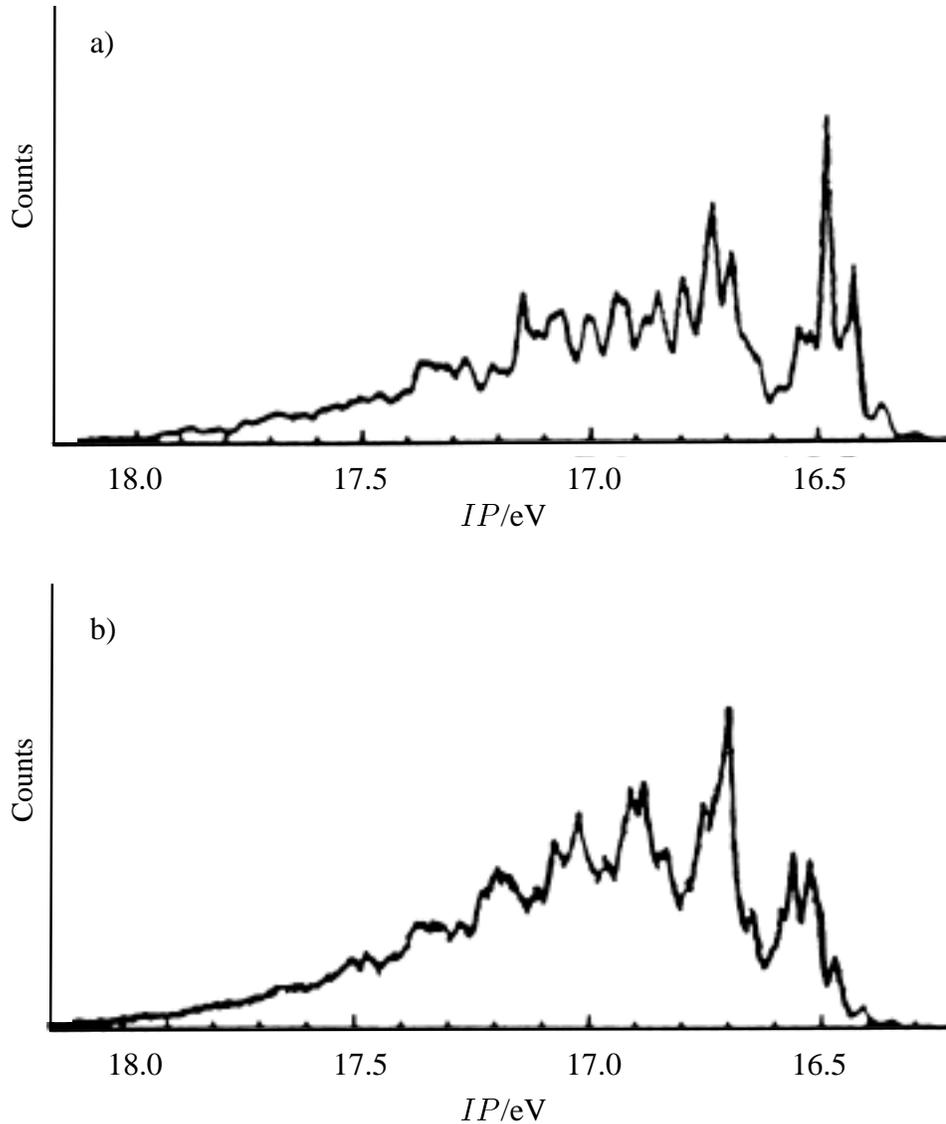


Abbildung 4.6: Photoelektronenspektrum von a) C_2H_2 und b) C_2D_2 , $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand [48]

Die Abbildung 4.7 zeigt die berechneten Photoelektronenspektren. Wie nach der Betrachtung der Gradienten bereits erwartet, erkennt man eine starke Progression in der C-H-Streckschwingung ν_1 und eine deutlich schwächere Progression in der C-C-Streckschwingung ν_2 . Die unregelmäßigen Linien sind eine Folge der stark anharmonischen Potentialkurve der *trans*-Biegeschwingung ν_4 , aufgespalten durch die Kopplungs-mode ν_5 . Ursprung und Breite der gesamten Spektren entsprechen in etwa den experimentellen Resultaten. Die Frequenzen unterscheiden sich allerdings — aufgrund der offensichtlich im Vergleich zum Grundzustand des neutralen Moleküls stärker geänderten

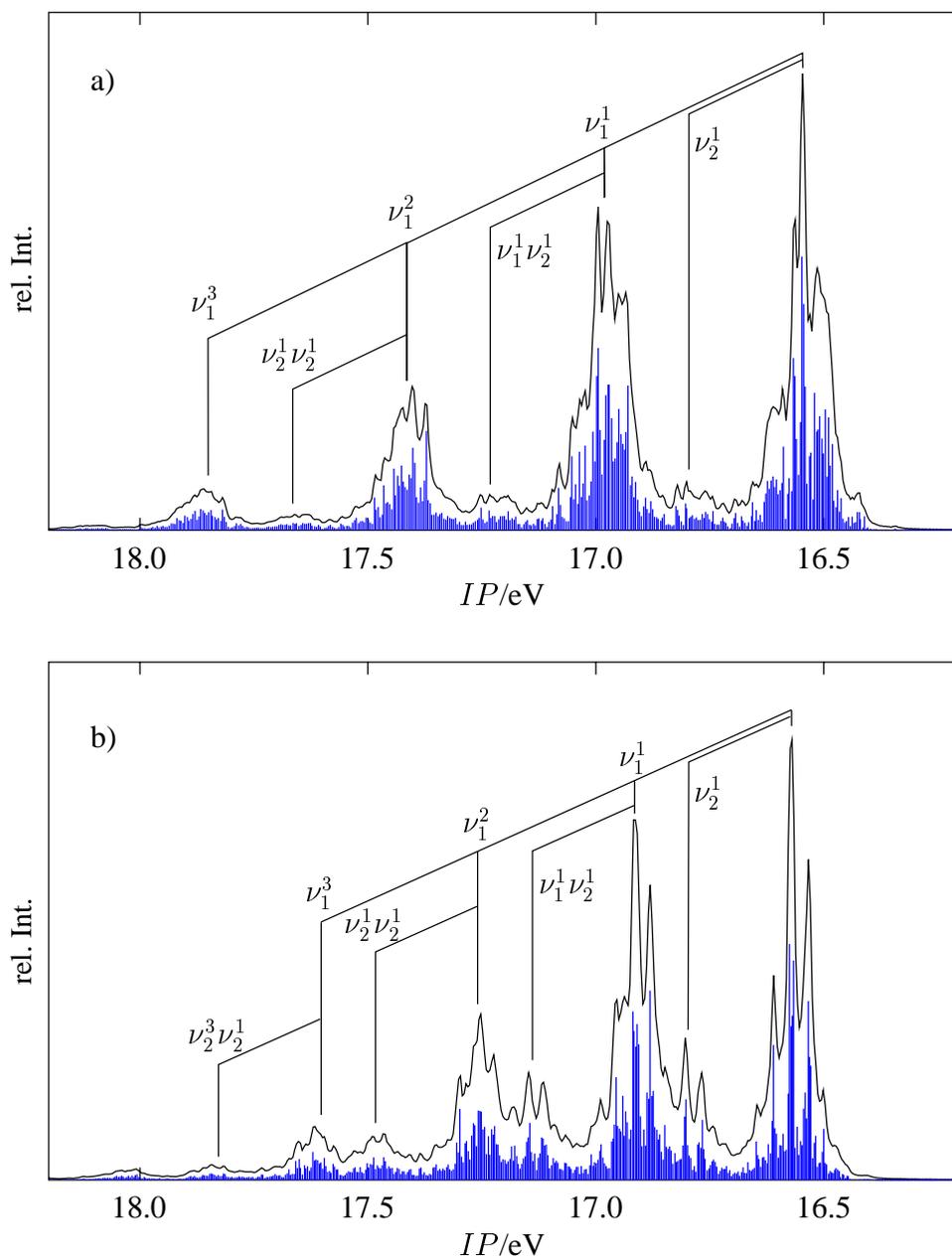


Abbildung 4.7: Theoretisches Photoelektronenspektrum von a) C_2H_2 und b) C_2D_2 , $1^2\Sigma_{\text{g}}^+ -$ Zustand, mit Progression der Banden in den Tuningmoden ν_1 und ν_2

Geometrie — noch erheblicher, als dies bereits bei der Diskussion des $X^2\Pi_u$ -Zustandes festgestellt wurde. Auffällig ist der in den theoretischen Spektren fehlende Untergrund bei gleichzeitig guter Wiedergabe der Breite der einzelnen Banden.

Vergleicht man speziell die Eigenschaften des nichtdeutერიerten mit denen des deutერიerten Systems, so findet man, daß die Verminderung der Bandenabstände sowie die Verschiebung des Ursprungs um etwa 0.05eV, beides verursacht durch die Änderung der Schwingungsfrequenzen, durch das Ergebnis der Wellenpaketpropagation Abb. 4.7b) richtig wiedergegeben werden können. Auch beobachtet man, daß die Intensität der ν_2^1 -Banden im Vergleich zum undeutერიerten System Abb. 4.7a) steigt, was sich im experimentellen Spektrum Abb. 4.6 durch die ausgeprägtere Schulter der ν_1^1 -Bande zeigt. Der beim C_2D_2 noch intensivere Untergrund sowie die Verschiebung des Maximums der Progression in der C-H-Streckschwingung zu ν_1^1 fehlen aber im theoretischen Spektrum.

