

**Quantenmechanische Modellierung der
Dynamik und Femtosekunden-Spektroskopie von
Photoisomerisierungen in kondensierter Phase**

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von
Birgit Strodel
aus Osterburg

Frankfurt am Main
2005
(DF1)

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

| | |
|------------------------|---------------------------|
| Dekan: | Prof. Dr. Harald Schwalbe |
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. Gerhard Stock |
| 2. Gutachter: | Dr. Andreas Dreuw |
| Datum der Disputation: | 13. April 2005 |

Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

1. *Quasiclassical and semiclassical wave-packet dynamics in periodic potentials*
B. Balzer, S. Dilthey, G. Stock, and M. Thoss
Journal of Chemical Physics 119 (2003), 5795-5804
2. *Quasiperiodic orbit analysis of nonadiabatic cis-trans photoisomerization dynamics*
B. Balzer, S. Dilthey, S. Hahn, M. Thoss, and G. Stock
Journal of Chemical Physics 119 (2003), 4204-4215
3. *Mechanism of a photochemical funnel: a dissipative wave-packet dynamics study*
B. Balzer, S. Hahn, and G. Stock
Chemical Physics Letters 379 (2003), 351-358
4. *Modeling of decoherence and dissipation in nonadiabatic photoreactions by an effective-scaling nonsecular Redfield algorithm*
B. Balzer and G. Stock
Chemical Physics 310 (2005), 33-41
5. *Transient Spectral Features of a cis-trans Photoreaction in the Condensed Phase: A Model Study*
B. Balzer and G. Stock
Journal of Physical Chemistry A 108 (2004), 6464-6473

*Zu wissen und dennoch nicht zu wissen
ist das allergrößte Rätsel.*

Philip Guston

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Einleitung | 1 |
| 1 Modelle und Observablen | 7 |
| 1.1 Der System-Hamiltonian | 7 |
| 1.1.1 Das eindimensionale Isomerisierungsmodell | 8 |
| 1.1.2 Mehrdimensionale Modelle | 10 |
| 1.2 Dynamik und Observablen des Systems | 11 |
| 2 Analyse der ungedämpften Wellenpaketdynamik | 15 |
| 2.1 Theoretische Grundlagen der Wellenpaketdynamik | 16 |
| 2.1.1 Quantenmechanische Beschreibung | 16 |
| 2.1.2 Quasiklassische Beschreibung | 17 |
| 2.1.3 Semiklassische Beschreibung | 19 |
| 2.2 Ergebnisse | 21 |
| 2.2.1 Wellenpaketdynamik im gehinderten Rotor | 21 |
| 2.2.2 Wellenpaketdynamik einer nichtadiabatischen <i>cis-trans</i> - Photoisomerisierung | 22 |
| 3 Redfield-Theorie | 25 |
| 3.1 Reduzierter Dichtematrix-Formalismus | 26 |
| 3.2 Redfield-Gleichung | 27 |
| 3.3 Redfield-Relaxationstensor für ein harmonisches Bad | 30 |
| 3.4 Gültigkeit der Redfield-Theorie | 32 |
| 3.5 Säkularnäherung und nichtsäkularer Algorithmus | 34 |
| 3.6 Numerische Modellstudien | 36 |
| 3.6.1 System-Bad-Kopplung für Isomerisierungsreaktionen | 36 |
| 3.6.2 Mechanismus eines photochemischen Trichters | 37 |
| 3.6.3 Dekohärenz und Dissipation bei nichtadiabatischen Photoisomeri- sierungen | 38 |
| 4 Pump-Probe-Spektroskopie | 41 |
| 4.1 Das Pump-Probe-Experiment | 42 |
| 4.2 Störungstheoretische Behandlung der Polarisation | 46 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3 | Doorway-Window-Darstellung des Pump-Probe-Experiments | 50 |
| 4.4 | Nichtstörungstheoretische Berechnung des Pump-Probe-Signals | 53 |
| 4.5 | Numerische Modellstudie: Pump-Probe-Signale einer <i>cis-trans</i> -Photoisomerisierung in kondensierter Phase | 55 |
| 5 | Femtosekunden-Infrarot-Spektroskopie | 57 |
| 5.1 | Dissipative Quantendynamik des Morse-Oszillators | 58 |
| 5.2 | Femtosekunden-IR-Spektroskopie im Doorway-Window-Formalismus | 61 |
| 5.3 | Erste Ergebnisse für den Morse-Oszillator | 62 |
| | Zusammenfassung | 67 |
| A | Darstellung verschiedener Operatoren in der Basis des freien Rotors | 71 |
| A.1 | Hamilton-Operator der Torsionsdynamik | 71 |
| A.2 | <i>cis-trans</i> -Projektion | 72 |
| A.3 | Anfangszustand mit initialem Impuls | 72 |
| B | Numerische Aspekte bei der Lösung der Redfield-Gleichung | 75 |
| C | Matrizelemente für den Morse-Oszillator | 77 |
| C.1 | Matrizelemente $\langle v H_1 v'\rangle$ | 77 |
| C.2 | Matrizelemente $\langle v r - r_e v'\rangle$ | 79 |
| | Literaturverzeichnis | 81 |
| | Originalveröffentlichungen | 87 |

Einleitung

Seit der Entdeckung der Chemie als Wissenschaft treibt die Forscher die Frage um, warum eine Reaktion genau so verläuft, wie sie verläuft. Um dieses Warum ergründen zu können, muß der Verlauf der jeweils interessierenden chemischen Reaktion geklärt werden. Im Laufe der Jahrhunderte und Jahrzehnte haben sich die hierfür zur Verfügung stehenden Mittel grundlegend gewandelt. Heute stellt die Kurzzeitspektroskopie ein potentes Instrument zur Beobachtung von Reaktionsabläufen dar. Hierbei ist eine sehr hohe Zeitauflösung notwendig, da eine Vielzahl an Reaktionen auf einer ultraschnellen Zeitskala abläuft. Dank des rasanten technischen Fortschritts in den letzten Jahrzehnten haben sich die dabei zugänglichen Zeitskalen um Größenordnungen verkleinert: Wurden in den Anfängen noch Experimente mit Blitzlampen durchgeführt [1] und dafür 1967 der Nobelpreis in Chemie an Eigen, Norrish und Porter für Arbeiten zu “extrem schnellen chemischen Reaktionen” im Mikrosekunden-Bereich vergeben [2], so erhielt nur drei Jahrzehnte später im Jahre 1999 A. Zewail den Chemie-Nobelpreis für die Begründung der Femtochemie [3].

In diesem neuen Forschungszweig der Chemie wird mit ultrakurzen Laserpulsen, die nicht länger als einige Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) dauern, die Bewegung der Atomkerne während einer chemischen Reaktion wie mit einer Kamera in Echtzeit verfolgt [4]. Eine dabei weitverbreitete Experimentführung ist die Pump-Probe-Spektroskopie, bei der die Reaktion durch den Pumpuls ausgelöst wird und die anschließende Dynamik durch einen verzögerten Probepuls abgefragt wird. Einer der Pioniere auf dem Gebiet der Femtosekundenspektroskopie ist A. Zewail, der diese Technik frühzeitig zur Aufklärung von Photoreaktionen nutzte, wie die Untersuchungen zur Photodissoziation von NaI und ICN in der Gasphase zeigen [5, 6].

Seither hat die Ultrakurzzeitspektroskopie vielfältigsten Einsatz gefunden, wobei die gesamte Bandbreite an Molekülgröße, Reaktionsart und Umgebung – in Gasphase, Lösung oder auch in biologischer Umgebung – abgedeckt wird. So konnte sie z.B. einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des Primärschritts des für die gesamte Fauna so wichtigen Sehvorgangs leisten [7, 8]. Dieser ist die 11-*cis* → all-*trans*-Isomerisierung des Chromophors Retinal, das sich innerhalb des Membranproteins Rhodopsin befindet, und der in dem Experiment mittels eines 35 fs-Pumpulses ausgelöst und mit 10 fs-Probepulsen abgefragt wurde. Mit dieser hohen Zeitauflösung konnte herausgefunden werden, daß die Bildung des Photoprodukts bereits in $\approx 200 \text{ fs}$ beendet ist. Ein anderes weitläufiges Einsatzgebiet der Femtosekunden-Spektroskopie sind Elektronentransfer-Reaktionen z.B. auf Oberflächen, in anorganischen Komplexverbindungen oder in biologischen Systemen, wie die Arbeiten

in [9] zeigen. Die hohe Zeitauflösung der heutigen Experimente erlaubte sogar die Beobachtung eines 6-fs-Elektrontransfers für das Farbstoff-Halbleiter-System Alizarin/TiO₂ [10]. Die Anwendung von Femtosekunden-Lasern ist allerdings nicht auf die Molekülspektroskopie begrenzt, sondern hat auch Eingang gefunden in viele andere Gebiete wie z.B. die Atomphysik, Halbleiterforschung, Biologie oder Medizin [11–13].

Als eine wesentliche technische Neuerung der letzten Jahre auf dem Gebiet der Femtosekunden-Spektroskopie seien die ultrakurzen Laserpulse mit Wellenlängen aus dem infraroten (IR) Spektrum erwähnt. Neben den rein optischen Pump-Probe-Experimenten – also Anregung und Abfragen mit Pulsen im ultravioletten oder sichtbaren Bereich – werden so Experimente möglich, bei denen nach optischer Anregung die Reaktionsdynamik mit IR-Probepulsen abgefragt wird, oder sogar beide Wellenlängen – die vom Pump- und vom Probepuls – im IR-Bereich liegen. So lassen sich mit der Femtosekunden-IR-Spektroskopie modenselektive Informationen über eine Reaktion gewinnen und die Umverteilung der Energie zwischen den Schwingungsfreiheitsgraden beobachten. Daß diese neue Experimentführung auch zur Aufklärung von Reaktionen beitragen kann, beweist eine entsprechende Untersuchung der all-*trans* → 13-*cis*-Photoisomerisierung von Retinal in Bakteriorhodopsin [14]. Dabei wurde herausgefunden, daß alle abgefragten Photoproduktmoden innerhalb von 0.5 Pikosekunden erscheinen, so daß auf eine ebenso schnelle Isomerisierungsreaktion rückgeschlossen werden kann. Trotz vorheriger, umfangreicher optischer Pump-Probe-Experimente war dieser Sachverhalt noch nicht endgültig und zweifelsfrei geklärt [15]. Weitere Beispiele für die Anwendung der Femtosekunden-IR-Spektroskopie sind in den Veröffentlichungen [16–19] zu finden.

Mit dem Aufkommen der zeitaufgelösten Spektroskopie bestand auf theoretischer Seite ebenso Handlungsbedarf, um die Vielzahl an gemessenen und in vielen Aspekten noch unverstandenen Signale mikroskopisch zu beschreiben und zu erklären. In diesem Kontext befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der theoretischen Modellierung von ultraschnellen nichtadiabatischen Photoreaktionen – in diesem Fall speziell von *cis-trans*-Photoisomerisierungen in kondensierter Phase. Weiterhin wird eine theoretische Beschreibung von Pump-Probe-Spektren entwickelt, mit der die frequenz- und zeitaufgelösten Spektren von Isomerisierungsreaktionen simuliert und eingehend interpretiert werden.

Grundlage der theoretischen Modellierung sind die elektronischen Potentialflächen, die im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung durch quantenchemische Rechnungen erhalten werden und im allgemeinen – je nach Größe des untersuchten Moleküls – hochdimensional sind. Von Vorteil für die theoretische Beschreibung der Femtosekunden-Spektroskopie ist, daß selbst für komplexe Systeme auf der ultrakurzen Zeitskala nur einige wenige Freiheitsgrade für die zu untersuchende Reaktion eine Rolle spielen. Daher ist es ausreichend, einen kleinen Unterraum der hochdimensionalen Potentiallandschaft zu betrachten. Die Dynamik einer chemischen Reaktion wird dann durch ein Wellenpaket beschrieben, das sich auf diesen Potentialflächen bewegt. Dazu berechnet man gemäß der Schrödinger-Gleichung die zeitliche Entwicklung des durch den Pumpimpuls präparierten nichtstationären Zustands. Experimentell kann die Bewegung dieses Wellenpakets durch die Pump-Probe-Spektroskopie verfolgt werden.

Bei den theoretischen Untersuchungen stellte sich allerdings heraus, daß ultraschnelle Photoprozesse häufig nicht durch separierte Born-Oppenheimer-Potentialflächen erklärt werden können [20]. Theoretische Arbeiten der beiden letzten Jahrzehnte [20–23] haben gezeigt, daß bei manchen Kernkonfigurationen die Kern- und Elektronenbewegung nicht als entkoppelt betrachtet werden darf und daher nichtadiabatische Kopplungen zwischen den Potentialflächen als Korrekturen zur Born-Oppenheimer-Näherung notwendig sind. Diese nichtadiabatischen Kopplungen werden auch als vibronische Kopplungen bezeichnet, die durchaus sehr groß werden können und sich in der Potentiallandschaft als vermiedene Kreuzung oder konische Durchschneidung zeigen [24]. Konische Durchschneidungen bezeichnen Entartungspunkte adiabatischer elektronischer Zustände, an denen die Potentialflächen derart verformt sind, daß sie als “photochemischer Trichter” interne Konversion, also strahlungslose Relaxation in den elektronischen Grundzustand erzwingen.