Auch hier sollen wieder die experimentellen Autokorrelationsfunktionen betrachtet werden; wie man in Abb. 4.8 sieht, weisen sie das qualitative Merkmal eines ultraschnel-

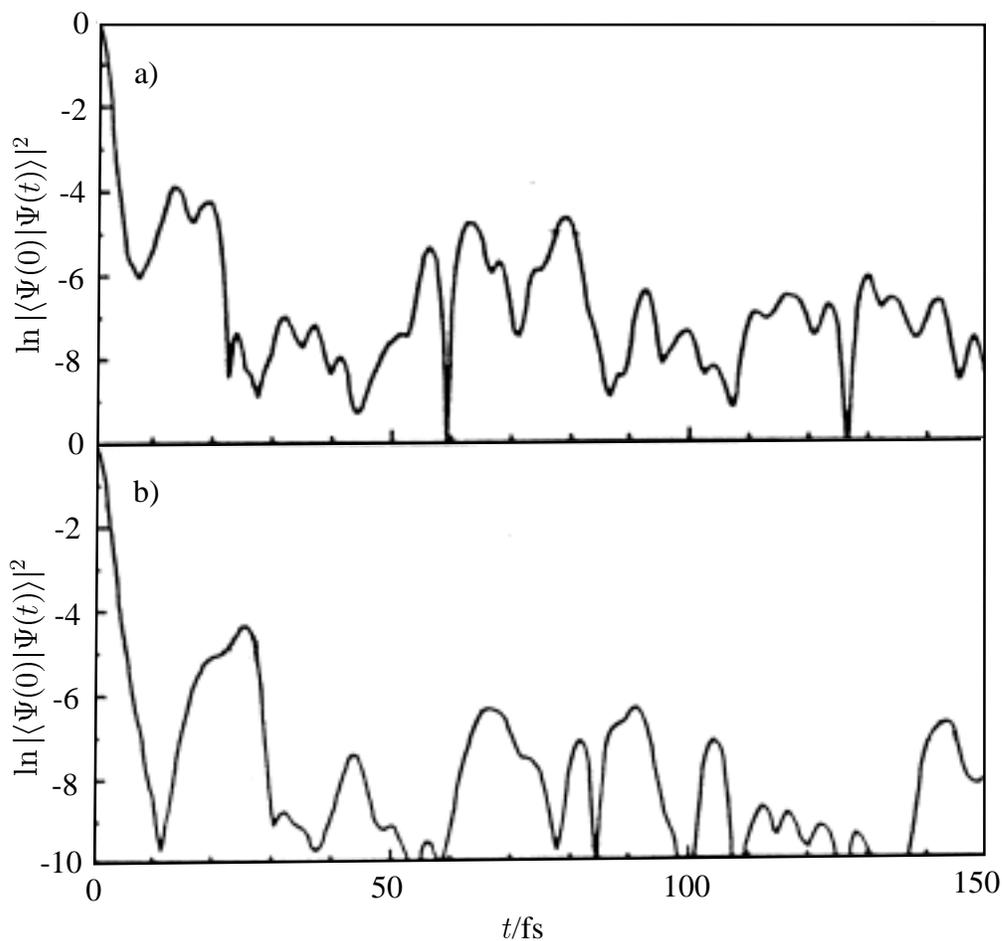


Abbildung 4.8: Logarithmus des Betragsquadrates der experimentellen Autokorrelationsfunktion von a) C_2H_2 und b) C_2D_2 , $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand, nach [48]

len Abfalls auf. Die Abbildung 4.9 zeigt zum Vergleich die theoretischen Autokorrelationsfunktionen. Wie man sieht, fällt das Betragsquadrat der Autokorrelationsfunktion innerhalb von ca. 50fs auf e^{-10} ab; dies wird von der theoretischen Autokorrelationsfunktion gut wiedergegeben. Auch erfolgt der Abfall beim deuterierten System im Experiment wie in der Theorie noch etwas schneller als im nichtdeuterierten System. Es fallen aber die starken Oszillationen in der theoretischen Kurve auf, die im Experiment nicht beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit dem beobachteten breiten Untergrund der Spektren, welcher sich als Dämpfung der Autokorrelationsfunktionen auswirkt.

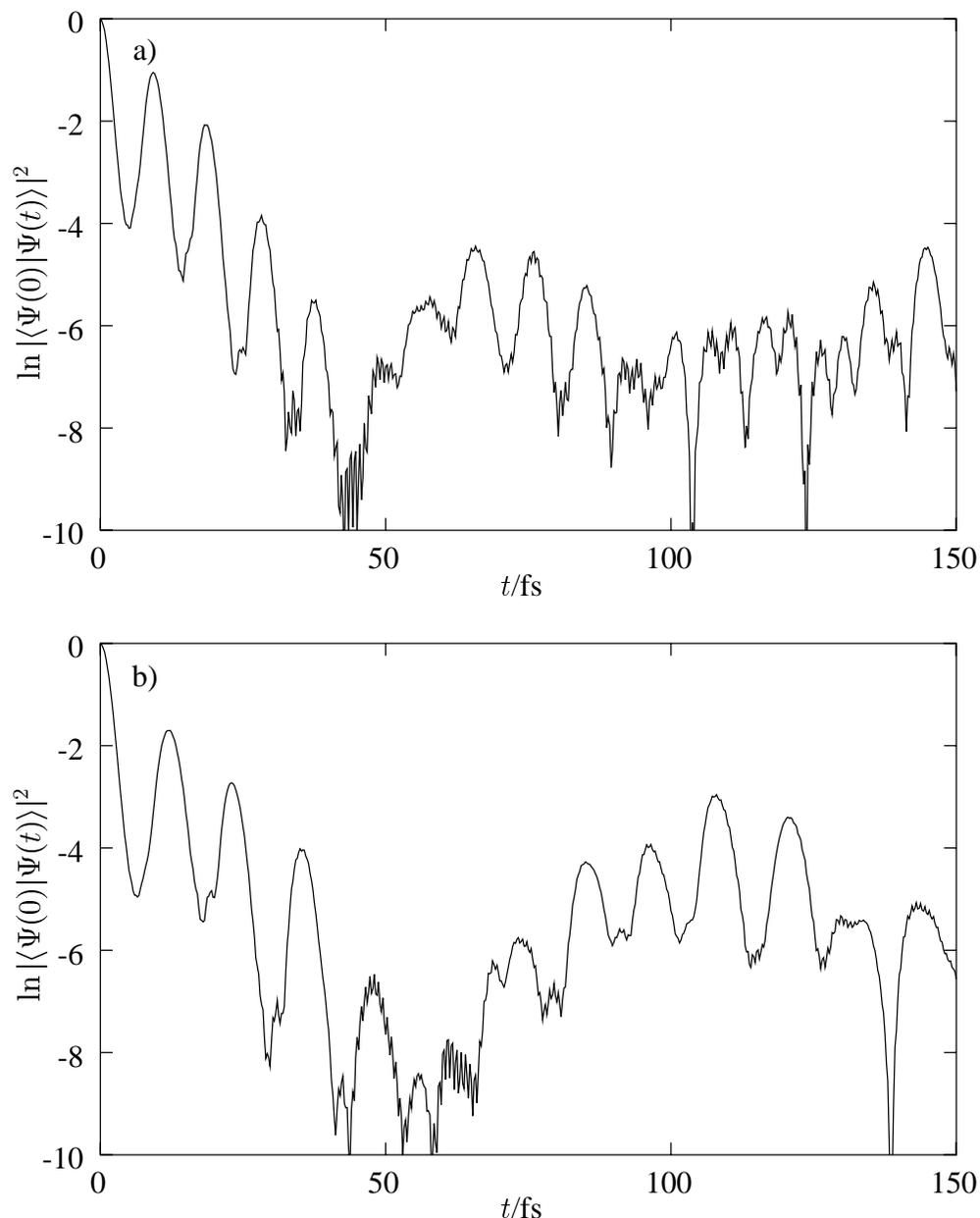


Abbildung 4.9: Logarithmus des Betragsquadrates der theoretischen Autokorrelationsfunktion von a) C_2H_2 und b) C_2D_2 , $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand

Zusammenfassend gelingt es uns also, eine gute Wiedergabe der Progressionen in den experimentellen Spektren sowie der Unterschiede zwischen nichtdeutertem und deutertem System zu erreichen; als bedeutende Abweichung unserer Rechnungen bleibt jedoch der fehlende breite Untergrund festzuhalten. Um weitere Erkenntnisse zu gewinnen, wurden Rechnungen für C_2H_2 ohne die Tuningmoden ν_1 und ν_2 durchgeführt. Diese liefern erwartungsgemäß den Wegfall der Progressionen sowie eine Nullpunktverschiebung um $\sum_{i=1}^2 -\frac{\kappa_i^{(\Sigma)^2}}{2\hbar\omega_i} = -0.418\text{eV}$, wie Abbildung 4.10 zeigt. Die erhaltene Bande entspricht weitestgehend der ersten Bande der vollständigen Rechnung wie auch des Experimentes, vor allem weist sie praktisch die gleiche Breite auf.

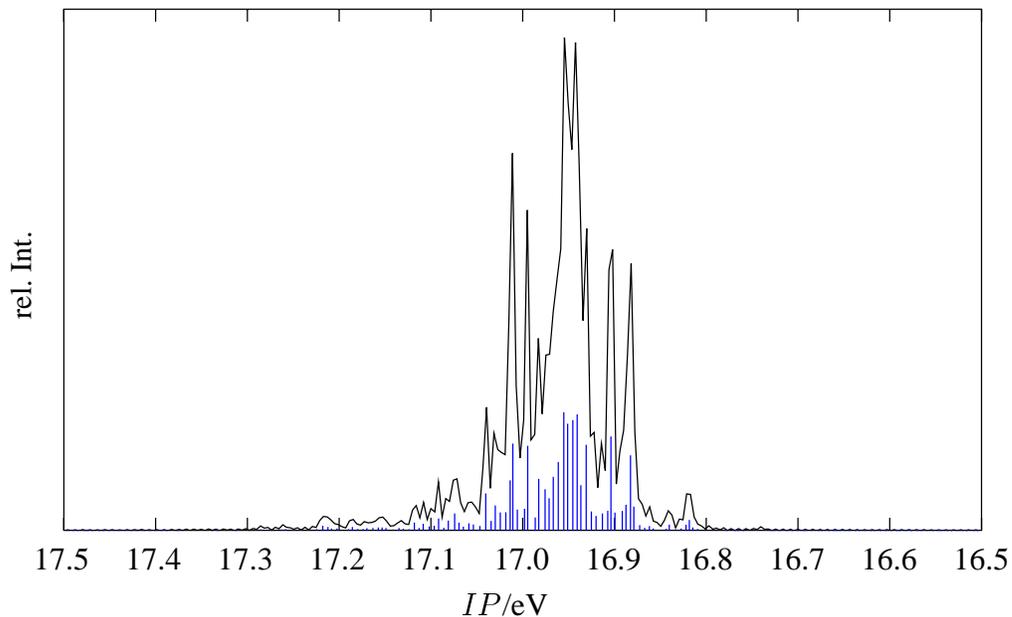


Abbildung 4.10: Theoretisches Photoelektronenspektrum, $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand, Modellrechnung ohne Berücksichtigung der Tuningmoden

Anders als bei den Rechnungen am *trans*-Butadien (Teil III) kommt diese ohne Anwendung einer phänomenologischen Verbreiterung zustande. Wie bereits zuvor diskutiert, kommen als Ursachen für die Linienbreite eine kurze Lebensdauer des Zustandes sowie fehlende Rekurrenzen in der Autokorrelationsfunktion in Frage. Um dies zu klären, werden im folgenden zunächst die Autokorrelationsfunktionen und darauf die elektronische Populationsdynamik betrachtet.

Abbildung 4.11 zeigt die Autokorrelationsfunktion der Modellrechnung ohne Tuningmoden; die erste Rekurrenz tritt bei ca. 65fs auf; dies entspricht einer Schwingung mit etwa 513 cm^{-1} oder einer Linienprogression von etwa 0.064 eV . Letztere findet man in dem Abstand der intensiven Doppelpeaks im Photoelektronenspektrum Abb. 4.10 wieder. Insgesamt erfolgt der Abfall auch hier schnell, allerdings bei weitem nicht so schnell wie in der vollständigen Rechnung. Daraus, daß die einzelnen Peaks dennoch mit praktisch der gleichen Linienbreite erhalten werden, läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß die Dämpfung der Autokorrelationsfunktion für diese nicht verantwortlich sein kann.

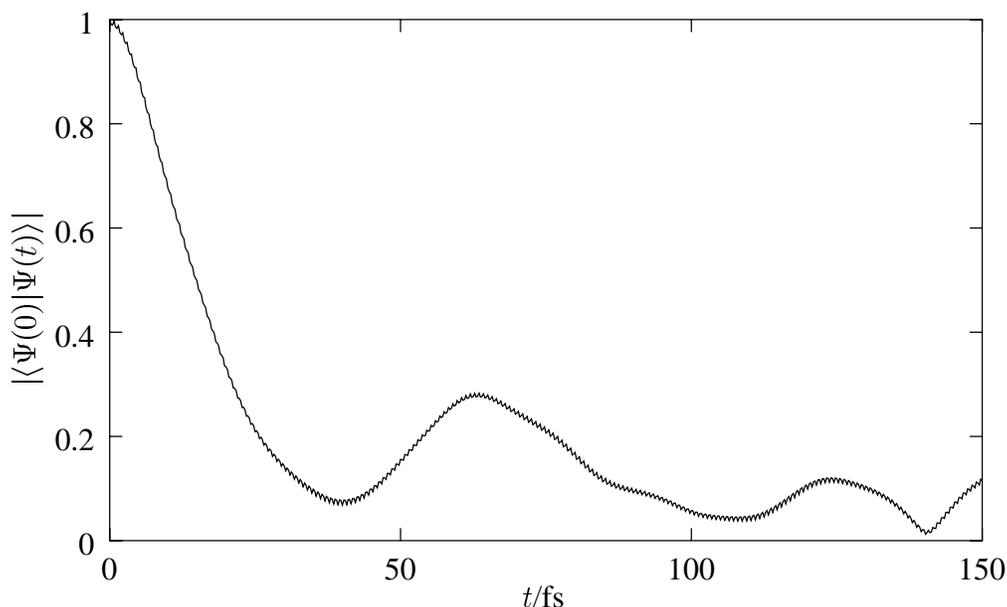


Abbildung 4.11: Betrag der Autokorrelationsfunktion, Modellrechnung ohne Berücksichtigung der Tuningmoden

Betrachtet man schließlich die diabatische elektronische Population des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes in Abbildung 4.12 für das vollständige Modell, so findet man, daß das Wellenpaket zunächst für ca. 20fs (bzw. 25fs beim C_2D_2 , bedingt durch die niedrigeren Schwingungsfrequenzen) im $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand verbleibt, bevor es sehr schnell in den $X^2\Pi_u$ -Zustand übergeht, wo es nach ca. 40fs angekommen ist und dann in der C-H-Streckmode ν_1 oszilliert. Die Lebensdauer des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes ist also beim C_2D_2 aufgrund des Isotopeneffektes etwas länger und die Zerfallsgeschwindigkeit geringer.

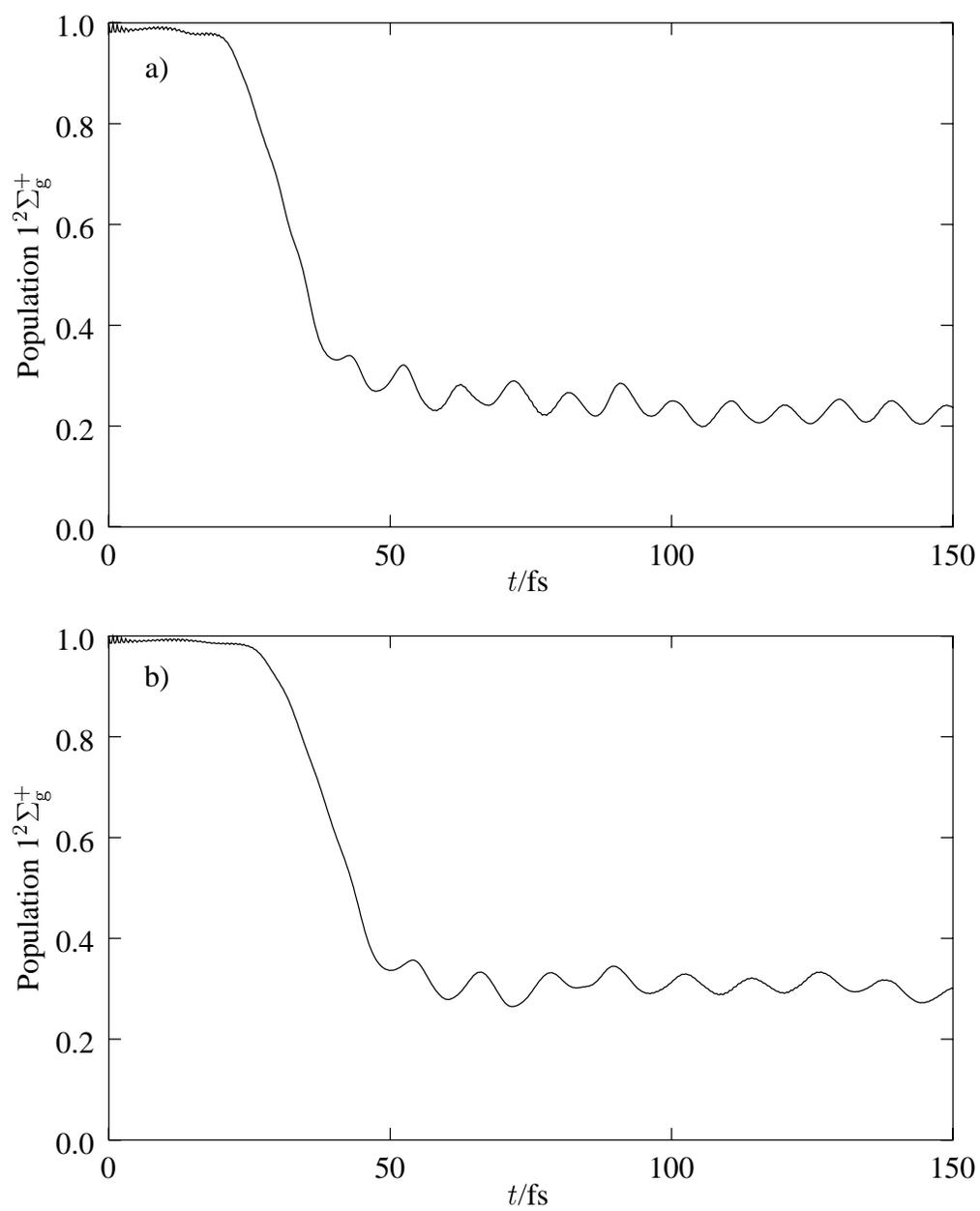


Abbildung 4.12: Theoretische Population des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes von a) C_2H_2 und b) C_2D_2

Ein Blick auf die Potentialkurve der *trans*-Biegeschwingung ν_4 in Abbildung 4.1 auf Seite 67 liefert den Ansatz zur Interpretation: das Wellenpaket wird während der ersten 20fs durch den sehr flachen Verlauf der Potentialkurve von der Gleichgewichtsgeometrie weggeführt, was zu einer schnell sinkenden Autokorrelationsfunktion führt, wie die Abbildung 4.9 bestätigt. Beim Erreichen der konischen Durchschneidung mit dem $X^2\Pi_u$ -Zustand geht es dann zu einem großen Teil in diesen über. Da sich die Population der Rechnung ohne Tuningmoden Abb. 4.13 von der der vollständigen Rechnung kaum unterscheidet (bis auf die notwendigerweise fehlende Oszillation in ν_1), sind die Tuningmoden offensichtlich weder für die Zeit zum Erreichen der Durchschneidung noch für daß Maß der Populationsübertragung verantwortlich, sie bewirken lediglich die Progressionen im Spektrum. Umgekehrt läßt sich schließen, daß die in beiden Rechnungen praktisch gleiche Lebensdauer auch die vergleichbare Linienbreite bewirkt.