Auch wenn an der eigentlichen Photoreaktion nur einige wenige molekulare Schwingungsmoden beteiligt sind, so ist eine auf diese Moden reduzierte theoretische Beschreibung letztendlich unzureichend. Denn bereits während der Photoreaktion beginnt sich die Energie von den ursprünglich angeregten Moden auf das gesamte Molekül zu verteilen, um anschließend während mehrerer Pikosekunden an die Umgebung abgegeben zu werden. Dieser energetische Umverteilungsprozeß muß in der theoretischen Beschreibung der Photoreaktion Eingang finden, um zu einem stabilen Photoprodukt gelangen zu können. Es müssen folglich weitere Moden zusätzlich zu den eigentlichen Reaktionsmoden ins theoretische Modell integriert werden.

Ein grundlegender Ansatz hierfür ist die Aufteilung des Problems in System und Bad: Im System sind die unmittelbar an der Reaktion beteiligten Schwingungsmoden und elektronischen Zustände integriert, während alle anderen Moden – weitere Schwingungsfreiheitsgrade des reaktiven Moleküls als auch Moden der Umgebung – das Bad konstituieren [25]. Die Dynamik des Systems wird dann (möglichst) exakt behandelt, während für die Badmoden eine Reihe wohldefinierter Näherungen angenommen wird [25–27]. Behandelt man die Wechselwirkung zwischen System und Bad störungstheoretisch bis zur zweiten Ordnung und integriert die Badfreiheitsgrade im Rahmen der Markov-Näherung aus, so gelangt man in der Eigenzustandsdarstellung des Systems zur sogenannten Redfield-Gleichung. Diese beschreibt die Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix des Systems, wobei der dissipative Effekt der Badfreiheitsgrade durch zweizeitige Korrelationsfunktionen modelliert wird.

Ursprünglich wurde die Redfield-Theorie im Rahmen der Kernspin-Resonanz-Spektroskopie zur Beschreibung von Spin-Relaxationsprozessen entwickelt [28]. Doch vier Dekaden später wird sie auch zur Modellierung von verschiedensten Reaktionen eingesetzt. Zu nennen sind hier diverse photoinduzierte Transferreaktionen, wie z.B. von Elektronen in polarer Lösung [29], von Exzitonen in photosynthetischen Lichtsammelkomplexen [30], oder von Schwingungsenergie in Wasserstoffbrückenbindungen [31]. Ebenso existieren bereits Redfield-Rechnungen zu Modellen mit einer konischen Durchschneidung. Als Beispiele hierfür seien die Photodynamik in Pyrazin [32] und ein Modell einer *cis-trans*-Photoisomerisierung [33] angeführt.

Die numerische Implementierung der Redfield-Theorie erfordert die Diagonalisierung der Hamilton-Matrix des Systems, was einer der limitierenden Faktoren bezüglich der Größe der zu untersuchenden Systeme ist. Die andere Begrenzung ist durch das N^3 -Skalierungsverhalten während der eigentlichen Propagation der reduzierten Dichtematrix des Systems gemäß der Redfield-Gleichung gegeben, wobei N den Rang der Dichtematrix bezeichnet. Dieses Skalierungsverhalten ist für größere Systeme zeitlich zu aufwendig, so daß weitere Näherungen zur Redfield-Theorie erforderlich sind. Die Säkularnäherung, bei der sämtliche nichtsäkularen Terme vernachlässigt werden, stellt hierbei eine weitverbreitete Näherung dar. Es resultiert das sogenannte Bloch-Modell [25,34], welches wie N^2 skaliert und damit numerisch sehr attraktiv ist. Doch nicht für alle Systeme ist die Säkularnäherung gerechtfertigt, so daß ein Kompromiß zwischen numerischem Aufwand und korrekter Beschreibung der Dynamik gefunden werden muß. Eine Möglichkeit ist, nur die wichtigsten nichtsäkularen Terme bei der Propagation der Dichtematrix zu berücksichtigen. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit verfolgt und führt zu dem sogenannten nichtsäkularen Algorithmus, der wie $f \cdot N^2$ mit $f \ll N$ skaliert.

Die theoretische Beschreibung der Reaktionsdynamik erlaubt zunächst einmal die Berechnung verschiedener molekularer Observablen wie z.B. Populationswahrscheinlichkeiten. Um allerdings den Vergleich mit dem Experiment antreten und zur Analyse von experimentellen Pump-Probe-Spektren beitragen zu können, müssen diese numerisch simuliert werden. Dabei ist es in der Molekülspektroskopie gerechtfertigt, die elektrischen Felder der Laserpulse als klassische Größen anzusetzen, die zudem von so geringer Intensität sind, daß die Wechselwirkung zwischen Feld und Materie im Rahmen der Störungstheorie behandelt werden kann. Zur störungstheoretischen Berechnung spektroskopischer Signale und insbesondere von Pump-Probe-Spektren existieren viele Arbeiten [23,35,36], wobei speziell das Buch von Mukamel [35] erwähnt sei, das einen sehr guten Überblick über bestehende theoretische Methoden und verschiedene Techniken der Femtosekunden-Spektroskopie gibt.

Der große Vorteil der störungstheoretischen Behandlung der Feld-Materie-Wechselwirkung liegt darin, daß die spektroskopischen Einzelbeiträge zum Gesamtsignal getrennt voneinander bestimmt werden können, was die Interpretation der Daten erleichtert. Allerdings kann dieser Vorteil in numerischen Studien nur selten genutzt werden, da die dabei auftretenden mehrzeitigen Antwortfunktionen im allgemeinen nicht analytisch lösbar sind und infolgedessen die numerische Lösung mühevoll und zeitintensiv ist. Aus diesem Grund wurde von Domcke und Mitarbeitern [23,37] ein nichtstörungstheoretisches Propagationsschema zur Berechnung von Pump-Probe-Spektren entwickelt, das wie beim störungstheoretischen Ansatz die Aufteilung des Gesamtsignals in seine Einzelbeiträge erlaubt. Die direkte Behandlung der Feld-Materie-Wechselwirkung bedeutet für die Propagation der Wellenfunktion gemäß der Schrödinger-Gleichung nur einen geringen zeitlichen Mehraufwand, wogegen im Rahmen der Redfield-Theorie ein N^3 -Skalierungsverhalten dominiert, was den nichtstörungstheoretischen Ansatz hierfür numerisch unattraktiv werden läßt.

Um den numerischen Aufwand zu reduzieren, wird daher oft von zeitlich nichtüberlappenden Pump- und Probepulsen ausgegangen. Unter dieser Annahme wurden verschiedene

Methoden zur Berechnung von Pump-Probe-Spektren entwickelt [23, 38, 39], wobei der Fokus in dieser Arbeit auf dem in [35, 39] vorgestellten Doorway-Window-Formalismus liegt. Dieser Formalismus bietet sich für die Implementierung innerhalb der Redfield-Theorie an, da beide Methoden auf der Eigenzustandsdarstellung des Systems basieren. Wird während der Dauer der Laserpulse die System-Bad-Wechselwirkung vernachlässigt, so können unter der Annahme gaußförmiger Laserpulse die mehrzeitigen Antwortfunktionen analytisch ausgewertet werden und man gelangt zu dem Doorway- und dem Window-Operator, die die Wirkung von Pump- bzw. Probepuls repräsentieren. Durch die Integration des Doorway-Window-Formalismus in das Redfield-Propagationsschema wird dessen Skalierungsverhalten nicht geändert [40]. Weiterhin kann der Doorway-Window-Formalismus auch zur Beschreibung von Experimenten aus der Femtosekunden-IR-Spektroskopie herangezogen werden. Dabei müssen die IR-Laserpulse und die dadurch verursachten Schwingungsübergänge in den Doorway- und Window-Operatoren berücksichtigt werden.

Insgesamt ist die vorliegende Arbeit folgendermaßen aufgebaut: Im ersten Kapitel wird eine kurze Einführung in die Konzepte der theoretischen Beschreibung ultraschneller Photodynamik gegeben und die verwendeten Isomerisierungsmodelle vorgestellt. Weiterhin wird auf die Observablen eingegangen, die für die Charakterisierung von Isomerisierungsreaktionen von Bedeutung sind.

Daran schließt sich im zweiten Kapitel eine Analyse der ungedämpften Wellenpaketdynamik an. Neben dem quantenmechanischen Ansatz werden in diesem Kapitel auch eine semi- und eine quasiklassische Beschreibung der Photoisomerisierung herangezogen.¹ In den Veröffentlichungen [O1,O2] wird diskutiert, inwieweit diese beiden Ansätze in der Lage sind, die Isomerisierungsdynamik korrekt wiederzugeben, also auch Quanteneffekte wie Tunneln und Interferenz darzustellen. Ausgehend vom Ergebnis der quasiklassischen Methode wird dann das Konzept quasiperiodischer Orbits eingeführt, mit denen die Wellenpaketdynamik in typische Bewegungsmuster zerlegt werden kann und damit ein besseres Verständnis für die quantenmechanische Dynamik geschaffen wird [O2].

Das dritte Kapitel gibt zunächst eine allgemeine Einführung in die Redfield-Theorie, um diese dann gezielt zur Beschreibung von Photoisomerisierungen in dissipativer Umgebung anzuwenden. Hierbei war es notwendig, einen nichtsäkularen Algorithmus zu entwickeln, dessen Leistungsfähigkeit in [O4] für verschiedene Isomerisierungsmodelle demonstriert ist. Weiterhin wird in den Veröffentlichungen [O3,O4] das unterschiedliche Dekohärenz- und Dissipationsverhalten an einer konischen Durchschneidung versus einer vermiedenen Kreuzung näher beleuchtet.²

Die Berechnung von Pump-Probe-Spektren steht im Mittelpunkt des vierten Kapitels,

¹In den Veröffentlichungen [O1,O2] wurden die quasiklassischen Rechnungen von Stefan Dilthey durchgeführt, während die semiklassische Beschreibung auf Michael Thoss zurückgeht. Der Beitrag von Susanne Hahn zur Veröffentlichung [O2] ist, daß sie in der Programmentwicklung involviert war und erste Studien dazu durchgeführt hat.

²Der Redfield-Algorithmus wurde zu Teilen von Susanne Hahn programmiert. Weiterhin gehen anfängliche numerische Studien für die Veröffentlichung [O3] auf sie zurück.

wobei der Fokus auf dem störungstheoretischen Ansatz und hier speziell dem Doorway-Window-Formalismus liegt. Unter der Annahme Gauß-förmiger Laserpulse wurden die dabei auftretenden Zeitintegrale analytisch gelöst [O5] und die resultierenden Ausdrücke in den Redfield-Algorithmus integriert. Die so erhaltene Methode wird dann benutzt, um die Pump-Probe-Spektren von verschiedenen dissipativen Isomerisierungsmodellen zu analysieren [O5].

Das letzte Kapitel dieser Arbeit widmet sich der theoretischen Beschreibung der Femtosekunden-IR-Spektroskopie, welche u.a. ein Instrument zur modenselektiven Beobachtung von Schwingungsrelaxation darstellt. Um diesen Abkühlprozeß in den simulierten Spektren sehen zu können, ist ein anharmonisches Potential im Reaktionsmodell erforderlich. Als solches wird der Morse-Oszillator herangezogen, für den mittels des Doorway-Window-Formalismus Femtosekunden-IR-Spektren simuliert und anschließend analysiert werden.

Kapitel 1

Modelle und Observablen

Bei der quantenmechanischen Beschreibung der Photodynamik molekularer Systeme stößt man schnell an die Grenzen des numerisch Lösbaren, da Speicherbedarf und Rechenzeit exponentiell mit der Dimension des Systems skalieren. Daher ist man gezwungen, physikalisch sinnvolle Näherungen einzuführen und das Gesamtsystem auf ein Modell abzubilden, das die wesentlichen Aspekte der nichtadiabatischen Photodynamik des zu untersuchenden Moleküls richtig wiedergibt.

Gegenstand dieser Arbeit ist die theoretische Untersuchung von Photoisomerisierungen, die auf einer ultrakurzen Zeitskala ablaufen. Aus Experimenten ist bekannt, daß nach Photoanregung eines Moleküls die Energie im allgemeinen in einigen wenigen, direkt an der Photoreaktion beteiligten Schwingungsmoden lokalisiert ist, und im wesentlichen erst nach der eigentlichen Photoreaktion die Umverteilung der Energie auf andere Moden des reaktiven Moleküls und Abgabe an die Umgebung erfolgt. Das Gesamtsystem kann daher unterteilt werden in Moden, die unmittelbar für die Photoreaktion relevant sind, sowie alle anderen Moden, die zum Molekül und zur Umgebung, z.B. zum Lösungsmittel gehören. Diese Unterteilung der Freiheitsgrade sei im folgenden als Unterteilung in *System* und *Bad* bezeichnet. Gegenstand dieses Kapitels ist der System-Hamiltonian H_S .

1.1 Der System-Hamiltonian

Wie bereits ausgeführt, enthält der System-Hamiltonian nur jene Moden, die für den ablaufenden Photoprozeß relevant sind. Diese kleine Zahl an Freiheitsgraden, bei denen es sich nicht zwangsläufig um Normalmoden des Moleküls handeln muß, sondern auch Systemmoden oder eine Kombination aus diesen sein können, werden im folgenden als *effektive Koordinaten* bezeichnet. Zeigt ein Molekül nach elektronischer Anregung ein ultraschnelles Relaxationsverhalten zurück in den elektronischen Grundzustand, so sind nichtadiabatische Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen Ursache für dieses Phänomen [20,41]. Von besonderer Bedeutung sind hierbei jene vibronischen Kopplungen, die Singularitäten im nichtadiabatischen Kopplungsoperator aufweisen und zur elektronischen Entartung führen. Diese Art der elektronischen Kopplung wird auch als *konische Durchschneidung* bezeichnet und ist äußerst effizient, was sich aus der Verformung der

Potentialflächen ableitet und sie wie einen *photochemischen Trichter* aussehen läßt [24]. Eine andere Art der elektronischen Kopplung ist die *vermiedene Kreuzung*, welche im allgemeinen zu weniger effizienten internen Konversionsprozessen führt als eine konische Durchschneidung. Vermiedene Kreuzungen sind Folge der Nichtkreuzungsregel für adiabatische Potentialflächen, die allerdings nur für zweiatomige Moleküle streng gültig ist. Am Beispiel eines elektronischen Zwei-Niveau-Systems, bestehend aus dem elektronischen Grundzustand S_0 und einem ersten angeregten Zustand S_1 , sollen nun die grundsätzlichen Aspekte eines Modells für ultraschnelle nichtadiabatische Photoisomerisierungen dargelegt werden.

Die adiabatischen Potentialenergieflächen W_n für die elektronischen Zustände S_n erhält man durch Diagonalisierung der Potentialmatrix, d.h. sie entsprechen den Energieeigenwerten bei der jeweiligen Kernkonfiguration. Der System-Hamiltonian kann damit in der *adiabatischen* Basis $\{|\psi_n^{\text{ad}}\rangle\}$ als

$$H_S = \sum_{n,m=0,1} |\psi_n^{\text{ad}}\rangle [(T + W_n)\delta_{nm} + \Lambda_{nm}] \langle \psi_m^{\text{ad}}| \quad (1.1)$$

geschrieben werden, wobei T der Operator der kinetischen Energie ist und Λ den nichtadiabatischen Kopplungsoperator repräsentiert [20, 23]. Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung ist $\Lambda = 0$, während für konische Durchschneidungen Λ singularär wird. Diese Singularität erweist sich bei numerischen Untersuchungen als problematisch, so daß es von Vorteil ist, durch geeignete Basistransformationen diese un stetigen Beiträge zu eliminieren. Hierfür empfiehlt es sich, zur *diabatischen* Darstellung überzugehen, in der die dynamischen Kopplungen zwischen Elektronen- und Kernkoordinaten aufgehoben sind und stattdessen die Potentialmatrix nichtverschwindende Außerdiagonalelemente V_{nm} enthält, die die Kopplung der elektronischen Zustände berücksichtigen. In der diabatischen Basis $\{|\psi_n\rangle\}$ ist der System-Hamiltonian dann gegeben als [20]

$$H_S = \sum_{n,m=0,1} |\psi_n\rangle (T\delta_{nm} + V_{nm}) \langle \psi_m|. \quad (1.2)$$

Das Konzept diabatischer Potentialflächen und die Möglichkeiten, diese zu konstruieren, werden in verschiedenen Arbeiten diskutiert, und es sei an dieser Stelle auf den Übersichtsartikel von Köppel [20] verwiesen.

Es stellt sich nun die Frage, wie der System-Hamiltonian von den Kernkoordinaten abhängt, wobei im folgenden zwischen ein- und mehrdimensionalen Modellen unterschieden wird.

1.1.1 Das eindimensionale Isomerisierungsmodell

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierungen von Molekülen. Das einfachste Modell für eine Isomerisierung berücksichtigt ausschließlich die *Reaktionsmode*, die der inneren Rotation des Moleküls Rechnung trägt, und es wird angenommen, daß in der gewählten Basis diese Torsionsbewegung und die übrigen Schwingungsfreiheitsgrade entkoppeln. Man erhält damit folgende Beiträge für den System-Hamiltonian

(1.2) [42, 43]:

$$T(\varphi) = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (1.3a)$$

$$V_{00}(\varphi) = E_0 + \frac{1}{2} \tilde{V}_0 (1 - \cos \varphi), \quad (1.3b)$$

$$V_{11}(\varphi) = E_1 - \frac{1}{2} \tilde{V}_1 (1 - \cos \varphi). \quad (1.3c)$$

Generell hängt das Trägheitsmoment I vom Drehwinkel φ ab, doch im Rahmen dieser Arbeit wird sich auf ein konstantes I beschränkt, da grundlegende Effekte der Photoisomerisierungsdynamik im Mittelpunkt stehen. Aus demselben Grund werden nur die Terme bis zur ersten Ordnung bei der Fourier-Reihenentwicklung der Torsionspotentiale $V_{nn}(\varphi)$ berücksichtigt. Hierbei bezeichnen E_n die vertikalen elektronischen Anregungsenergien und \tilde{V}_n die jeweilige Amplitude der Torsionspotentiale.

Das Modell ist derart konstruiert, daß das Potential im angeregten elektronischen Zustand $V_{11}(\varphi)$ bezüglich des Potentials im Grundzustand invertiert ist. Dies bedeutet, daß $V_{11}(\varphi)$ Maxima bei den Gleichgewichtsgeometrien des Grundzustands annimmt (bei $\varphi = 2n\pi$, $n \in \mathbb{N}_0$) und Minima bei Grundzustandsgeometrien mit maximaler Potentialhöhe (bei $\varphi = (2n+1)\pi$, $n \in \mathbb{N}_0$) aufweist (s. Abb. 1.1).¹ Die beiden periodisch wiederkehrenden

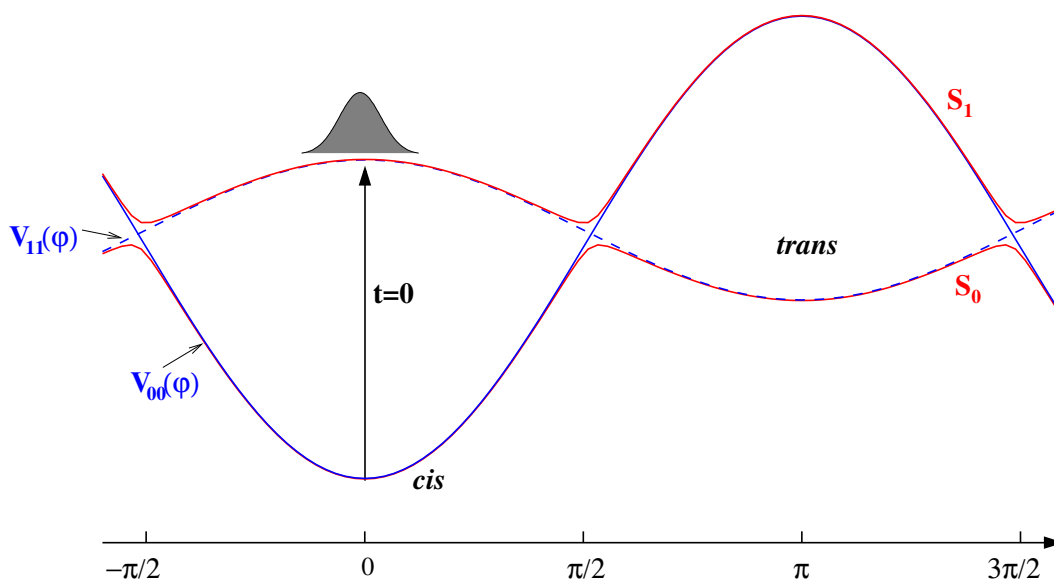


Abbildung 1.1: Diabatische [$V_{00}(\varphi)$ und $V_{11}(\varphi)$, blau] und adiabatische [S_0 und S_1 , rot] Potentialkurven entlang der Torsionsmode φ .

Potentialminima der elektronischen Zustände entsprechen den Gleichgewichtsgeometrien der Isomerisierung und werden als *cis*- und *trans*-Konfiguration bezeichnet. In der gesamten Arbeit ist die Definition dieser beiden Konfigurationen derart, daß die *cis*-Geometrie

¹Mit \mathbb{N} ist die Menge der natürlichen Zahlen bezeichnet, wobei in \mathbb{N}_0 die Null enthalten ist.

bei $\varphi = 2n\pi$ ($n \in \mathbb{N}_0$) vorliegt und folglich bei $\varphi = (2n + 1)\pi$ ($n \in \mathbb{N}_0$) das Molekül sich im *trans*-Zustand befindet.

Die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen für das eindimensionale Isomerisierungsmodell ist gegeben durch

$$V_{01} = V_{10} = \lambda_0, \quad (1.4)$$

was im adiabatischen Bild zu einer vermiedenen Kreuzung zwischen den beiden Zuständen S_0 und S_1 führt.

1.1.2 Mehrdimensionale Modelle

Im allgemeinen können die photoinduzierte Isomerisierungsdynamik vielatomiger Systeme und die damit in Verbindung stehenden Relaxationsprozesse nicht als eindimensionales Problem beschrieben werden. Es müssen daher weitere Freiheitsgrade q der Kernbewegung in den System-Hamiltonian aufgenommen werden, von denen angenommen wird, daß sie in einzelne Moden separieren und deren Potentiale sich in Taylor-Reihen um die Gleichgewichtslagen q_0 entwickeln lassen. Für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtskonfiguration, was für die Modellstudien im Rahmen dieser Arbeit angenommen wird, kann der Fehler bei Abbruch der Reihe nach der zweiten Ordnung als klein angesehen werden, so daß die Schwingungsbewegungen in harmonischer Näherung beschrieben werden.

Zwei Arten von Schwingungsmoden sind von besonderer Bedeutung für die Beschreibung interner Konversionsprozesse [20,23]: die sogenannten *Tuning-Moden* sowie die *Kopplungsmoden*. Der Begriff Tuning-Mode gründet auf der Tatsache, daß diese Schwingungsfreiheitsgrade im angeregten elektronischen Zustand nichtverschwindende Potentialgradienten bezüglich der Gleichgewichtsgeometrie des elektronischen Grundzustands aufweisen und somit entlang dieser Moden die Energiedifferenz zwischen den beiden elektronischen Zuständen variiert wird. Bei elektronischer Anregung in einen höheren Zustand wird somit eine Kernbewegung entlang der Tuning-Moden induziert, weshalb man diese auch als *condonaktiv* bezeichnet. Die Kopplungsmoden sind von Bedeutung für die vibronische Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen und führen im adiabatischen Bild zur konischen Durchschneidung zwischen den Zuständen S_0 und S_1 . Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch auch mehrdimensionale Modelle betrachtet, die keine Kopplungsmoden aufweisen und stattdessen eine vermiedene Kreuzung zwischen den beiden elektronischen Zuständen S_0 und S_1 besitzen.

Basierend auf dieser Unterteilung der berücksichtigten Moden in Reaktions-, Tuning- und Kopplungsmoden lassen sich die Beiträge für den System-Hamiltonian (1.2) für die in dieser Arbeit behandelten Zwei- und Drei-Moden-Modelle wie folgt darstellen:

- Zwei-Moden-Modell

$$T(\varphi, q) = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\omega}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2}, \quad (1.5a)$$

$$V_{nn}(\varphi, q) = V_{nn}(\varphi) + \frac{\omega}{2} q^2 + \delta_{1n} \kappa q, \quad (1.5b)$$

$$V_{01} = V_{10} = \begin{cases} \lambda q & \text{konische Durchschneidung,} \\ \lambda_0 & \text{vermiedene Kreuzung,} \end{cases} \quad (1.5c)$$

- Drei-Moden-Modell

$$T(\varphi, q_t, q_k) = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\omega_t}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_t^2} - \frac{\omega_k}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2}, \quad (1.6a)$$

$$V_{nn}(\varphi, q_t, q_k) = V_{nn}(\varphi) + \frac{\omega_t}{2} q_t^2 + \frac{\omega_k}{2} q_k^2 + \delta_{1n} \kappa q_t, \quad (1.6b)$$

$$V_{01}(q_k) = V_{10}(q_k) = \lambda q_k. \quad (1.6c)$$

Hierbei sind die Beiträge $V_{nn}(\varphi)$ zur Potentialmatrix in Gln. (1.3b) und (1.3c) definiert. Im Fall der konischen Durchschneidung für das Zwei-Moden-Modell ist der Schwingungsfreiheitsgrad q zugleich Tuning- und Kopplungsmodus, im Fall der vermiedenen Kreuzung ausschließlich Tuning-Modus. Die Kopplungsparameter λ und λ_0 sind ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen den beiden elektronischen Zuständen. Für das Drei-Moden-Modell wird innerhalb dieser Arbeit ausschließlich die konische Durchschneidung betrachtet mit der Kopplungsmodus q_k und der Tuning-Modus q_t .