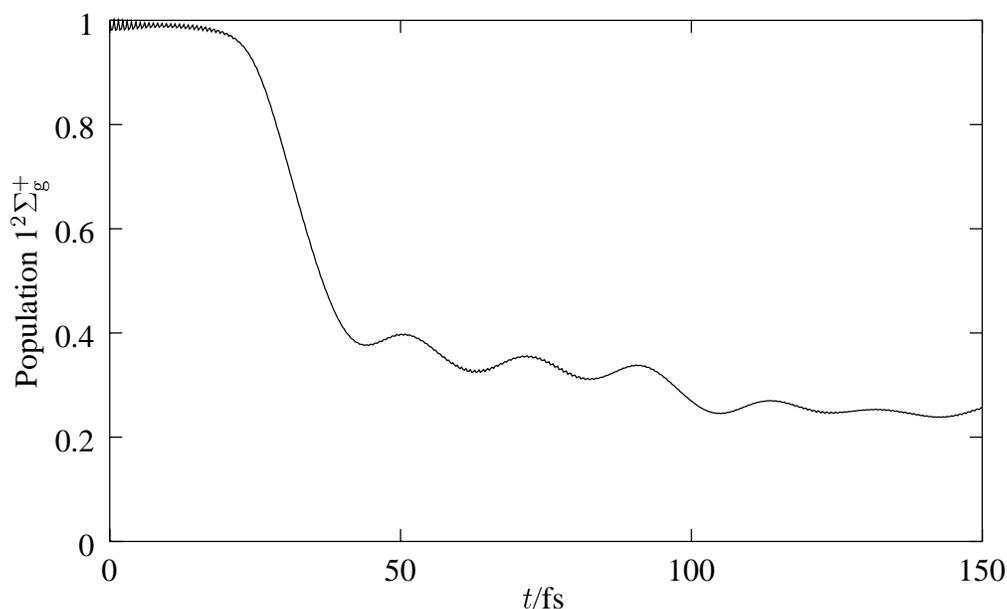


Abbildung 4.13: Theoretische Population des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes, Modellrechnung ohne Berücksichtigung der Tuningmoden

IV.4.3 Diskussion

Die wellenpaketdynamischen Rechnungen an den Systemen $C_2H_2/C_2H_2^+$ und $C_2D_2/C_2D_2^+$ demonstrieren die Vor- und Nachteile der in dieser Arbeit angewandten Methode: es ist uns gelungen, unter Verwendung eines einfachen Modells eine qualitative Beschreibung der Photoelektronenspektroskopie der betrachteten Systeme zu liefern. Insbesondere im $X^2\Pi_u$ -Zustand war es dabei möglich, eine detaillierte Zuordnung der Linien zu treffen. Von besonderem Vorteil erweist es sich dabei, daß man die — im Experiment untrennbar miteinander verbundenen — Effekte getrennt betrachten und analysieren kann; so ist es möglich, einen tieferen Einblick in das Zustandekommen der Photoelektronenspektren zu erhalten. Im $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand ist die durch die Π - Σ -Kopplung verursachte Liniendichte zu hoch, um sinnvolle Aussagen über einzelne Linien machen zu können, hier jedoch konnten immer noch Progressionen von Liniengruppen zugeordnet werden.

Bedingt durch die Berücksichtigung nur linearer Kopplungen in den Tuningmoden ν_1 und ν_2 kann keine quantitative Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell beobachteten Progressionsfrequenzen erreicht werden. Die Betrachtung des Photoelektronenspektrums des $X^2\Pi_u$ -Zustandes hat jedoch auch gezeigt, daß dies die Verwendbarkeit der berechneten Spektren zu Interpretationszwecken nicht unbedingt beeinträchtigt.

Die Rechnungen am $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand konnten die Vermutung [53, 93] erhärten, daß die von der *trans*-Biegeschwingung ν_4 als Tuningmode und der *cis*-Biegeschwingung ν_5 als Couplingmode gebildete konische Durchschneidung für die kurze Lebensdauer des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes verantwortlich ist; genaugenommen sind allerdings Betrachtungen der adiabatischen Population notwendig, um Aussagen über die fehlende Fluoreszenz zu machen [102]. Diabatisch verbleibt das Wellenpaket ca. 20fs im $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand, bewegt sich jedoch dabei von der Stelle $Q = 0$ weg, wie man aus dem Abfall der Autokorrelationsfunktion ersehen kann. Beim Erreichen der Durchschneidungsregion wird es dann durch eine sehr effektive Kopplung in den $X^2\Pi_u$ -Zustand übertragen, wo es selbst in unserem einfachen Modell trotz der hohen Überschußenergie auch im Langzeitlimit verbleibt. Die Population im $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand geht jedoch nicht bis auf Null zurück, was aber aufgrund der fehlenden Relaxationsmöglichkeiten innerhalb der Zustände auch nicht zu erwarten war [103–105].

Neben den bereits diskutierten prinzipiellen Problemen bei der Wahl der Normalmoden und den daraus resultierenden Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bleibt schließlich noch der bei den Photoelektronenspektren des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes auftretende breite Untergrund zu erklären. Bei der Betrachtung der experimentellen Spektren in Abbildung 4.6 wird deutlich, daß es sich dabei nicht um eine Verbreiterung der in unseren Spektren auftretenden Linien handelt, sondern um einen zusätzlichen Effekt, der offenbar in unserem Modell nicht enthalten ist.

Eine mögliche Ursache wäre eine Wechselwirkung des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes mit einem weiteren Zustand; dabei kommt der bereits erwähnte $1^2\Pi_g$ -Zustand in Frage, denn dieser könnte gemäß

$$\Pi_g \times \pi_g \times \Sigma_g \supset \sigma_g^+. \quad (4.5)$$

über die *trans*-Biegeschwingung ν_4 der Symmetrie π_g mit dem $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand koppeln. Die genaue energetische Lage des $1^2\Pi_g$ -Zustandes ist unsicher; bisherigen Rechnungen zufolge [53, 93, 100] ist seine vertikale Ionisierungsenergie der des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes sehr ähnlich. Eine starke Kopplung dieser Zustände bei praktisch gleicher Energie müßte aber zu einer massiven Erhöhung der Liniendichte im Photoelektronenspektrum des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes im Bereich der vertikalen Ionisierungsenergie führen, also um ca. 17eV. Denkt man sich diese zu den theoretischen Spektren (Abb. 4.7) addiert, so kommt deren Bandenprofil den beobachteten Spektren (Abb. 4.6) deutlich näher.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß unser Modell eine gute Beschreibung der Photoelektronenspektroskopie der Systeme $C_2H_2/C_2H_2^+$ und $C_2D_2/C_2D_2^+$ liefert und eine Interpretation der experimentellen Spektren erlaubt. Außerdem liefert es eine Erklärung für die kurze Lebenszeit des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes. Eine Erweiterung des Modells um den $1^2\Pi_g$ -Zustand sowie eine Verbesserung durch Berücksichtigung von Kopplungen höherer Ordnung in den Tuningmoden könnte zu einer auch quantitativ richtigen Wiedergabe der Spektren führen.

Teil V

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Methodik zur theoretischen Modellierung photochemischer Dynamik vorgestellt. Basierend auf etablierten Konzepten [9] wurden universelle Programme entwickelt, die die Behandlung einer frei wählbaren Anzahl von Zuständen und Moden erlauben und mit denen sich reale chemische Systeme untersuchen lassen. Im Falle einfacher Systeme ohne entartete Zustände und Moden wie dem im Teil III untersuchten *trans*-Butadien scheiterte dies früher an der Zahl der Freiheitsgrade, die den Rechenaufwand schnell ansteigen lassen; größere Systeme konnten nur behandelt werden, wenn die Dynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala nur von drei bis vier Moden bestimmt wurde [15]. In den letzten Jahren ist es aber möglich geworden, auch Systeme mit wesentlich mehr Freiheitsgraden zu untersuchen [106, 107].

Im Falle von Systemen, bei denen Kopplungen von entarteten Zuständen über entartete Moden vorliegen, wie dem in Teil IV behandelten Ethinkation, besteht darüber hinaus die Schwierigkeit, daß die Dynamik des Systems von verschiedenen Effekten zugleich abhängt, die bislang nur an kleineren Molekülen getrennt betrachtet wurden [54]. In dieser Arbeit wurde nun erstmals eine wellenpaketdynamische Studie durchgeführt, die Π - Σ -Kopplung und Renner-Teller-Kopplung in einem Modellhamiltonoperator vereint. Darüber hinaus weist das Ausgangswellenpaket eine sehr hohe Überschußenergie auf, was die Beschreibung der Dynamik zu einer rechentechnischen Herausforderung macht.

Am Beispiel des *trans*-Butadiens untersuchten wir die Dynamik der gekoppelten Singulettzustände 2^1A_g und 1^1B_u [108]. Nach der Charakterisierung der Potentialflächen mit quantenchemischen Rechnungen führten wir Wellenpaketpropagationen mit einem 7-Moden-Modell durch, das die beiden angeregten Zustände, nicht jedoch den Grundzustand umfasste. Sie lieferten das Bandenprofil des experimentell beobachteten Absorptionsspektrums des 1^1B_u -Zustandes [81]. Zur Reproduktion der starken Linienverbreiterung benötigten wir aber eine zusätzliche, phänomenologische Dämpfung der Autokorrelationsfunktion, mit deren Hilfe eine praktisch quantitative Wiedergabe des Absorptionsspektrums gelang; mögliche Ursachen dieser zusätzlichen Dämpfung der Autokorrelationsfunktion werden wir im folgenden diskutieren. In gleicher Weise konnten wir simulierte Resonanz-Raman-Spektren in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten [92] erhalten, was als weiterer Beleg für die Eignung des verwendeten Ansatzes gelten kann.