Abschließend ist anzumerken, daß im vorgestellten Ansatz für den System-Hamiltonian nichtdiagonale Beiträge der kinetischen Energie vernachlässigt wurden, ebenso wie Anharmonizitäten der Schwingungspotentiale und Kopplungen zwischen den betrachteten Freiheitsgraden. Im konkreten Fall der Modellierung eines Moleküls können diese Terme eventuell von Bedeutung sein und müssen dementsprechend in den Hamiltonian integriert werden. Dennoch beschreibt der eingeführte System-Hamiltonian das Phänomen der ultraschnellen nichtadiabatischen Photodynamik qualitativ richtig, wie umfangreiche Studien aus den letzten beiden Dekaden belegen [20, 23].

1.2 Dynamik und Observablen des Systems

Wie in Kap. 4 noch genauer dargestellt wird, präpariert man in den sogenannten Pump-Probe-Experimenten mittels eines ultrakurzen Laserpulses – dem Pumpimpuls – ein nichtstationäres Wellenpaket $\Psi(t)$ in einem elektronisch angeregten Zustand. Befand sich das System vor der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld des Lasers im oszillatorischen und elektronischen Grundzustand, $\Psi(-\infty) = \Psi_0$, dann hängt die Form des angeregten Wellenpakets von den Eigenschaften des Laserpulses ab. Für das Verständnis der Dynamik des Systems wäre es zunächst sinnvoll, die zeitliche Entwicklung des nichtstationären Wellenpakets unabhängig von äußeren Einflüssen zu kennen. Aus theoretischer Sicht kann man dies durch die Präparation des Systems im sogenannten impulsiven Limit erreichen,

in dem die Dauer des Pumpimpulses sehr kurz gegenüber der Zeitskala der Systemdynamik gewählt wird [44, 45]. Im impulsiven Limit wird das System elektronisch instantan angeregt, während das Schwingungssystem der Kerne ungeändert bleibt. Innerhalb der Dipolnäherung ergibt sich somit das präparierte Wellenpaket durch die Wirkung des elektronischen Dipoloperators μ auf die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 ,

$$|\Psi(0)\rangle = \mu|\Psi_0\rangle, \quad (1.7)$$

und soll im folgenden Ausgangspunkt zur Untersuchung der intramolekularen Reaktionsdynamik sein. Der elektronische Dipoloperator ist dabei definiert als

$$\mu = |\psi_0\rangle\mu_{01}\langle\psi_1| + |\psi_1\rangle\mu_{10}\langle\psi_0|. \quad (1.8)$$

Die zeitliche Entwicklung des Systems wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (fortan $\hbar \equiv 1$)

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = H_S|\Psi(t)\rangle \quad (1.9)$$

beschrieben. Um diese in ein numerisch lösbares Problem zu überführen, müssen der System-Hamiltonian H_S und die Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ in einer geeigneten Basis dargestellt werden. Hierzu gibt es verschiedene Methoden wie zum Beispiel die Darstellung der Wellenfunktion auf Gitterpunkten des Koordinatenraums [21] oder die Entwicklung in einer Orthogonalbasis. Im Rahmen dieser Arbeit wird die letztere Darstellungsmethode angewandt, da sich bei geeigneter Basiswahl der System-Hamiltonian sehr effizient darstellen läßt. Für den Torsionsfreiheitsgrad bietet sich die Entwicklung in den Basisfunktionen des freien Rotors an [46]. Diese sind in ihrer reellen Darstellung gegeben durch

$$\chi_m^{(+)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1 \right) \delta_{m0} \right] \cos(m\varphi), \quad m \in \mathbb{N}_0, \quad (1.10)$$

$$\chi_m^{(-)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(m\varphi), \quad m \in \mathbb{N}. \quad (1.11)$$

Zur Beschreibung der Dynamik entlang der harmonischen Moden wird die Entwicklung in den Eigenzuständen des harmonischen Oszillators gewählt [47], die durch

$$\chi_v = (\sqrt{\pi} 2^v v!)^{-1/2} e^{-q^2/2} H_v(q) \quad (1.12)$$

definiert sind, wobei $H_v(q)$ die Hermite-Polynome [48] bezeichnet. Die Wahl dieser Basiszustände ist besonders günstig, weil dadurch der System-Hamiltonian bezüglich der einzelnen Moden eine tridiagonale Gestalt annimmt [20, 23, 49], was die numerische Propagation der Schrödinger-Gleichung (1.9) vereinfacht. Die zeitabhängige Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ kann somit in den elektronischen Basiszuständen und den Basisfunktionen der einzelnen Moden entwickelt werden und sei hier exemplarisch für ein Drei-Moden-Modell gezeigt:

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi^{(+)}(t)\rangle + |\Psi^{(-)}(t)\rangle, \quad (1.13)$$

$$|\Psi^{(\pm)}(t)\rangle = \sum_{n=0,1} \sum_{m,v_t,v_k} C_{n,m,v_t,v_k}^{(\pm)}(t) |\psi_n\rangle |\chi_m^{(\pm)}\rangle |\chi_{v_t}\rangle |\chi_{v_k}\rangle. \quad (1.14)$$

Da der Hamiltonian entlang der Torsionsmode φ mit den Beiträgen (1.3a)-(1.3c) eine gerade Funktion bezüglich φ ist, entkoppeln die geraden und ungeraden Rotor-Basisfunktionen $|\chi_m^{(+)}\rangle$ bzw. $|\chi_m^{(-)}\rangle$, so daß sich die beiden Komponenten $|\Psi^{(+)}(t)\rangle$ und $|\Psi^{(-)}(t)\rangle$ des Zustandsvektors unabhängig voneinander entwickeln. Folglich resultieren $N = 2 \times N_{\text{el}} \times N_r \times N_t \times N_k$ gekoppelte, lineare Differentialgleichungen, wobei N_{el} die Anzahl der elektronischen Zustände ist – innerhalb dieser Arbeit ist $N_{\text{el}} = 2$ – und $N_r = N_r^{(+)} + N_r^{(-)}$, N_t sowie N_k bezeichnen die Zahl der Basiszustände für die Torsions-, Tuning- bzw. Kopplungsmode. Der Faktor 2 ergibt sich aus der Berücksichtigung von Real- und Imaginärteil des Wellenvektors. Um bei der numerischen Propagation von Gl. (1.9) mittels eines Runge-Kutta-Algorithmus [50] konvergierte Ergebnisse zu erhalten, muß die Zahl der Basiszustände ausreichend groß gewählt werden.

Bei Kenntnis der zeitlichen Entwicklung des Wellenpakets lassen sich nun verschiedene Observablen berechnen, die zum Verständnis der Isomerisierungsdynamik beitragen. Besondere Bedeutung kommt hierbei der Populationswahrscheinlichkeit der elektronischen Zustände zu, da diese direkt den internen Konversionsprozeß widerspiegelt. Um Auskunft über die Isomerisierung zu erhalten, bieten sich die Populationswahrscheinlichkeiten für die *cis*- und *trans*-Konfiguration als Observablen an.

Allgemein läßt sich eine Observable $A(t)$ als Erwartungswert des Operators \hat{A} berechnen:²

$$A(t) = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle. \quad (1.15)$$

In Tab. 1.1 sind sämtliche Projektionsoperatoren aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden, und es ist erläutert, welchen Observablen des Systems sie entsprechen.

| Operator | Observable | Erläuterung |
|---|-----------------------|--|
| $ \psi_n\rangle\langle\psi_n $ | $P_n^{\text{di}}(t)$ | Populationswahrscheinlichkeit des diabatischen elektronischen Zustands $ \psi_n\rangle$ |
| $ \psi_n^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_n^{\text{ad}} $ | $P_n^{\text{ad}}(t)$ | Populationswahrscheinlichkeit des adiabatischen elektronischen Zustands $ \psi_n^{\text{ad}}\rangle$ |
| $\Theta(\varphi - \pi/2)^{\S}$ $-\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq \frac{3\pi}{2}$ | $P_{\text{trans}}(t)$ | Populationswahrscheinlichkeit für die <i>trans</i> -Konfiguration |
| $\hat{1} - \hat{P}_{\text{trans}}$ | $P_{\text{cis}}(t)$ | Populationswahrscheinlichkeit für die <i>cis</i> -Konfiguration |
| $ \varphi\rangle\langle\varphi $ | $P(\varphi, t)$ | Wahrscheinlichkeitsdichte entlang der Torsionsmode |

^{\S} Θ bezeichnet die Heavyside-Funktion.

Tabelle 1.1: Observablen der Systemdynamik mit den entsprechenden Projektionsoperatoren.

Um noch detailliertere Informationen über die Systemdynamik zu erhalten, kann man

²An dieser Stelle sind zur deutlichen Unterscheidung zwischen Operator und Erwartungswert die Operatoren durch $\hat{}$ gekennzeichnet.

die in Tab. 1.1 aufgeführten Projektionsoperatoren beliebig miteinander kombinieren, denn sie vertauschen, da sie in unterschiedlichen Vektorräumen operieren. So erhält man beispielsweise die Population in der *cis*-Konfiguration des adiabatischen Grundzustands als

$$P_{0,\text{ad}}^{\text{cis}}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{P}_0^{\text{ad}} \hat{P}_{\text{cis}} | \Psi(t) \rangle. \quad (1.16)$$

In analoger Weise kann man $P_{0,\text{ad}}^{\text{trans}}$, $P_{1,\text{ad}}^{\text{cis}}$ und $P_{1,\text{ad}}^{\text{trans}}$ berechnen. Bei Verwendung von \hat{P}_n^{di} anstelle von \hat{P}_n^{ad} gelangt man zu den entsprechenden diabatischen Größen. In Kap. 4 wird sich zeigen, daß diese Unterteilung der Populationswahrscheinlichkeiten sehr hilfreich zum Verständnis der spektroskopischen Signale von Isomerisierungsreaktionen ist.

Als letzte Größe, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet, sei die Autokorrelationsfunktion

$$\Phi(t) = \langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle \quad (1.17)$$

eingeführt, welche die Projektion der Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ auf ihren Anfangszustand darstellt. Im Rahmen der linearen Response-Näherung kann durch die Fourier-Transformation von $\Phi(t)$ das stationäre Absorptionsspektrum berechnet werden [21].

Kapitel 2

Analyse der ungedämpften Wellenpaketdynamik

Die Wellenpaketdynamik in mehrdimensionalen Isomerisierungspotentialen ist sehr komplex. Sie ist eine Überlagerung von verschiedenen Bewegungsmustern wie z.B. die unidirektionale Rotation um die isomerisierende Bindung, Oszillationen um die Minima der *cis*- und *trans*-Potentiale, Reflexionen an den Potentialbarrieren als auch Quanteneffekte wie nukleares Tunneln und Interferenzen bei der Wellenpaketdynamik. Die Komplexität der resultierenden Dynamik verhindert ihre anschauliche Interpretation durch periodische Orbits, wie sie z.B. erfolgreich für ein eindimensionales Modell mit einer harmonischen Schwingungsmode und konstanter Kopplung zwischen den beiden elektronischen Zuständen angewandt wurde [51, 52]. Dennoch stellt sich die Frage, ob sich die Torsionsdynamik trotz ihrer Komplexität nicht doch durch klassische Bewegungstypen mit festgelegter Periodendauer beschreiben läßt. Diese Bewegungstypen kann man auch als *quasiperiodische Orbits* bezeichnen und sie tragen zum besseren Verständnis der quantenmechanischen Dynamik bei, wie die Ausführungen in diesem Kapitel zeigen werden.

Weiterhin wird in diesem Kapitel diskutiert, inwieweit eine quasiklassische und eine semiklassische Beschreibung fähig sind, die Isomerisierungsdynamik korrekt wiederzugeben, d.h. auch Quanteneffekte wie nukleares Tunneln und Interferenzen zu inkorporieren. Die dabei angewandte quasiklassische Beschreibung basiert auf klassischen Trajektorienrechnungen, wobei im Falle nichtadiabatisch gekoppelter Potentialenergieflächen der Mapping-Formalismus [53] integriert ist. Für die semiklassische Methode wurde die Herman-Kluk-Anfangszustand-Darstellung des Propagators verwendet [54].

In den Veröffentlichungen [O1] *Quasiclassical and semiclassical wave-packet dynamics in periodic potentials* und [O2] *Quasiclassical orbit analysis of nonadiabatic cis-trans photoisomerization dynamics* wurden die quantenmechanischen Rechnungen und Analysen von der Autorin der vorliegenden Arbeit durchgeführt, während die quasiklassischen Rechnungen auf Stefan Dilthey und die semiklassischen auf Michael Thoss zurückgehen.

2.1 Theoretische Grundlagen der Wellenpaketdynamik

Um zu untersuchen, welche quantenmechanischen Eigenschaften von Isomerisierungsreaktionen durch eine semi- oder quasiklassische Beschreibung wiedergegeben werden können und letztendlich zum besseren Verständnis des quantenmechanischen Systems beitragen, werden in [O1] und [O2] die Anfangsbedingungen variiert. Es werden jeweils drei Fälle betrachtet: (i) Der Standardfall, bei welchem das Anfangswellenpaket bei $\varphi_0 = 0$ ohne kinetische Energie, d.h. $p_0 = 0$ präpariert wird, so daß die Gesamtenergie des Systems $E = 0$ ist. (ii) Besitzt das Wellenpaket startend bei $\varphi_0 = 0$ zusätzlich kinetische Energie, so wird $E > 0$. Im folgenden wird $T_0 \approx 0.3$ eV gewählt. (iii) Startet das Wellenpaket mit der kinetischen Energie von $T_0 \approx 0.3$ eV nicht am Potentialmaximum, sondern bei $\varphi_0 = 0.4\pi$, so resultiert der Fall $E < 0$.