Während die Reproduktion von experimentellen Spektren eine notwendige Grundlage für weitere Untersuchungen am Modellsystem sein mag, steht eigentlich der Gewinn von mechanistischen Erkenntnissen im Vordergrund unserer Betrachtungen. Gerade die mit den bewährten spektroskopischen Methoden nicht zu beobachtenden Größen wie Ort-darstellungen von Wellenpaketen und elektronische Populationsdynamik geben uns einen

tieferen Einblick in die Zeitentwicklung des Systems. So fanden wir, daß das durch instantane Anregung im 1^1B_u -Zustand präparierte Wellenpaket in ca. 45fs zu 80% in den 2^1A_g -Zustand übertragen wird. Eine Betrachtung der zeitabhängigen Ortsdarstellung des Wellenpakets zeigte, wie es hauptsächlich durch die symmetrische C=C-Streckschwingung in eine mit einer niederfrequenten Winkelschwingung gebildete konische Durchschneidung der diabatischen elektronischen Zustände fokussiert wurde. Damit konnten wir die Vermutung bestätigen, daß eine konische Durchschneidung für die angenommene kurze Lebensdauer des 1^1B_u -Zustandes verantwortlich sein könnte [33, 83–86] und diese Lebensdauer auf etwa 45fs festlegen. Erste Interpretationen von neuesten spektroskopischen Ergebnissen finden exakt den gleichen Wert [42].

Mit der Vermutung der kurzen Lebensdauer des 1^1B_u -Zustandes ging oft die Annahme einher, daß diese auch für die breiten Absorptionsspektren verantwortlich sei. In theoretischen Arbeiten wurde vorhergesagt, daß das Wellenpaket beim ersten Erreichen der konischen Durchschneidung aus dem 1^1B_u -Zustand verschwindet [84]. Dies jedoch können unsere Rechnungen nicht bestätigen: in den von uns gefundenen 45fs Lebenszeit kreuzt das Wellenpaket die konische Durchschneidung mehrfach. Trotz der gefundenen kurzen Lebensdauer muß also ein weiterer, in unserem Modell nicht enthaltener Mechanismus die Breite der Spektren verursachen, was sich in der bereits erwähnten phänomenologischen Dämpfung äußert. Als solcher käme eine der von uns nicht behandelten *out-of-plane*-Moden in Frage, die zu einem schnellen Abfallen der Autokorrelationsfunktion maßgeblich beitragen könnte.

Die von unseren Rechnungen vorhergesagte Populationdynamik nach 45fs können wir nicht mehr sicher für realistisch halten: unsere Populationskurve zeigt ein oszillierendes Wiederansteigen der Population im 1^1B_u -Zustand, welches durch Rückübertragung von Wellenpaketanteilen zustande kommt, die für eine oder mehrere Schwingungsperioden der C=C-Streckschwingung im 2^1A_g -Zustand verweilen. Da es experimentelle Hinweise gibt, daß auch der 2^1A_g -Zustand eine sehr kurze Lebensdauer von nur 20fs hat [42], könnten diese Oszillationen nach Erweiterung unseres Modells um eine weitere konische Durchschneidung des 2^1A_g -Zustandes mit dem Grundzustand verschwinden.

Insgesamt liefern unsere Arbeiten am *trans*-Butadien einen tiefen Einblick in die Dynamik des Systems und ergänzen sich gut mit den aktuellsten spektroskopischen Ergebnissen; durch die Möglichkeit einer besseren Beschreibung des 2^1A_g -Zustandes sowie durch eventuelle Hinzunahme der *out-of-plane*-Moden hat unser Ansatz das Potential, zu einem vollständigen Verständnis des *trans*-Butadiens zu führen.

Ein weiterer Gegenstand unserer Untersuchungen war das Ethinkation; sein durch Photoionisation des Ethins zugänglicher elektronischer Grundzustand ist der zweifach entartete $X^2\Pi_u$ -Zustand. Etwa 5.6eV darüber liegt der $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand. Durch quantenchemische Rechnungen wurden zunächst der $X^2\Pi_u$ - sowie der $1^2\Sigma_g^+$ -Zustand charakterisiert und mit den damit gewonnenen Kopplungsparametern ein Modellhamiltonoperator entworfen, der bis auf eine nichtwechselwirkende Mode alle Freiheitsgrade umfasst und sowohl die Kopplung des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes mit dem $X^2\Pi_u$ -Zustand als auch die Renner-Teller-Kopplung der Komponenten des $X^2\Pi_u$ -Zustandes untereinander beinhaltet.

Aus Wellenpaketpropagationen in beiden Zuständen errechneten wir Photoelektronenspektren, die die Interpretation der experimentellen Ergebnisse [48] ermöglichten: so konnten wir im $X^2\Pi_u$ -Zustand eine auch experimentell zugeordnete intensive Progression in der C-C-Streckschwingung beobachten; die Identifikation der vergleichsweise sehr schwach auftretenden Renner-Teller-Linien konnte durch unsere Ergebnisse berichtigt werden.

Die experimentelle Bande des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes zeigt einen breiten Untergrund, aus dem progressionsartige Strukturen hervortreten; das von uns berechnete Spektrum zeigt diese Strukturen, die wir im wesentlichen als Progression in der C-H-Streckschwingung identifizieren konnten, nicht jedoch den Untergrund. Das Profil des ersten Peaks der Progression, welcher in sich schon eine deutliche Linienverbreiterung aufweist, kann gut wiedergegeben werden.

Als Ursache für die Linienverbreiterung konnten wir ein sehr schnelles Abfallen der Autokorrelationsfunktion feststellen, bedingt durch den sehr flachen Verlauf der *trans*-Biegeschwingung und unterstützt durch die beiden Streckschwingungen. Die Population des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes bleibt für ca. 20fs vollständig erhalten, bis das Wellenpaket in der *trans*-Biegeschwingung eine mit der *cis*-Biegeschwingung gebildete konische Durchschneidung erreicht, wonach es zu einem großen Teil in den Grundzustand übergeht. Dieser Vorgang ist nach etwa 40fs abgeschlossen, weswegen wir diese Zeit als Lebensdauer des $1^2\Sigma_g^+$ -Zustandes ansehen; das Wellenpaket kreuzt hier nur einmal die Durchschneidungsregion.

Für den von uns nicht zu reproduzierenden breiten Untergrund kann unser Modell nur indirekt eine Erklärung liefern: da wir innerhalb der betrachteten Zustände alle Tuning- und Couplingmoden berücksichtigen, kommt nur die Wechselwirkung mit einem weiteren elektronischen Zustand in Frage. Möglich wäre hier die Wechselwirkung mit einem energetisch sehr naheliegenden $1^2\Pi_g$ -Zustand, der über die *trans*-Biegeschwingung koppeln könnte, was zu einer so starken Verbreiterung der Linien um die vertikale Anregungsenergie herum führen würde, daß der Eindruck des besagten Untergrundes entsteht.

Vergleicht man die Rechnungen am *trans*-Butadien mit denen am Ethinkation, so findet man, daß in beiden Fällen eine konische Durchschneidung vorliegt, welche auch einen starken Einfluß auf die Eigenschaften der Systeme hat. Beim Ethinkation ist sie jedoch ungleich wirksamer als beim *trans*-Butadien, was an den stark unterschiedlichen Frequenzen der relevanten Tuning- und Couplingmode im letzteren Fall liegen könnte.

Bei beiden Systemen konnten wir zur Interpretation der Spektren beitragen und die von der durch die konische Durchschneidung bedingten kurzen Lebenszeit verursachten Effekte von anderen, davon unabhängigen trennen. Unsere Ergebnisse bestätigen somit die große Bedeutung von konischen Durchschneidungen für die Dynamik angeregter Zustände, widerlegen aber die gängige Praxis, sie bzw. eine kurze Lebensdauer der betreffenden Zustände als alleinige Ursache für stark verbreiterte Spektren anzusehen.

Teil VI

Anhang

VI.1 Matrixelemente

VI.1.1 Matrixelemente des harmonischen Oszillators

Die Hamiltonoperatormatrix des harmonischen Oszillators in der Basis seiner Eigenfunktionen ist natürlich diagonal; die Eigenwerte erhält man, indem man $\mathcal{H}_{\text{harm}}$ zunächst durch die Operatoren nach (2.71) ersetzt und darauf diese nach (2.70) wirken läßt:

$$\begin{aligned}
& \prod_j \langle \nu_j | \mathcal{H}_{\text{harm}}(Q_i) \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&= \prod_j \langle \nu_j | \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + Q_i^2 \right) \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&= \prod_j \langle \nu_j | \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(-\frac{1}{2} (\mathcal{A}_i^\dagger - \mathcal{A}_i)^2 + \frac{1}{2} (\mathcal{A}_i^\dagger + \mathcal{A}_i)^2 \right) \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&= \prod_j \langle \nu_j | \frac{\hbar\omega_i}{2} (\mathcal{A}_i^\dagger \mathcal{A}_i + \mathcal{A}_i \mathcal{A}_i^\dagger) \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&= \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(\langle \nu_i | \mathcal{A}_i^\dagger \mathcal{A}_i | \nu'_i \rangle + \langle \nu_i | \mathcal{A}_i \mathcal{A}_i^\dagger | \nu'_i \rangle \right) \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \\
&= \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(\sqrt{\nu'_i} \langle \nu_i | \mathcal{A}_i^\dagger | \nu'_i - 1 \rangle + \sqrt{\nu'_i + 1} \langle \nu_i | \mathcal{A}_i | \nu'_i + 1 \rangle \right) \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \\
&= \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(\sqrt{(\nu'_i)(\nu'_i)} \langle \nu_i | \nu'_i \rangle + \sqrt{(\nu'_i + 1)(\nu'_i + 1)} \langle \nu_i | \nu'_i \rangle \right) \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \\
&= \frac{\hbar\omega_i}{2} (\nu'_i + \nu'_i + 1) \cdot \prod_j \delta_{\nu_j, \nu'_j} \\
&= \hbar\omega_i \left(\nu'_i + \frac{1}{2} \right) \cdot \prod_j \delta_{\nu_j, \nu'_j}. \tag{1}
\end{aligned}$$

Jede beteiligte Mode liefert diesen Beitrag zu den Diagonalelementen der Hamiltonmatrix.