In diesem Abschnitt soll auf die Theorie der verschiedenen Beschreibungen der Wellenpaketdynamik eingegangen werden, um dann im folgenden Abschnitt die Ergebnisse für die drei Fälle diskutieren zu können.

2.1.1 Quantenmechanische Beschreibung

Die Theorie der quantenmechanischen Beschreibung von Photoisomerisierungen ist ausführlich in Kap. 1 dargelegt. An dieser Stelle soll nur noch auf die Darstellung des Anfangszustands eingegangen werden.

Für den allgemeinen Fall des Drei-Moden-Modells (1.6) ist der Anfangszustand (1.7) gegeben durch

$$|\Psi(0)\rangle = |\psi_1\rangle|\phi_r\rangle|\chi_{0_t}\rangle|\chi_{0_k}\rangle, \quad (2.1)$$

wobei $|\chi_{0_t}\rangle$ und $|\chi_{0_k}\rangle$ den Schwingungsgrundzustand der Tuning- bzw. der Kopplungsmode bezeichnen. Im Fall des eindimensionalen Modells aus [O1] fallen diese beiden Zustände natürlich weg. Der Anfangszustand $|\phi_r\rangle$ der Reaktionsmode wird als Gaußsches Wellenpaket zentriert um $\varphi = \varphi_0$ mit Anfangsimpuls p_0 angenommen, was dem Grundzustand des Torsionspotentials in der harmonischen Näherung entspricht. Damit läßt sich $\phi_r(\varphi)$ schreiben als

$$\phi_r(\varphi) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-(\alpha/2)(\varphi-\varphi_0)^2} e^{ip_0(\varphi-\varphi_0)}, \quad (2.2)$$

wobei $\alpha = \sqrt{I\tilde{V}_0}/2$ der Breitenparameter des Wellenpakets ist. Wird $\phi_r(\varphi)$ für $p_0 = 0$ in der Basis des freien Rotors (1.10) und (1.11) dargestellt, d.h.

$$|\phi_r\rangle_{p_0=0} = \sum_{m=0}^{\infty} c_m^{(+)}|\chi_m^{(+)}\rangle + c_m^{(-)}|\chi_m^{(-)}\rangle, \quad (2.3)$$

so ergeben sich die Koeffizienten für das Wellenpaket (2.2) als

$$c_m^{(+)} = \left[\sqrt{2} + (1 - \sqrt{2})\delta_{m0}\right] (\alpha\pi)^{-1/4} \cos(m\varphi_0) e^{-m^2/(2\alpha)}, \quad m \in \mathbb{N}_0, \quad (2.4)$$

$$c_m^{(-)} = \sqrt{2} (\alpha\pi)^{-1/4} \sin(m\varphi_0) e^{-m^2/(2\alpha)}, \quad m \in \mathbb{N}. \quad (2.5)$$

Für den allgemeinen Fall, daß $p_0 \neq 0$ ist, ist der Anfangszustand $|\phi_r\rangle = e^{ip_0(\varphi-\varphi_0)}|\phi_r\rangle_{p_0=0}$. Die Matrixelemente des Operators $e^{ip_0(\varphi-\varphi_0)}$ in der Basis des freien Rotors sind in Anhang A aufgeführt. Weiterhin sind in diesem Anhang die Matrixelemente $\langle\chi_m^{(-)}|\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}|\chi_{m'}^{(-)}\rangle$ sowie $\langle\chi_m^{(-)}|\cos\varphi|\chi_{m'}^{(-)}\rangle$ für die Darstellung des Hamilton-Operators H_S mit den Beiträgen (1.3a)-(1.3c) gegeben. Die entsprechenden Matrixelemente für die geraden Rotorzustände $|\chi_m^{(+)}\rangle$ sind in [46, 49] zu finden.

2.1.2 Quasiklassische Beschreibung

Klassische Trajektorienrechnungen sind etablierte Verfahren, um dynamische Prozesse zu beschreiben. Dazu wird der Erwartungswert einer klassischen Observable $A_C(t)$ durch Mittelung über den Phasenraum ausgedrückt:

$$A_C(t) = \int d\varphi_0 dp_0 \rho(\varphi_0, p_0) A(\varphi_t, p_t). \quad (2.6)$$

Hierbei wird A entlang einer klassischen Trajektorie (φ_t, p_t) mit den Anfangsbedingungen (φ_0, p_0) ausgewertet. Diese Startbedingungen werden gemäß einer klassischen Phasenraumdichte $\rho(\varphi_0, p_0)$ ermittelt, mit welcher der quantenmechanische Anfangszustand modelliert wird. Zur Wahl dieser Anfangsverteilung existiert zahlreiche Literatur [55]. Zwei sehr gebräuchliche Verteilungen sind zum einen die klassische Wignerverteilung [56, 57] sowie die *action-angle*-Verteilung, bei welcher die initiale Wirkung konstant gehalten wird. In der Veröffentlichung [O1] wurde die Wignerverteilung angewandt, während in [O2] die *action-angle*-Verteilung gewählt wurde.

Interessiert man sich für die Dynamik auf nichtadiabatisch gekoppelten Potentialflächen, wie es in [O2] der Fall ist, müssen neben den nuklearen auch elektronische Freiheitsgrade sowie deren Kopplung berücksichtigt werden. In diesem Fall ist ein rein klassisches Analogon zum quantenmechanischem System nicht mehr zu bestimmen, so daß stattdessen quanten-klassische Modelle verwendet werden. Dabei werden die schwereren Kerne weiterhin durch klassische Trajektorien beschrieben, während die sehr viel leichteren Elektronen quantenmechanisch behandelt werden. Dieses Verfahren wird auch als *classical-path*-Näherung bezeichnet, da die elektronische Dynamik entlang der klassischen nuklearen Pfade berechnet wird. Zur Beschreibung der Rückwirkung der elektronischen auf die nuklearen Freiheitsgrade existieren verschiedene Methoden wie z.B. die *mean-field*-Methode nach Ehrenfest [58–61] oder das sogenannte *surface-hopping* [62–65]. All diese Verfahren basieren auf der unterschiedlichen Behandlung der nuklearen und elektronischen Freiheitsgrade. Ein vollständig anderer Ansatz stellt der sogenannte *Mapping-Formalismus* [53] dar, welcher in [O2] benutzt wird und sich dadurch auszeichnet, daß der klassische Limes nicht nur für die nuklearen, sondern auch für die elektronischen Koordinaten wohldefiniert ist. Um dies erreichen zu können, müssen zunächst die quantenmechanischen diskreten Freiheitsgrade – hier die elektronischen Zustände – auf kontinuierliche Variablen abgebildet werden. Der Mapping-Formalismus ist in [53, 66–68] ausführlich dargelegt und soll hier nur skizziert werden

Die wesentliche Idee des Mapping-Formalismus ist die quantenmechanisch exakte Darstellung eines N -Zustandssystems durch N harmonische Oszillatoren. Die Dynamik des derart abgebildeten Systems wird anschließend mit klassischen Methoden wie Trajektorienrechnungen behandelt. Die dabei benutzten Mapping-Relationen für die diabatischen elektronischen Operatoren und Basiszustände sind

$$|\psi_n\rangle\langle\psi_m| \rightarrow \frac{1}{2}(X_n - iP_n)(X_m + iP_m), \quad (2.7)$$

$$|\psi_n\rangle \rightarrow |0_1, \dots, 1_n, \dots, 0_N\rangle, \quad (2.8)$$

wobei X_n und P_n den Orts- bzw. Impulsoperator des n -ten Oszillators bezeichnen, die den bekannten Kommutatorbeziehungen $[X_n, P_m] = i\delta_{nm}$ genügen. Durch $|0_1, \dots, 1_n, \dots, 0_N\rangle$ wird der Zustand beschrieben, bei welchem eine einfache Anregung in der n -ten Mode vorliegt, während alle anderen Oszillatoren sich im Grundzustand befinden. Man beachte hierbei, daß der ursprüngliche N -Zustand-Hilbertraum zunächst in einen höherdimensionalen Hilbertraum bestehend aus N Oszillatoren abgebildet wird. Allerdings beschränkt man sich dann auf den "physikalischen" Unterraum, in dem ein Oszillator einfach angeregt ist und sich die anderen $N - 1$ Oszillatoren im Grundzustand befinden. Dieser ebenfalls N -dimensionale Unterraum ist abgeschlossen bezüglich aller durch (2.7) abgebildeten Operatoren. Weiterhin kann man leicht zeigen, daß die Kommutatorbeziehungen erhalten bleiben und auch für die elektronischen Matrixelemente des Propagators eine exakte Identität gilt [53].

Mit der Abbildung (2.7) kann man den System-Hamiltonian (1.2) schreiben als

$$H_S = \frac{1}{2} \sum_{n,m=0,1} (T\delta_{nm} + V_{nm})(X_n X_m + P_n P_m - \delta_{nm}). \quad (2.9)$$

Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik erfolgt durch den Wechsel von den *Heisenberg-Operatoren* X_n und P_n , die den Heisenbergschen Bewegungsgleichungen gehorchen, zu den korrespondierenden *klassischen Funktionen*, welche den Hamiltonschen Gleichungen genügen [67, 69]. Dieser klassische Limes des Mapping-Formalismus stimmt mit dem *classical-electron-analog*-Modell von Meyer und Miller [61] überein und ist auch der *mean-field*-Trajektorienmethode ähnlich [66, 70, 71]. Letztere kann von Gl. (2.9) abgeleitet werden durch Vernachlässigung des Terms δ_{nm} , welcher im Mapping-Formalismus die Berücksichtigung der quantenmechanischen Nullpunktsenergie bewirkt. Allerdings hat sich gezeigt, daß die volle Einbeziehung der Nullpunktsenergie in quasiklassischen Rechnungen zu Artefakten führen kann, da durch den ungehinderten Fluß der Nullpunktsenergie in den Trajektorien energetisch verbotene Bereiche des Phasenraums erreicht werden können. Da die Nullpunktsenergie aber auch nicht vollständig ignoriert werden kann, werden im allgemeinen quantenmechanische Korrekturen hierfür vorgenommen. Dabei ist die einfachste Theorie, lediglich einen Teil γ ($0 \leq \gamma \leq 1$) der Nullpunktsenergie in den klassischen Trajektorienrechnungen zu berücksichtigen. In [66, 68, 72–74] sind verschiedene Möglichkeiten diskutiert, wie γ für ein gegebenes Problem bestimmt werden kann. Sie alle basieren auf der Forderung, daß eine angemessene klassische Beschreibung der Dynamik

die Langzeitwerte der elektronischen Population korrekt wiedergeben sollte. Daraus ergab sich für die Photoisomerisierung in [O2] der Wert von $\gamma = 0.5$.

2.1.3 Semiklassische Beschreibung

Im Gegensatz zum quasiklassischen Ansatz zur Beschreibung der nuklearen Dynamik ist die semiklassische Beschreibung prinzipiell fähig, Quanteneffekte wie nukleares Tunneln, Interferenzen in der Wellenpaketdynamik oder auch die Erhaltung der Nullpunktsenergie korrekt wiederzugeben. Eine semiklassische Beschreibung für ein gegebenes System existiert, sofern ein wohldefiniertes klassisches Analogon für den Hamiltonian dieses Systems und für den zu berechnenden Erwartungswert existieren. In den Übersichtsartikeln [75, 76] sind mehrere Beispiele zu finden, für die verschiedene semiklassische Methoden zur Beschreibung der nuklearen Dynamik unterschiedlicher Systeme erfolgreich angewendet wurden. Allerdings können die dort zitierten semiklassischen Methoden für die nichtadiabatische Dynamik nicht direkt verwendet werden, da der Hamiltonian dieses vibronischen Kopplungsproblems diskrete Freiheitsgrade, nämlich die diskreten elektronischen Zustände beinhaltet, und somit kein klassisches Analogon existiert. Wie in der quasiklassischen Beschreibung muß in diesem Fall der Mapping-Formalismus mit den Abbildungsvorschriften (2.7) und (2.8) herangezogen werden. Die resultierende semiklassische Version des Mapping-Formalismus wurde bereits für verschieden Systeme mit nichtadiabatischer Dynamik angewandt [53, 67–69, 73, 77–86], und bis jetzt ist dieser Ansatz die einzige vollständig semiklassische Methode, die die Behandlung von mehrdimensionaler nichtadiabatischer Dynamik erlaubt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es jedoch nicht erforderlich, diesen semiklassischen Mapping-Formalismus zu benutzen, so daß im folgenden lediglich der semiklassische Propagator vorgestellt werden soll. Einzelheiten zur semiklassischen Version des Mapping-Formalismus sind z.B. in [53, 66, 67] zu finden.

Um das wesentliche Prinzip eines semiklassischen Propagators einzuführen, wird von einem eindimensionalen System mit dem Hamiltonian \tilde{H}_S und der kartesischen Koordinate q ausgegangen. Die Übergangsamplitude von dem Anfangszustand $|i\rangle$ zum Endzustand $|f\rangle$ ist gegeben als

$$K_t(f|i) = \langle f|e^{-i\tilde{H}_S t}|i\rangle, \quad (2.10)$$

wobei verschiedene semiklassische Ansätze für die Darstellung des Propagators $e^{-i\tilde{H}_S t}$ existieren. Hierbei haben sich in den letzten Jahren jene Methoden durchgesetzt, die auf eine Anfangswertdarstellung des Problems zurückgreifen [87–90]. Bei dieser Darstellung entfällt die aufwendige Ursprungssuche, die bei jenen semiklassischen Methoden notwendig ist, deren Darstellung des Propagators zur Lösung eines Randwertproblems führt, wie es z.B. beim Van-Vleck-Gutzwiller-Propagator [91] der Fall ist. Die meisten Anfangswertdarstellungen der letzten Jahre benutzen die *Herman-Kluk-Darstellung* des semiklassischen Propagators [54], die für ein eindimensionales System gegeben ist als

$$\left(e^{-i\tilde{H}_S t}\right)_{\text{HK}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_0 dp_0}{2\pi} |q_t p_t\rangle C_t e^{iS_t} \langle q_0 p_0|. \quad (2.11)$$

Hierbei bezeichnen (q_0, p_0) Anfangsort und -impuls für klassische Trajektorien, deren Phasenraumvariablen zum Zeitpunkt t durch $q_t = q_t(q_0, p_0)$ und $p_t = p_t(q_0, p_0)$ gegeben sind, und S_t ist das klassische Wirkungsintegral entlang dieser Trajektorien:

$$S_t = \int_0^t d\tau (p_\tau \dot{q}_\tau - \tilde{H}_S). \quad (2.12)$$

Im präexponentiellen Faktor C_t ist die Abhängigkeit der Phasenraumvariablen von ihren Anfangswerten berücksichtigt:

$$C_t = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial q_t}{\partial q_0} + \frac{\partial p_t}{\partial p_0} - i\alpha \frac{\partial q_t}{\partial p_0} + i\alpha^{-1} \frac{\partial p_t}{\partial q_0} \right)}. \quad (2.13)$$

Dabei bezeichnet α den Breitenparameter des kohärenten Zustands $|q_i p_i\rangle$, welcher sich im Ortsraum schreiben läßt als

$$\langle q | q_i p_i \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-(\alpha/2)(q-q_i)^2} e^{ip_i(q-q_i)}. \quad (2.14)$$

Für den gehinderten Rotor in [O1] ist der Herman-Kluk-Propagator (2.11) nicht direkt anwendbar, da dieser – wie auch andere semiklassische Anfangswertdarstellungen des Propagators e^{-iHst} für Systeme mit nichtkartesischen Koordinaten – Randbedingungen wie z.B. die Periodizität der Wellenfunktion nicht erfüllt [78, 92, 93]. Doch sofern sich die Quantendynamik des betrachteten Systems als Projektion von einem kartesischen System darstellen läßt, gelangt man ziemlich direkt zu einer semiklassischen Anfangswertdarstellung für die nichtkartesischen Freiheitsgrade. So kann z.B. der quantenmechanische Propagator für die 2π -periodische Torsionskoordinate φ im Rotor dargestellt werden durch einen quantenmechanischen Propagator auf der Geraden:

$$\langle \varphi' | e^{-iHst} | \varphi \rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \langle q' = \varphi' + 2\pi n | e^{-i\tilde{H}st} | q = \varphi \rangle. \quad (2.15)$$

Wird $e^{-i\tilde{H}st}$ durch den Herman-Kluk-Propagator (2.11) ersetzt, so erhält man zunächst

$$\langle \varphi' | (e^{-iHst})_{\text{HK}} | \varphi \rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_0 dp_0}{2\pi} \langle q' = \varphi' + 2\pi n | q_t p_t \rangle C_t e^{iS_t} \langle q_0 p_0 | q = \varphi \rangle. \quad (2.16)$$

Nutzt man nun die Definition für die kohärenten Zustände $|\varphi_i p_i\rangle$ auf dem Kreis,

$$\langle \varphi | \varphi_i p_i \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-(\alpha/2)(\varphi-\varphi_i-2\pi n)^2} e^{ip_i(\varphi-\varphi_i-2\pi n)}, \quad (2.17)$$

sowie die Periodizität der klassischen Trajektorie q_t in einem periodischen Potential, so gelangt man zum semiklassischen Herman-Kluk-Propagator auf dem Kreis. Die Übergangsamplitude zwischen den 2π -periodischen Zuständen $|i\rangle = |\varphi_0 p_0\rangle$ und $|f\rangle = |\varphi_t p_t\rangle$ ergibt sich dann als

$$K_t(f|i) = \langle f | (e^{-iHst})_{\text{HK}} | i \rangle, \quad (2.18)$$

mit

$$(e^{-iH_S t})_{\text{HK}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{3\pi/2} d\varphi_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 |\varphi_t p_t\rangle C_t e^{iS_t} \langle \varphi_0 p_0|. \quad (2.19)$$

Die einzigen Unterschiede zwischen diesem Propagator und dem Herman-Kluk-Propagator in kartesischen Koordinaten (2.11) sind folglich die unterschiedlichen Integrationsgrenzen für die Torsions- bzw. Ortskoordinate sowie die Definitionen der kohärenten Zustände, die in den beiden Propagatoren auftreten.

Der Herman-Kluk-Propagator (2.19) wurde in der Veröffentlichung [O1] für die semiklassische Beschreibung der Wellenpaketdynamik des eindimensionalen gehinderten Rotors benutzt.

2.2 Ergebnisse

2.2.1 Wellenpaketdynamik im gehinderten Rotor

In [O1] wird untersucht, inwieweit die quasi- und die semiklassische Methode fähig sind, die Dynamik eines eindimensionalen gehinderten Rotors korrekt zu beschreiben. Die dabei angewandte quasiklassische Methode basiert auf der klassischen Wignerdarstellung des Anfangszustands, während die semiklassische Methode die Herman-Kluk-Darstellung (2.19) des semiklassischen Propagators benutzt.

Der Hamiltonian des eindimensionalen gehinderten Rotors ist definiert durch

$$H_S = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{1}{2} \tilde{V}_1 (1 - \cos \varphi) \quad (2.20)$$

[s. Gln. (1.3a) und (1.3c)] mit $I^{-1} = 5.5 \cdot 10^{-4}$ eV und $\tilde{V}_1 = 2.25$ eV. In Abb. 1 der Veröffentlichung [O1] ist das Potential dieses gehinderten Rotors graphisch dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert, werden drei verschiedene Anfangszustände betrachtet, die als die Fälle $E < 0$, $E = 0$ sowie $E > 0$ bezeichnet werden. In der Abb. 1 in [O1] ist die Energieverteilung dieser drei Zustände skizziert. Hier ist deutlich zu sehen, daß für $E = 0$ die Eigenzustände im Bereich der Potentialbarriere populiert sind. Zudem ist die Energieverteilung sehr schmal, lediglich 5 Eigenzustände sind für die Dynamik dieses Systems von Bedeutung. Dagegen sind die Energieverteilungen für die beiden Fälle $E < 0$ und $E > 0$ wesentlich breiter, und die populierten Eigenzustände befinden sich unter- bzw. oberhalb der Potentialbarriere.

In Abb. 2 in [O1] werden die quantenmechanische, semi- und quasiklassische Beschreibung der Systemdynamik verglichen. Die Wellenpaketdynamik ist als Wahrscheinlichkeitsdichte für die ersten 600 fs dargestellt. Diese Bilder zeigen sehr anschaulich, daß die quasiklassische Methode nur dann eine adäquate Beschreibung der Dynamik liefert, wenn das Wellenpaket wie im Fall $E < 0$ im Potential gefangen ist, oder die Dynamik durch eine freie Bewegung oberhalb der Potentialbarriere dominiert wird wie für die ersten 300 fs (ca. 2 Rotationsperioden) bei $E > 0$. In diesen beiden Fällen sind Quanteneffekte von vernachlässigbarer Bedeutung, so daß eine klassische Beschreibung zulässig ist.

Dagegen liefert die semiklassische Methode eine signifikant bessere Beschreibung der Dynamik – natürlich zu Kosten eines höheren numerischen Aufwands –, auch wenn Quanteneffekte die Dynamik mitbestimmen. So erhält man eine exzellente Übereinstimmung zwischen Quantenmechanik und Semiklassik für $E > 0$, was beweist, daß die semiklassische Methode fähig ist, Interferenzen korrekt zu beschreiben. Natürlich ist auch die für $E < 0$ im wesentlichen klassische Dynamik sehr gut beschrieben durch den semiklassischen Herman-Kluk-Propagator. Allerdings liefert die semiklassische Methode für $E = 0$ keine adäquate Beschreibung der Systemdynamik. Bereits nach relativ kurzer Zeit (nach ca. einer Rotationsperiode) weicht die Dynamik wesentlich vom quantenmechanischen Ergebnis ab, wie in Abb. 3 in [O1] zu sehen ist. Diese Unzulänglichkeit ist ein bekanntes Problem semiklassischer Methoden, die auf klassischen Trajektorienrechnungen basieren, Tunneleffekte an Potentialbarrieren korrekt zu beschreiben.

Eine interessante Sichtweise auf die Fragestellung, unter welchen Bedingungen die quasi- und semiklassische Methode eine gute Beschreibung der Dynamik darstellen, ist die Analyse der Struktur der angeregten Eigenzustände. Es zeigt sich, daß die quasiklassische Methode in solchen Fällen gute Resultate liefert, wenn viele Eigenzustände mit äquidistanten Eigenwerten angeregt sind, was für $E < 0$ (s. Abb. 1 in [O1]) der Fall ist. Dagegen versagt die Quasiklassik, wenn nur sehr wenige Eigenzustände die Dynamik dominieren (wie für $E = 0$), folglich die Dynamik weniger gemittelt ist und somit Quanteneffekte für die Dynamik dominant werden. Daß für diesen Fall die semiklassische Methode ebenfalls versagt, liegt weniger an der Struktur der angeregten Eigenzustände als vielmehr an dem oben erwähnten semiklassischen Tunnelproblem an Potentialbarrieren.

2.2.2 Wellenpaketdynamik einer nichtadiabatischen *cis-trans*-Photoisomerisierung

In der Veröffentlichung [O2] wird die Wellenpaketdynamik für das dreidimensionale Modell einer *cis-trans*-Photoisomerisierung mit konischer Durchschneidung analysiert. Der Hamiltonian des Systems ist definiert durch Gl. (1.6) und die Parameter des Modells sind (in [eV]): $\omega_t = 0.1$, $\omega_k = 0.085$, $\kappa = 0.15$, $\lambda = 0.17$, $I^{-1} = 5.5 \cdot 10^{-4}$, $E_0 = -2.5$, $\tilde{V}_0 = 2.25$, $E_1 = 0$, $\tilde{V}_1 = 2.25$. Wie auch in [O1] werden die drei Fälle $E < 0$, $E = 0$ sowie $E > 0$ betrachtet. In Abb. 1 in [O2] sind die diabatischen Potentialenergie-Kurven entlang der Reaktionskoordinate φ für $x_t = 0$ und $x_k = 0$ gezeigt ebenso wie die Struktur der partizipierenden Eigenzustände für die drei verschiedenen Anfangszustände. Als quasiklassische Methode wurde der Mapping-Formalismus gewählt, um die Dynamik auf den zwei nichtadiabatisch gekoppelten Potentialflächen darzustellen.

Die quantenmechanische Wellenpaketdynamik ist durch die Wahrscheinlichkeitsdichten $P_0^{\text{ad}}(\varphi, t)$ und $P_1^{\text{ad}}(\varphi, t)$ in den Abbn. 2, 4 und 5 in [O2] graphisch dargestellt. Das Bild für $E = 0$ zeigt eine diffuse und stark delokalisierte Wellenpaketdynamik auf den gekoppelten Potentialenergieflächen, und es ist schwer möglich, diese Kernbewegung physikalisch intuitiv durch klassische Bewegungsformen ad hoc wiederzugeben. Für die beiden Anfangszustände $E < 0$ und $E > 0$ stellt sich dieses Anliegen etwas einfacher dar, weil

die zusätzliche kinetische Energie zunächst zu einer gerichteten Kernbewegung entlang des Gradienten der angeregten Potentialenergiefläche führt. Nachdem das Wellenpaket die konische Durchschneidung erreicht hat, wo ein Teil von diesem auf die Grundzustandsfläche gelangt, setzt sich dort die gerichtete Bewegung zumindest für eine gewisse Zeit fort.