VI.1.2 Matrixelemente in den eindimensionalen Moden

Die Matrixelemente der Intra- ($\kappa_i^{(n)} Q_i$) und die der Interstatekopplung ($\lambda_i^{(n, n')} Q_i$) in der reinen Schwingungsbasis sind formal gleich; in der Hamiltonmatrix tragen allerdings erstere nur zu den elektronisch diagonalen Blöcken bei, letztere nur zu den elektronisch nichtdiagonalen Blöcken.

$$\begin{aligned}
\prod_j \langle \nu_j | (\kappa_i^{(n)} Q_i) \prod_j | \nu'_j \rangle &= \prod_j \langle \nu_j | \left(\frac{\kappa_i^{(n)}}{\sqrt{2}} (\mathcal{A}_i^\dagger + \mathcal{A}_i) \right) \prod_j | \nu'_j \rangle \\
&= \frac{\kappa_i^{(n)}}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\nu'_i + 1} \cdot \delta_{\nu_i, \nu'_i + 1} + \sqrt{\nu'_i} \cdot \delta_{\nu_i, \nu'_i - 1} \right) \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \tag{2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\prod_j \langle \nu_j | (\lambda_i^{(n,n')} Q_i) \prod_j |\nu_j\rangle &= \prod_j \langle \nu_j | \left(\frac{\lambda_i^{(n,n')}}{\sqrt{2}} (\mathcal{A}_i^\dagger + \mathcal{A}_i) \right) \prod_j |\nu_j\rangle \\
&= \frac{\lambda_i^{(n,n')}}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\nu'_i + 1} \cdot \delta_{\nu_i, \nu'_i+1} + \sqrt{\nu'_i} \cdot \delta_{\nu_i, \nu'_i-1} \right) \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j}
\end{aligned} \tag{3}$$

VI.1.3 Matricelemente in den zweidimensionalen Moden

Die Berechnung sämtlicher Matricelemente in den zweidimensionalen Freiheitsgraden beruht auf denen von $\rho_i e^{\pm i\varphi_i}$ nach [59].

$$\begin{aligned}
\prod_j \langle \nu_j, l_j | (\lambda_i^{(n,n')} \rho_i e^{+i\varphi_i}) \prod_j |\nu'_j, l'_j\rangle \\
= \frac{\lambda_i^{(n,n')}}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)} \cdot \delta_{\nu_i, \nu'_i+1} + \sqrt{(\nu'_i - l'_i)} \cdot \delta_{\nu_i, \nu'_i-1} \right) \cdot \delta_{l_i, l'_i+1} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j}
\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
\prod_j \langle \nu_j, l_j | (\lambda_i^{(n,n')} \rho_i e^{-i\varphi_i}) \prod_j |\nu'_j, l'_j\rangle \\
= \frac{\lambda_i^{(n,n')}}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\nu'_i - l'_i + 2)} \cdot \delta_{\nu_i, \nu'_i+1} + \sqrt{(\nu'_i + l'_i)} \cdot \delta_{\nu_i, \nu'_i-1} \right) \cdot \delta_{l_i, l'_i-1} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j}
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
\prod_j \langle \nu_j, l_j | \left(\frac{\sigma_i^{(n,n')}}{2} \rho_i^2 e^{+2i\varphi_i} \right) \prod_j |\nu'_j, l'_j\rangle \\
= \frac{\sigma_i^{(n,n')}}{2} \langle \nu_i, l_i | \left(\rho_i e^{+i\varphi_i} \underbrace{\sum_{\nu, l} |\nu, l\rangle \langle \nu, l|}_{1} \rho_i e^{+i\varphi_i} \right) |\nu'_i, l'_i\rangle \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
= \frac{\sigma_i^{(n,n')}}{2\sqrt{2}} \sum_{\nu, l} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{+i\varphi_i} |\nu, l\rangle \left\{ \left(\sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)} \cdot \delta_{\nu, \nu'_i+1} \right. \right. \\
\left. \left. + \sqrt{(\nu'_i - l'_i)} \cdot \delta_{\nu, \nu'_i-1} \right) \cdot \delta_{l, l'_i+1} \right\} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
= \frac{\sigma_i^{(n,n')}}{2\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)} \sum_{\nu} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{+i\varphi_i} |\nu, l'_i + 1\rangle \cdot \delta_{\nu, \nu'_i+1} \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sqrt{(\nu'_i - l'_i)} \sum_{\nu}^{\infty} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{i\varphi_i} | \nu, l'_i + 1 \rangle \cdot \delta_{\nu, \nu'_i - 1} \Big\} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
= & \frac{\sigma_i^{(n, n')}}{2\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{+i\varphi_i} | \nu'_i + 1, l'_i + 1 \rangle \right. \\
& \left. + \sqrt{(\nu'_i - l'_i)} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{i\varphi_i} | \nu'_i - 1, l'_i + 1 \rangle \right\} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
= & \frac{\sigma_i^{(n, n')}}{4} \left\{ \sqrt{(\nu'_i - l'_i - 2)(\nu'_i + l'_i)} \delta_{\nu_i, \nu'_i - 2} + 2\sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)(\nu'_i - l'_i)} \delta_{\nu_i, \nu'_i} \right. \\
& \left. + \sqrt{(\nu'_i + l'_i + 4)(\nu'_i + l'_i + 2)} \delta_{\nu_i, \nu'_i + 2} \right\} \cdot \delta_{l_i, l'_i + 2} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \quad (6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \prod_j \langle \nu_j, l_j | \left(\gamma_i^{(n)} \rho_i^2 \right) \prod_j | \nu'_j, l'_j \rangle \\
= & \gamma_i^{(n)} \langle \nu_i, l_i | \left(\rho_i e^{+i\varphi_i} \underbrace{\sum_{\nu, l}^{\infty} | \nu, l \rangle \langle \nu, l | \rho_i e^{-i\varphi_i}}_1 \right) | \nu'_i, l'_i \rangle \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
= & \frac{\gamma_i^{(n)}}{\sqrt{2}} \sum_{\nu, l}^{\infty} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{+i\varphi_i} | \nu, l \rangle \left\{ \left(\sqrt{(\nu'_i - l'_i + 2)} \cdot \delta_{\nu, \nu'_i + 1} \right. \right. \\
& \left. \left. + \sqrt{(\nu'_i + l'_i)} \cdot \delta_{\nu, \nu'_i - 1} \right) \cdot \delta_{l_i, l'_i - 1} \right\} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
= & \frac{\gamma_i^{(n)}}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{(\nu'_i - l'_i + 2)} \sum_{\nu}^{\infty} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{+i\varphi_i} | \nu, l'_i - 1 \rangle \cdot \delta_{\nu, \nu'_i + 1} \right. \\
& \left. + \sqrt{(\nu'_i + l'_i)} \sum_{\nu}^{\infty} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{+i\varphi_i} | \nu, l'_i - 1 \rangle \cdot \delta_{\nu, \nu'_i - 1} \right\} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
= & \frac{\gamma_i^{(n)}}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{(\nu'_i - l'_i + 2)} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{+i\varphi_i} | \nu'_i + 1, l'_i - 1 \rangle \right. \\
& \left. + \sqrt{(\nu'_i + l'_i)} \langle \nu_i, l_i | \rho_i e^{+i\varphi_i} | \nu'_i - 1, l'_i - 1 \rangle \right\} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
= & \frac{\gamma_i^{(n)}}{2} \left\{ \sqrt{(\nu'_i - l'_i)(\nu'_i + l'_i)} \delta_{\nu_i, \nu'_i - 2} + 2(\nu'_i + 1) \delta_{\nu_i, \nu'_i} \right. \\
& \left. + \sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)(\nu'_i - l'_i + 2)} \delta_{\nu_i, \nu'_i + 2} \right\} \cdot \delta_{l_i, l'_i} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \quad (7)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \prod_j \langle \nu_j, l_j | \left(\delta_i^{(n)} \rho_i^4 \right) \prod_j | \nu'_j, l'_j \rangle \\
&= \delta_i^{(n)} \langle \nu_i, l_i | \underbrace{\left(\rho_i^2 \sum_{\nu, l}^{\infty} | \nu, l \rangle \langle \nu, l | \rho_i^2 \right)}_1 | \nu'_i, l'_i \rangle \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
&= \frac{\delta_i^{(n)}}{2} \sum_{\nu, l}^{\infty} \langle \nu_i, l_i | \rho_i^2 | \nu, l \rangle \left\{ \sqrt{(\nu'_i - l'_i)(\nu'_i + l'_i)} \delta_{\nu, \nu'_i - 2} + 2(\nu'_i + 1) \delta_{\nu, \nu'_i} \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)(\nu'_i - l'_i + 2)} \delta_{\nu, \nu'_i + 2} \right\} \cdot \delta_{l, l'_i} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
&= \frac{\delta_i^{(n)}}{2} \left\{ \sqrt{(\nu'_i - l'_i)(\nu'_i + l'_i)} \sum_{\nu}^{\infty} \langle \nu_i, l_i | \rho_i^2 | \nu, l'_i \rangle \cdot \delta_{\nu, \nu'_i - 2} \right. \\
&\quad \left. + 2(\nu'_i + 1) \sum_{\nu}^{\infty} \langle \nu_i, l_i | \rho_i^2 | \nu, l'_i \rangle \cdot \delta_{\nu, \nu'_i} \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)(\nu'_i - l'_i + 2)} \sum_{\nu}^{\infty} \langle \nu_i, l_i | \rho_i^2 | \nu, l'_i \rangle \cdot \delta_{\nu, \nu'_i + 2} \right\} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
&= \frac{\delta_i^{(n)}}{2} \left\{ \sqrt{(\nu'_i - l'_i)(\nu'_i + l'_i)} \langle \nu_i, l_i | \rho_i^2 | \nu'_i - 2, l'_i \rangle + 2(\nu'_i + 1) \langle \nu_i, l_i | \rho_i^2 | \nu'_i, l'_i \rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(\nu'_i + l'_i + 2)(\nu'_i - l'_i + 2)} \langle \nu_i, l_i | \rho_i^2 | \nu'_i + 2, l'_i \rangle \right\} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \\
&= \frac{\delta_i^{(n)}}{4} \left\{ \sqrt{(\nu'_i - l'_i - 2)(\nu'_i + l'_i - 2)(\nu'_i - l'_i)(\nu'_i + l'_i)} \cdot \delta_{\nu, \nu'_i - 4} \right. \\
&\quad + 4\nu'_i \sqrt{(\nu'_i - l'_i)(\nu'_i + l'_i)} \cdot \delta_{\nu, \nu'_i - 2} \\
&\quad + \left((\nu'_i - l'_i)(\nu'_i + l'_i) + 4(\nu'_i + 1)^2 + (\nu'_i - l'_i + 2)(\nu'_i + l'_i + 2) \right) \cdot \delta_{\nu, \nu'_i} \\
&\quad + (4\nu'_i + 8) \sqrt{(\nu'_i - l'_i + 2)(\nu'_i + l'_i + 2)} \cdot \delta_{\nu, \nu'_i + 2} \\
&\quad \left. + \sqrt{(\nu'_i - l'_i + 4)(\nu'_i + l'_i + 4)(\nu'_i - l'_i + 2)(\nu'_i + l'_i + 2)} \cdot \delta_{\nu, \nu'_i + 4} \right\} \\
&\quad \cdot \delta_{l, l'_i} \cdot \prod_{j \neq i} \delta_{\nu_j, \nu'_j} \delta_{l_j, l'_j} \tag{8}
\end{aligned}$$

VI.2 Ortsdarstellung des harmonischen Oszillators

Zur Darstellung der Ortsprojektionen von Wellenfunktionen, die als direktes Produkt von Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators gebildet wurden, benötigt man jene Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung. Sie bestehen aus einer Normierung, einer Exponentialfunktion und einem *Hermite–Polynom*. Die Hermite–Polynome werden rekursiv bestimmt.

$$\chi_i(Q) = (2^i \cdot i!)^{-\frac{1}{2}} \cdot \pi^{-\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{1}{2}Q^2} \cdot h_i(Q) \quad (9)$$

mit

$$h_0(Q) = 1$$

$$h_1(Q) = 2Q$$

⋮

$$h_i(Q) = 2Q h_{i-1}(Q) - 2(i-1)h_{i-2}(Q)$$

⋮

Die obigen Funktionen sind — passend zur Verwendung in dieser Arbeit — in dimensionslosen Koordinaten angegeben. Durch die Transformation $Q \rightarrow \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}X$ gehen sie in die eigentlichen Ortsfunktionen über:

$$\chi_i(X) = (2^i \cdot i!)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}X^2} \cdot h_i(X). \quad (10)$$

Die Funktionen sind orthonormiert, es gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dQ \chi_i(Q)\chi_j(Q) = \int_{-\infty}^{+\infty} dX \chi_i(X)\chi_j(X) = \delta_{ij}. \quad (11)$$

VI.3 Lanczos–Verfahren

Der auf Lanczos [67] zurückgehende Algorithmus hat sich zur Behandlung einer Vielzahl großer, symmetrischer Eigenwertprobleme als geeignet erwiesen [109]. Zur teilweisen Diagonalisierung der Hamiltonoperatormatrix \mathbf{H} folgen wir in dieser Arbeit der Formulierung nach [17].

Ausgehend von einem Startvektor \mathbf{C}_0 (worunter wir im folgenden den Koeffizientenvektor der Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ fs verstehen wollen) konstruiert man mit Hilfe der folgenden Beziehungen einen neuen Vektor \mathbf{C}_1 :

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_1 &= \mathbf{H}\mathbf{C}_0 - (\mathbf{C}_0^\perp \mathbf{H}\mathbf{C}_0)\mathbf{C}_0 \\ \mathbf{C}_1 &= \mathbf{D}_1 / \sqrt{\mathbf{D}_1^\perp \mathbf{D}_1}. \end{aligned} \quad (12)$$

Nun folgt die iterative Berechnung von weiteren Vektoren \mathbf{C}_i nach der folgenden Rekursion:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{i+1} &= \mathbf{H}\mathbf{C}_i - (\mathbf{C}_i^\perp \mathbf{H}\mathbf{C}_i)\mathbf{C}_i - \sqrt{\mathbf{D}_i^\perp \mathbf{D}_i}\mathbf{C}_{i-1} \\ \mathbf{C}_{i+1} &= \mathbf{D}_{i+1} / \sqrt{\mathbf{D}_{i+1}^\perp \mathbf{D}_{i+1}} \end{aligned} \quad (13)$$

Man erhält somit eine Folge von Vektoren $\mathbf{C}_0, \mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots$, die eine orthogonale Basis im sog. Krylow–Unterraum [109] von \mathbf{H} bilden. Erzeugt man damit die orthogonale Projektion von \mathbf{H} in diesen Raum, so erhält man eine Tridiagonalmatrix \mathbf{T} , deren Dimension von der Anzahl der berechneten Lanczos–Iterationen (13) abhängt. Die Elemente der Matrix sind:

$$\begin{aligned} (\mathbf{T})_{i,i} &= \mathbf{C}_i^\perp \mathbf{H}\mathbf{C}_i \\ (\mathbf{T})_{i,i+1} &= (\mathbf{T})_{i+1,i} \\ &= \sqrt{\mathbf{D}_{i+1}^\perp \mathbf{D}_{i+1}} \\ (\mathbf{T})_{i,j} &= 0 \quad \text{für } |i - j| > 1. \end{aligned} \quad (14)$$

Diese Tridiagonalmatrix läßt sich mit einer Reihe von Verfahren leicht diagonalisieren [64] und ergibt dabei Energieeigenwerte E_n und Eigenvektoren \mathbf{t}_n . Die zum Eigenwert E_n gehörige spektrale Intensität erhält man, indem man den Eigenvektor \mathbf{t}_n wieder in den ursprünglichen Raum transformiert und mit dem Startvektor multipliziert, also

$$\begin{aligned} I_n &= \left| \mathbf{C}_0^\perp (\mathbf{C}_0, \mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots) \mathbf{t}_n \right|^2 \\ &= |(1, 0, 0, \dots) \mathbf{t}_n|^2 \\ &= |(\mathbf{t}_n)_0|^2, \end{aligned} \quad (15)$$

d.h. nur die erste Komponente des Eigenvektors \mathbf{t}_n bestimmt die Intensität der entsprechenden Linie.

Die so erhaltenen Ergebnisse stellen nur Näherungslösungen des ursprünglichen Eigenwertproblems dar. Es läßt sich zeigen, daß man prinzipiell die exakten Lösungen erhalten kann, wenn die Zahl der Lanczos-Iterationen gleich der ursprünglichen Dimension des Problems ist, praktisch aber scheitert dies an der numerischen Genauigkeit der Rechenschritte.

In vielen Anwendungen hat sich jedoch gezeigt, daß man auch für wesentlich weniger Lanczos-Iterationen schon verwendbare Ergebnisse erhalten kann, wobei man bei steigender Zahl von Iterationen beobachtet, wie die zunächst äquidistanten Eigenwerte vom niederenergetischen Ende des Spektrums an zu konvergieren beginnen. Berechnet man zu viele Iterationen, kommt man in den Bereich numerischer Instabilität, was sich im Auftreten von fiktiven Eigenwerten mit verschwindender spektraler Intensität und der Entartung von tatsächlich nicht entarteten Eigenwerten zeigt. Diesem Problem jedoch kann man begegnen, indem man die Intensitäten entarteter Eigenwerte summiert und Eigenwerte unter einer Mindestintensität nicht berücksichtigt.

Literaturverzeichnis

- [1] A. H. Zewail. *Femtochemistry – Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Scientific, 1994.
- [2] J. Manz and L. Wöste, editors. *Femtosecond Chemistry*. VCH, 1994.
- [3] P. F. Barbara, W. H. Knox, G. A. Mourou, and A. H. Zewail, editors. *Ultrafast Phenomena IX*. Springer, 1994.
- [4] M. Dantus, M. J. Rosker, and A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, 89:6128, 1988.
- [5] T. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, 88:6672, 1988.
- [6] L. R. Khundkar and A. H. Zewail. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 41:15, 1990.
- [7] M. H. Vos, J.-C. Lambry, S. J. Robles, D. C. Youvan, J. Breton, and J.-L. Martin. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 88:8885, 1991.
- [8] L. A. Peteanu, R. W. Schoenlein, R. A. Mathies, and C. V. Shank. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 90:11762, 1993.
- [9] H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum. Multimode molecular dynamics beyond the born–oppenheimer approximation. *Adv. Chem. Phys.*, 57:59, 1984.
- [10] M. A. Robb, F. Bernardi, and M. Olivucci. *Pure Appl. Chem.*, 67:783, 1995.
- [11] M. Klessinger. *Angew. Chem.*, 107:597, 1995.
- [12] L. Seidner. *Chem. Phys.*, 27:27, 1994.
- [13] L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke. *J. Chem. Phys.*, 103:3998, 1995.
- [14] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, 1993.
- [15] R. Schneider and W. Domcke. *Chem. Phys. Lett.*, 150:235, 1988.