Auch wenn für die beiden letzten Fälle die quantenmechanische Wellenpaketdynamik im klassischen Sinne bereits verständlicher wird, erlaubt die quasiklassische Beschreibung eine tiefergehende Analyse der Kernbewegung. Wie die Abb. 3 in [O2] zeigt, ist die quasiklassische Methode in der Lage, die quantenmechanischen Ergebnisse für den Isomerisierungsprozess zumindest qualitativ zu reproduzieren. Vorteil der klassischen Trajektorienrechnung ist, daß die Kernbewegung in Bewegungsmuster, sogenannte *quasiperiodische Orbits*, zerlegt werden kann. Diese sind den instabilen periodischen Orbits ähnlich, nur daß die Periodizität auf die Torsionskoordinate beschränkt und zeitlich limitiert ist. In [O2] wird detailliert dargelegt, daß einige wenige quasiperiodische Orbits zur qualitativen Beschreibung der Reaktionsdynamik ausreichen, obwohl der Phasenraum der nichtadiabatischen Photoisomerisierung weitestgehend irregulär ist. Diese Orbits können wie folgt klassifiziert werden: rotierende Orbits auf der adiabatischen Potentialenergiefläche des Grundzustands, oszillierende Orbits im *cis*- oder *trans*-Grundzustand sowie Orbits, die auf der Potentialenergiefläche des adiabatisch angeregten Zustands zwischen der *cis*- und *trans*-Konfiguration, d.h. bei $\varphi \approx \pi/2 + n\pi$ ($n \in \mathbb{N}_0$) oszillieren. In Abb. 9(b) in [O2] sind diese Orbits graphisch dargestellt und die resultierende Dynamik bei Aneinanderreihung mehrerer solcher Orbits ist beispielhaft für eine Trajektorie in Abb. 9(a) und 9(c) gezeigt. Diese Trajektorie weist neben den regulären, quasiperiodischen auch irreguläre Orbits auf, die sich zwischen den beiden adiabatischen Potentialenergieflächen entwickeln. Doch wie in den Abbn. 6 bis 8 der Veröffentlichung [O2] gezeigt, sind es letztendlich die rotierenden Orbits, die die Reaktionsdynamik des Systems für alle drei Anfangszustände dominieren. Dieses Ergebnis deckt sich einerseits mit der Erwartung, daß eine Isomerisierung eine Rotation um die isomerisierende Bindung ist. Andererseits ist gerade für $E = 0$ aus der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsdichte in Abb. 2 kaum ersichtlich, daß die Wellenpaketdynamik im wesentlichen durch Rotation auf der unteren adiabatischen Potentialenergiefläche bestimmt ist. Neben diesen Orbits mit fester Periodendauer gibt es die (rotierenden) Orbits, die sich zwischen den beiden adiabatischen Flächen entwickeln, was zu einem breiten Spektrum an Periodendauern und in Folge zu einer schnellen Delokalisierung des Wellenzugs führt. Damit ist die nichtadiabatische Isomerisierungsdynamik ein schönes Beispiel für die wohlbekannt Korrespondenz zwischen diffusen quantenmechanischen Wellenfunktionen und irregulären klassischen Trajektorien [21, 91, 94–99].

Die zuletzt erwähnte diffuse Wahrscheinlichkeitsdichte, die aus der Mehrdimensionalität des Systems im Zusammenspiel mit der konischen Durchschneidung resultiert, führt zur Auslöschung von Interferenzen bei der Wellenpaketdynamik. Durch die Zurückdrängung dieses Quanteneffekts wird die Dynamik des dreidimensionalen Isomerisierungsmodells für eine quasiklassische Beschreibung zugänglich, was im Gegensatz zur Dynamik im eindimensionalen gehinderten Rotor aus der Veröffentlichung [O1] steht. Bei diesem wird die Wellenpaketdynamik von Quanteneffekten wie Interferenz und Tunneln stark

mitbestimmt, so daß die quasiklassische Methode hierfür unzulänglich ist und zumindest auf eine semiklassische Beschreibung ausgewichen werden muß.

Kapitel 3

Redfield-Theorie

Die Isomerisierungsreaktionen, die mittels Kurzzeitspektroskopie untersucht werden, finden oft in einem Lösungsmittel oder auch in einer biochemischen Umgebung wie z.B. innerhalb eines Proteins statt. Deshalb kann das isomerisierende Molekül nicht isoliert betrachtet werden, d.h. die Interaktion mit seiner Umgebung sollte in einer theoretischen Beschreibung der Photoreaktion berücksichtigt werden.

Nach der Photoanregung eines Moleküls hat dieses einen Überschuss an Energie – es wird daher auch als “heiß” bezeichnet –, welche in Folge an die Umgebung abgegeben wird. Dabei wird angenommen, daß die Umgebung ein makroskopisches System ist, so daß die Energie vom Molekül, welches im folgenden auch als System bezeichnet wird, auf viele Freiheitsgrade verteilt werden kann und die Umgebung durch die zusätzliche Energie nicht gestört wird. Es wird also davon ausgegangen, daß die Umgebung während des gesamten Prozesses im thermischen Gleichgewicht bleibt. Der einseitige Energiefluß vom System zur Umgebung wird auch als *Dissipation* bezeichnet und führt zur *Relaxation* des Systems.

Im Gegensatz zum isolierten Molekül, welches ein *geschlossenes System* darstellt und mittels einer unitären Zeitentwicklung wie in der Schrödinger-Gleichung (1.9) beschrieben werden kann, ist das System, welches mit einer Umgebung wechselwirkt, ein *offenes System*. Aufgrund der irreversiblen Dynamik, verursacht durch die einseitige Energieabgabe an die Umgebung, können offene Systeme nicht durch eine unitäre Zeitentwicklung dargestellt werden. Stattdessen erweist es sich oft als nützlich, die Dynamik eines offenen Systems in einer geeigneten Bewegungsgleichung für seine *Dichtematrix* zu formulieren. Bei der Herleitung dieser sogenannten *Mastergleichung* können verschiedene Näherungen gemacht werden, so daß man zur Beschreibung eines Systems verschiedene Gleichungen auf unterschiedlichem Theorieniveau heranziehen kann. Einen guten Überblick über die verschiedenen Mastergleichungen und ihren Anwendungen geben die Bücher von U. Weiss [100] sowie von H.-P. Breuer und F. Petruccione [27].

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Redfield-Gleichung zur Darstellung der Dynamik von offenen Systemen behandelt. Die Redfield-Theorie wurde im Rahmen der Kernspin-Resonanz-Spektroskopie zur Beschreibung von Spin-Relaxationsprozessen entwickelt [28]. Sie basiert auf einer störungstheoretischen Behandlung der Wechselwirkung

zwischen System und Umgebung und impliziert zudem die Markov-Näherung, welche es erlaubt, analytisch geschlossene Ausdrücke für den Relaxationsoperator zu erhalten.

3.1 Reduzierter Dichtematrix-Formalismus

Wie schon bereits erwähnt, wird das zu beschreibende Gesamtsystem unterteilt in das System S und das Bad B . Das System beinhaltet die relevanten Freiheitsgrade, welche unmittelbar an der Isomerisierungsreaktion beteiligt sind. Das Bad beinhaltet die übrigen Freiheitsgrade, die zum einen weitere Moden des isomerisierenden Moleküls sein können, zum anderen zur Umgebung des Moleküls gehören. Das Gesamtsystem sei dann über den Hamiltonian

$$H = H_S + H_B + H_{SB} \quad (3.1)$$

beschrieben, wobei der System-Hamiltonian H_S in Kap. 1 vorgestellt wurde. Der Bad-Hamiltonian H_B sowie die Kopplung zwischen System und Bad, H_{SB} , werden im folgenden näher beleuchtet. Im Gegensatz zum System, welches offen ist, sei angenommen, daß das Gesamtsystem $S + B$ geschlossen ist und folglich der Hamiltonschen Dynamik

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Xi(t)\rangle = -iH|\Xi(t)\rangle \quad (3.2)$$

gehört, wobei $|\Xi(t)\rangle$ die Wellenfunktion des Gesamtsystems darstellt. Statt der Wellenfunktion kann man aber auch die Dichtematrix

$$\rho(t) = |\Xi(t)\rangle\langle\Xi(t)| \quad (3.3)$$

zur Charakterisierung des Gesamtsystems wählen, und man erhält eine Bewegungsgleichung für die Dichtematrix, die der Schrödingergleichung (3.2) vollkommen analog ist:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i[H, \rho(t)] = -i\mathcal{L}\rho(t). \quad (3.4)$$

Diese Gleichung ist die *Liouville-von-Neumann-Gleichung* und sie beinhaltet den Liouville-Operator \mathcal{L} , der durch $\mathcal{L}\cdots = [H, \cdots]$ definiert ist.

Die Lösung von Gl. (3.2) bzw. (3.4) ist aufgrund der Größe des Gesamtsystems im allgemeinen nicht möglich. Selbst wenn eine Lösung existierte, so wäre man dann mit dem Problem konfrontiert, die interessanten physikalischen Größen von der Mehrzahl der irrelevanten Freiheitsgrade zu isolieren. Diese Aufgabe wird weiterhin dadurch erschwert, daß die Freiheitsgrade der Umgebung nur selten in ihrer Gesamtheit exakt bekannt sind. Aus diesen Gründen wählt man von Beginn an eine einfachere Beschreibung des Gesamtsystems, die im reduzierten Hilbertraum des eigentlichen Systems entwickelt wird und in der verschiedene Methoden und Approximationen zum Einsatz kommen können. Mittelpunkt des Interesses ist hierbei die Dichtematrix, die das offene System S charakterisiert und gegeben ist durch

$$\sigma(t) = \text{Tr}_B\{\rho(t)\}, \quad (3.5)$$

wobei Tr_B die Spur über sämtliche Freiheitsgrade des Bades B bezeichnet. Die Dichtematrix $\sigma(t)$ des Systems wird auch *reduzierte Dichtematrix* genannt.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, $\sigma(t)$ zu erhalten: Die erste folgt direkt aus Gln. (3.4) und (3.5), d.h. aus der Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung für das Gesamtsystem und anschließender Projektion auf die interessierenden Freiheitsgrade des Systems. Doch wie bereits ausgeführt, ist dieser Weg im allgemeinen nicht möglich. Stattdessen ist es sinnvoller, schon von Anfang an die Spur über die Badvariablen zu nehmen und man erhält aus (3.4) eine Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix,

$$\frac{\partial}{\partial t}\sigma(t) = -i \text{Tr}_B[H, \rho(t)]. \quad (3.6)$$

Ausgehend von dieser exakten Gleichung gibt es verschiedene Möglichkeiten, approximative Bewegungsgleichungen für die reduzierte Dichtematrix zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit soll sie Ausgangspunkt für die Herleitung der Redfield-Gleichung sein.

Ist die reduzierte Dichtematrix $\sigma(t)$ bekannt, so läßt sich jeder Erwartungswert $A(t)$, der auf den Hilbertraum des offenen Systems S wirkt, erhalten als

$$A(t) = \text{Tr}\{A'\sigma(t)\}. \quad (3.7)$$

Hierbei wirkt der Operator A' im Raum der Eigenzustände des Systems, d.h. $A' = T^{-1}AT$ mit T als der Matrix der Eigenzustände. Die für die Isomerisierungsdynamik relevanten Projektionsoperatoren A sind in Tab. 1.1 aufgelistet. Das Betragsquadrat der Autokorrelationsfunktion $\Phi(t)$ (1.17) ergibt sich zu

$$|\Phi(t)|^2 = \text{Tr}\{\sigma(0)\sigma(t)\}, \quad (3.8)$$

während die Autokorrelationsfunktion über

$$\Phi(t) = \text{Tr}\{\mu_{01}(t)\mu_{10}(0)\sigma(0)\} \quad (3.9)$$

berechnet wird, wobei die elektronischen Dipoloperatoren μ_{01} und μ_{10} in Gl. (1.8) eingeführt wurden.

3.2 Redfield-Gleichung

Zur Herleitung der Redfield-Gleichung ist es zunächst sinnvoll, die Liouville-von-Neumann-Gleichung (3.4) ins Wechselwirkungsbild bezüglich H_S und H_B zu transformieren,

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}(t) = -i[\tilde{H}_{SB}(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (3.10)$$

wobei

$$\tilde{\rho}(t) = e^{i(H_S+H_B)t}\rho(t)e^{-i(H_S+H_B)t} \quad (3.11)$$

$$\text{und} \quad \tilde{H}_{SB}(t) = e^{i(H_S+H_B)t}H_{SB}e^{-i(H_S+H_B)t} \quad (3.12)$$

die Dichtematrix bzw. den Kopplungsoperator im Wechselwirkungsbild bezeichnen. Durch formale Integration von (3.10) erhält man die Lösung erster Ordnung,

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(0) - i \int_0^t dt' [\tilde{H}_{SB}(t'), \tilde{\rho}(t')], \quad (3.13)$$

welche wiederum in (3.10) eingesetzt wird:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(t) = -i[\tilde{H}_{SB}(t), \tilde{\rho}(0)] - \int_0^t dt' [\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(t'), \tilde{\rho}(t')]]. \quad (3.14)$$

An dieser Stelle wird die störungstheoretische Entwicklung abgebrochen und die Lösung zweiter Ordnung bezüglich H_{SB} bestimmt. Dafür wird zunächst angenommen, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ System und Bad unkorreliert sind und der Anfangszustand $\rho(0)$ deshalb faktorisiert,

$$\tilde{\rho}(0) = \rho(0) = \sigma(0)\rho_B(0), \quad (3.15)$$

wobei ρ_B die Dichtematrix des Bades bezeichnet. Weiterhin wird davon ausgegangen, daß sich das Bad zum Zeitpunkt $t = 0$ im thermischen Gleichgewicht befindet,

$$\rho_B(0) = \frac{e^{-H_B/(k_B T)}}{\text{Tr}_B e^{-H_B/(k_B T)}}. \quad (3.16)$$

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, ist man an einer Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix interessiert, was formal durch Spurbildung über alle Badfreiheitsgrade auf beiden Seiten der Liouville-von-Neumann-Gleichung erreicht werden kann. Unter der Annahme, daß H_{SB} keine Diagonalelemente in der Basis besitzt, in der H_B diagonal ist, folgt dann für den ersten Term auf der rechten Seite von Gl. (3.14) [101]

$$\text{Tr}_B[\tilde{H}_{SB}(t), \tilde{\rho}(0)] = [\text{Tr}_B\{\rho_B(0)\tilde{H}_{SB}(t)\}, \sigma(0)] = 0. \quad (3.17)$$

Physikalisch gesehen repräsentiert der Operator $\text{Tr}_B\{\rho_B(0)\tilde{H}_{SB}(t)\}$ das gemittelte Potential, welches das Bad im Zustand $\rho_B(0)$ auf das System ausübt. Folglich wird angenommen, daß dieses Potential 0 ist.