- [16] W. Domcke and G. Stock. Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time. *Adv. Chem. Phys.*, 100:1, 1997.
- [17] H. Köppel and W. Domcke. Vibronic dynamics of polyatomic molecules. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Wiley, 1998.
- [18] M. Born and R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84:427, 1927.
- [19] M. Born. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, 1951.
- [20] H. A. Jahn and E. Teller. *Proc. Roy. Soc.*, A161, 1937.
- [21] H. A. Jahn. *Proc. Roy. Soc.*, A164, 1938.
- [22] E. Teller. *J. Phys. Chem.*, 41:109, 1937.
- [23] B. DiBartolo, editor. *Radiationless Processes*. Plenum Press, 1980.
- [24] G. Herzberg. *Molecular Spectroscopy and Molecular Structure*. Van Nostrand, 1966.
- [25] L. D. Landau. *Physik. Z. Sowjetunion*, 2, 1932.
- [26] C. Zener. *Proc. Roy. Soc.*, A137, 1932.
- [27] W. Lichten. *Phys. Rev.*, 164, 1967.
- [28] H. C. Longuet-Higgins. *Advan. Spectrosc.*, 2, 1961.
- [29] T. F. O'Malley. *Phys. Rev.*, 162:98, 1967.
- [30] F. T. Smith. *Phys. Rev.*, 179, 1969.
- [31] W. Domcke, H. Köppel, and L. S. Cederbaum. *Mol. Phys.*, 43:851, 1981.
- [32] H. Köppel, L. S. Cederbaum, and W. Domcke. *J. Chem. Phys.*, 77:2014, 1982.
- [33] G. Orlandi, F. Zerbetto, and M. Z. Zgierski. *Chem. Rev.*, 91, 1991.
- [34] R. McDiarmid. *Adv. Chem. Phys.*, 110:177, 1999.
- [35] B. R. Hudson and B. E. Kohler. *J. Chem. Phys.*, 59, 1973.
- [36] A. C. Lasaga, R. J. Aerni, and M. Karplus. *J. Chem. Phys.*, 73:5230, 1980.
- [37] M. Aoyagi, Y. Osamura, and S. Iwata. *J. Chem. Phys.*, 83:1140, 1985.

- [38] L. Serrano-Andrés, M. Merchan, and R. Lindh. *J. Chem. Phys.*, 98:3151, 1993.
- [39] K. Nakayama, H. Nakano, and K. Hirao. *Int. J. Quant. Chem.*, 66, 1998.
- [40] R. J. Cave and E. R. Davidson. *J. Phys. Chem.*, 92, 1988.
- [41] C. Woywod, W. C. Livingood, and J. H. Frederick. *J. Chem. Phys.*, 112:613, 2000.
- [42] W. Fuß. Persönliche Mitteilung, 2000.
- [43] V. Blanchet, M. Z. Zgierski, T. Seideman, and A. Stolow. *Nature*, 401:52, 1999.
- [44] J. P. Maier. *Angew. Chem.*, 93:649, 1981.
- [45] T. A. Miller and V. E. Bondybey, editors. *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry*. North-Holland, 1983.
- [46] J. P. Maier. *Acc. Chem. Res.*, 15:18, 1982.
- [47] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, and C. R. Brundle. *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley-Interscience, 1970.
- [48] J. E. Reutt, L. S. Wang, J. E. Pollard, D. J. Trevor, Y. T. Lee, and D. A. Shirley. *J. Chem. Phys.*, 84:3022, 1986.
- [49] J. P. Maier. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 83:49, 1987.
- [50] R. Weinkauf and U. Boesl. *J. Chem. Phys.*, 98:4459, 1993.
- [51] R. Weinkauf and U. Boesl. *J. Chem. Phys.*, 101:8482, 1994.
- [52] Ch. Cha, R. Weinkauf, and U. Boesl. *J. Chem. Phys.*, 103:5224, 1995.
- [53] G. Chambaud, R. Van den Boom, and P. Rosmus. *Chem. Phys. Lett.*, 247, 1995.
- [54] H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, and W. von Niessen. *Chem. Phys.*, 37, 1979.
- [55] M. Baer. *Chem. Phys. Lett.*, 35:112, 1975.
- [56] C. A. Mead and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.*, 77:6090, 1982.
- [57] I. Özkan and L. Goodman. *Chem. Rev.*, 79:275, 1979.
- [58] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, 1955.

- [59] W. Domcke. Theorie der Molekülschwingungen und der vibronischen Wechselwirkung. Vorlesung HHU Düsseldorf, 1999.
- [60] R. Renner. *Z. Physik*, 92:172, 1934.
- [61] Ch. Jungen and A. J. Merer. In K. N. Rao, editor, *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, volume 2. Academic Press, 1976.
- [62] M. Perić and J. Radić-Perić. *Chem. Phys. Lett.*, 67, 1979.
- [63] C. Cohen-Tannoudji et al. *Quantum Mechanics*. Wiley–Interscience, 1977.
- [64] W. H. Press et al. *Numerical recipes in C*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1992.
- [65] Eric J. Heller. The semiclassical way to molecular spectroscopy. *Acc. Chem. Res.*, 14:368, 1981.
- [66] P. W. Atkins, editor. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1983.
- [67] C. Lanczos. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, page 255, 1950.
- [68] E. J. Heller. *J. Chem. Phys.*, 68:2066, 1978.
- [69] E. J. Heller. *J. Chem. Phys.*, 62:1544, 1975.
- [70] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Clarendon, Oxford, 1983.
- [71] S.-Y. Lee and E. J. Heller. *J. Chem. Phys.*, 71:4777, 1979.
- [72] R. C. Gillen. QDYN. Universität Düsseldorf, 1998.
- [73] J. J. Dongarra, J. Du Croz, I. S. Duff, and S. Hammarling. A set of level 3 basic linear algebra subprograms. *ACM Trans. Math. Soft.*, 16, 1990.
- [74] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 1999.
- [75] R. R. Chadwick, D. P. Gerrity, and D. S. Hudson. *Chem. Phys. Lett.*, page 24, 1985.
- [76] V. Vaida, R. E. Turner, J. L. Casey, and S. D. Colson. *Chem. Phys. Lett.*, 54:25, 1978.
- [77] L. R. Rothberg, D. P. Gerrity, and V. Vaida. *J. Chem. Phys.*, 73:5508, 1980.

- [78] J. P. Doering and R. McDiarmid. *J. Chem. Phys.*, 73:3617, 1980.
- [79] J. P. Doering and R. McDiarmid. *J. Chem. Phys.*, 75:2477, 1981.
- [80] R. McDiarmid and J. P. Doering. *Chem. Phys. Lett.*, 88:602, 1982.
- [81] D. G. Leopold, R. D. Pendley, J. L. Roebber, R. J. Hemley, and V. Vaida. *J. Chem. Phys.*, 81:4218, 1984.
- [82] R. M. Gavin Jr., S. Risenberg, and S. A. Rice. *J. Chem. Phys.*, 58, 1973.
- [83] F. Zerbetto and M. Z. Zgierski. *J. Chem. Phys.*, 93:1235, 1990.
- [84] M. Olivucci, I. N. Ragazos, F. Bernardi, and M. A. Robb. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1993.
- [85] M. Ito and I. Ohmine. *J. Chem. Phys.*, 106:3159, 1997.
- [86] U. Dinur, R. J. Hemley, and M. Karplus. *J. Phys. Chem.*, 87, 1983.
- [87] M. J. Frisch et al. GAUSSIAN94 Revision A.1. Gaussian Inc., Pittsburgh, 1994.
- [88] T. H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [89] K. Andersson et al. MOLCAS Version 3. University of Lund, Sweden, 1995.
- [90] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos. *Theor. Chim. Acta*, 77:291, 1990.
- [91] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P. Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, and M. Merchán. Multiconfigurational perturbation theory: Applications in electronic spectroscopy. *Adv. Chem. Phys.*, 93:219, 1996.
- [92] R. R. Chadwick, M. Z. Zgierski, and D. S. Hudson. *J. Chem. Phys.*, 95:7204, 1991.
- [93] W. P. Kraemer and W. Koch. *Chem. Phys. Lett.*, 212:631, 1993.
- [94] S. T. Pratt, P. M. Dehmer, and J. L. Dehmer. *J. Chem. Phys.*, 99:6233, 1993.
- [95] M. Perić, H. Thümmel, C. M. Marian, and S. D. Peyerimhoff. *J. Chem. Phys.*, 102:7142, 1995.
- [96] M. Perić, B. Ostojić, and B. Engels. *J. Chem. Phys.*, 105:8569, 1996.
- [97] M. Perić and J. Radić-Perić. *Chem. Phys. Lett.*, 290:443, 1998.
- [98] M. Perić, B. Ostojić, and J. Radić-Perić. *J. Chem. Phys.*, 110:4783, 1999.

- [99] P. Rosmus, P. Botschwina, and J. P. Maier. *Chem. Phys. Lett.*, 84, 1981.
- [100] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, and W. von Niessen. *Adv. Chem. Phys.*, 65, 1986.
- [101] J. M. L. Martin, T. J. Lee, and P. R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, 108:676, 1998.
- [102] H.-D. Meyer and H. Köppel. *J. Chem. Phys.*, 81:2605, 1984.
- [103] H.-D. Meyer. *Chem. Phys.*, 82:199, 1983.
- [104] G. Stock. *J. Chem. Phys.*, 103:10015, 1995.
- [105] A. Kühnl and W. Domcke. *Chem. Phys.*, 259:227, 2000.
- [106] A. B. Trofimov, H. Köppel, and J. Schirmer. *J. Chem. Phys.*, 109:1025, 1998.
- [107] S. Mahapatra, L. S. Cederbaum, and H. Köppel. *J. Chem. Phys.*, 111:10452, 1999.
- [108] R. P. Krawczyk, K. Malsch, G. Hohlneicher, R. C. Gillen, and W. Domcke. $1^1B_u-2^1A_g$ conical intersection in *trans*-butadiene: ultrafast dynamics and optical spectra. *Chem. Phys. Lett.*, 320, 2000.
- [109] J. K. Cullum and R. A. Willoughby. *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Problems*. Birkhäuser, 1985.