Für allgemeine Zeiten t' läßt sich die Dichtematrix $\tilde{\rho}(t')$ aufspalten in einen faktorisierten Term und einen Restterm $\Delta\tilde{\rho}(t')$

$$\tilde{\rho}(t') = \tilde{\sigma}(t')\rho_B(0) + \Delta\tilde{\rho}(t'). \quad (3.18)$$

Es kann gezeigt werden [101], daß durch Vernachlässigen von $\Delta\tilde{\rho}(t')$ ein Fehler entsteht, der kleiner als der Beitrag 2. Ordnung in H_{SB} ist. Für kleine System-Bad-Kopplungen ist es deshalb gerechtfertigt,

$$\tilde{\rho}(t') = \tilde{\sigma}(t')\rho_B(0) \quad (3.19)$$

zu approximieren, womit auch impliziert wird, daß das Bad im thermischen Gleichgewicht bleibt, der Einfluß des Systems auf das Bad also vernachlässigt wird. Gleichung (3.19) stellt damit die grundlegende Bedingung für die Irreversibilität des Energieflusses vom System

zum Bad dar. Unter Berücksichtigung von (3.17) und (3.19) und Spurbildung über die Badvariablen folgt dann aus (3.14)

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\sigma}(t) = - \int_0^t dt' \operatorname{Tr}_B [\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(t'), \tilde{\sigma}(t') \rho_B(0)]] . \quad (3.20)$$

Diese Gleichung enthält $\tilde{\sigma}(t')$ im Integral, wodurch das aktuelle Verhalten des Systems von seiner Vergangenheit von $t' = 0$ bis $t' = t$ abhängt. Durch die Energieabgabe vom System ans Bad wird jedoch seine Bewegung gedämpft und es verliert "sein Wissen" über seine Vergangenheit. An dieser Stelle wird deshalb eine weitere Näherung eingeführt, die sogenannte *Markov-Näherung* [34,102]: $\tilde{\sigma}(t')$ wird durch $\tilde{\sigma}(t)$ ersetzt, wodurch nur noch der aktuelle Zustand des Systems von Bedeutung für die weitere Dynamik ist. Die Gültigkeit dieser Näherung wird im Abschnitt 3.4 diskutiert. Aus Gl. (3.20) wird somit

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\sigma}(t) = - \int_0^t dt' \operatorname{Tr}_B [\tilde{H}_{SB}(t), [\tilde{H}_{SB}(t'), \tilde{\sigma}(t) \rho_B(0)]] . \quad (3.21)$$

Zur weiteren Analyse von Gl. (3.21) muß die System-Bad-Kopplung explizit angegeben werden. Dabei wird angenommen, daß H_{SB} sich als Produkt (oder als Summe von Produkten) von System- und Badvariablen darstellen läßt,

$$H_{SB} = QF , \quad (\text{oder } H_{SB} = \sum_a Q_a F_a) , \quad (3.22)$$

wobei Q den Operator fürs System und F den fürs Bad bezeichnet. Im Fall der Summe für H_{SB} läuft diese über die Systemmoden a . Der Einfachheit halber wird im folgenden von $H_{SB} = QF$ ausgegangen und zunächst einmal ins Wechselwirkungsbild transformiert:

$$\tilde{H}_{SB}(t) = Q(t)F(t) \quad (3.23)$$

$$\text{mit } Q(t) = e^{iH_S t} Q e^{-iH_S t} , \quad (3.24)$$

$$F(t) = e^{iH_B t} F e^{-iH_B t} . \quad (3.25)$$

Nach Einsetzen von Gl. (3.23) in Gl. (3.21), Entwicklung des Doppelkommutators, Substitution von $t' = t - \tau$ sowie Ausnutzen der Invarianz der Spur bezüglich zyklischer Permutation erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\sigma}(t) = & - \int_0^t d\tau [Q(t), Q(t-\tau) \tilde{\sigma}(t)] \operatorname{Tr}_B \{ \rho_B(0) F(t) F(t-\tau) \} \\ & - [Q(t), \tilde{\sigma}(t) Q(t-\tau)] \operatorname{Tr}_B \{ \rho_B(0) F(t-\tau) F(t) \} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Diese Gleichung wird ins Schrödingerbild zurücktransformiert und ferner zur Eigenzustandsdarstellung des Systems übergegangen mit

$$H_S |i\rangle = E_i |i\rangle , \quad (3.27)$$

wobei E_i den Eigenwert zum Eigenzustand $|i\rangle$ bezeichnet. In der Eigenzustandsdarstellung von H_S gilt

$$Q_{ij}(t) = \langle i | Q(t) | j \rangle = e^{i\omega_{ij} t} \langle i | Q | j \rangle = e^{i\omega_{ij} t} Q_{ij} , \quad (3.28)$$

mit

$$\omega_{ij} = E_i - E_j. \quad (3.29)$$

Aus Gl. (3.26) ergibt sich damit die bekannte *Redfield-Gleichung*

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} = -i\omega_{ij} \sigma_{ij} + \sum_{k,l} R_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (3.30)$$

in der R_{ijkl} die Elemente des Redfield-Relaxationstensors sind, die resultieren als

$$R_{ijkl} = \Gamma_{ljik}^+ + \Gamma_{ljik}^- - \delta_{lj} \sum_m \Gamma_{immk}^+ - \delta_{ik} \sum_m \Gamma_{lmmj}^-. \quad (3.31)$$

Die Beiträge zu den Tensorelementen sind gegeben durch

$$\Gamma_{ljik}^+ = Q_{lj} Q_{ik} \int_0^t d\tau e^{-i\omega_{ik}\tau} G(\tau), \quad (3.32)$$

$$\Gamma_{ljik}^- = Q_{lj} Q_{ik} \int_0^t d\tau e^{-i\omega_{lj}\tau} G^*(\tau), \quad (3.33)$$

wobei

$$G(\tau) = \text{Tr}_B \{ \rho_B(0) F(t) F(t - \tau) \} \quad (3.34)$$

die Badkorrelationsfunktion bezeichnet und es ist $G^*(\tau) = \text{Tr}_B \{ \rho_B(0) F(t - \tau) F(t) \}$.

3.3 Redfield-Relaxationstensor für ein harmonisches Bad

Das Verhalten der Badkorrelationsfunktion $G(\tau)$ hängt natürlich von der Art des Bades ab. Es existieren die verschiedensten Modelle zur Beschreibung des Bades, also der Umgebung des Systems [103, 104]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich von dem Modell ausgegangen, welches das Bad als ein Ensemble von unabhängigen harmonischen Oszillatoren darstellt,

$$H_B = \sum_{\alpha} \frac{\omega_{\alpha}}{2} (x_{\alpha}^2 + p_{\alpha}^2), \quad (3.35)$$

wobei x_{α} und p_{α} den Orts- bzw. Impulsoperator der Badmode α repräsentieren. Der Badoperator F , der in die System-Bad-Kopplung (3.22) Eingang findet, ist dann gegeben als

$$F = \sum_{\alpha} g_{\alpha} x_{\alpha}, \quad (3.36)$$

wobei g_{α} ein Maß für die Kopplungsstärke zwischen dem System und der Badmode α ist. Die spektrale Verteilung der Badmoden ist charakterisiert durch

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}). \quad (3.37)$$

Die Korrelationsfunktion für ein harmonisches Bad ergibt sich damit als [25]

$$G(\tau) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 [e^{i\omega_{\alpha}\tau} + 2n(\omega_{\alpha}) \cos(\omega_{\alpha}\tau)], \quad (3.38)$$

wobei

$$n(\omega_\alpha) = \frac{1}{e^{\omega_\alpha/(k_B T)} - 1} \quad (3.39)$$

die Bose-Verteilung für den Oszillator α bezeichnet. Mit der spektralen Dichte $J(\omega)$ läßt sich die Summe über die Badmoden in (3.38) durch ein Integral ersetzen,

$$G(\tau) = \int_0^\infty d\omega \frac{1}{\pi} J(\omega) [e^{i\omega\tau} + 2n(\omega) \cos(\omega\tau)], \quad (3.40)$$

und man erhält damit für die Beiträge (3.32) und (3.33) zu den Redfield-Tensorelementen

$$\Gamma_{ljk}^+ = Q_{lj} Q_{ik} \int_0^t d\tau \int_0^\infty d\omega \frac{1}{\pi} J(\omega) [e^{i\omega\tau} + 2n(\omega) \cos(\omega\tau)] e^{-i\omega_{ik}\tau}, \quad (3.41)$$

$$\Gamma_{ljk}^- = Q_{lj} Q_{ik} \int_0^t d\tau \int_0^\infty d\omega \frac{1}{\pi} J(\omega) [e^{-i\omega\tau} + 2n(\omega) \cos(\omega\tau)] e^{-i\omega_{lj}\tau}. \quad (3.42)$$

Ersetzt man nun im Zeitintegral die obere Grenze durch $t \rightarrow \infty$, so kann dieses unter Benutzung von

$$\int_0^\infty dk e^{ikx} = \pi\delta(x) + i\mathcal{P}\frac{1}{x} \quad (3.43)$$

berechnet werden, wobei \mathcal{P} den Cauchyschen Hauptwert bedeutet. Die obere Zeitintegralgrenze wird in der Literatur oft gleichzeitig mit Einführung der Markov-Näherung ersetzt, doch gibt es Untersuchungen [105], die diese Näherung unabhängig von der Markov-Näherung betrachten und sie stattdessen als *stationären Redfield-Tensor* bezeichnen. Für die Realteile von (3.41) und (3.42) erhält man nach analytischer Integration über Zeit und Frequenz

$$\text{Re}(\Gamma_{ljk}^+) = Q_{lj} Q_{ik} \begin{cases} J(\omega_{ki})(1 + n(\omega_{ki})) & : \omega_k > \omega_i, \\ J(\omega_{ik})n(\omega_{ik}) & : \omega_i > \omega_k, \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} J(\omega)n(\omega) & : \omega_i = \omega_k, \end{cases} \quad (3.44)$$

$$\text{Re}(\Gamma_{ljk}^-) = Q_{lj} Q_{ik} \begin{cases} J(\omega_{lj})(1 + n(\omega_{lj})) & : \omega_l > \omega_j, \\ J(\omega_{jl})n(\omega_{jl}) & : \omega_j > \omega_l, \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} J(\omega)n(\omega) & : \omega_j = \omega_l. \end{cases} \quad (3.45)$$

Dagegen muß man die Hauptwert-Integrale in den Imaginärteilen numerisch berechnen,

$$\text{Im}(\Gamma_{ljk}^+) = Q_{lj} Q_{ik} \frac{1}{\pi} \left[\mathcal{P} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)n(\omega)}{\omega - \omega_{ik}} - \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)(1 + n(\omega))}{\omega - \omega_{ki}} \right], \quad (3.46)$$

$$\text{Im}(\Gamma_{ljk}^-) = Q_{lj} Q_{ik} \frac{1}{\pi} \left[\mathcal{P} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)(1 + n(\omega))}{\omega - \omega_{lj}} - \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)n(\omega)}{\omega - \omega_{jl}} \right]. \quad (3.47)$$

Die Realteile bewirken die Relaxation des Systems, während die Imaginärteile, die auch als *Lamb-Verschiebung* bezeichnet werden, eine (geringe) Verschiebung der Energieeigenwerte des Systems verursachen.

Für die spektrale Dichte $J(\omega)$ in Gln. (3.44) bis (3.47) gibt es wie schon für H_B verschiedene Modelle [103]. Ein weitverbreitetes Modell ist die *Ohmsche Spektraldichte*,

$$J(\omega) = \eta \omega e^{-\omega/\omega_c}, \quad (3.48)$$

die auch im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden soll. Hierbei ist η ein Maß für die Kopplungsstärke zwischen System und Bad und ω_c bezeichnet die charakteristische Frequenz, bei welcher das Bad maximal an das System ankoppelt. Natürlich ist die spektrale Verteilung eines wirklichen chemischen Systems komplizierter, doch spiegelt bereits die Ohmsche Spektraldichte (3.48) die wesentlichen Merkmale einer dissipativen Umgebung wider. Zuletzt sei noch angemerkt, daß sich für die Ohmsche Spektraldichte in (3.44) und (3.45) $\lim_{\omega \rightarrow 0} J(\omega)n(\omega) = \eta k_B T$ ergibt.

3.4 Gültigkeit der Redfield-Theorie

Da die Redfield-Gleichung (3.30) auf verschiedenen Näherungen basiert, sind ihrer Anwendbarkeit gewisse Grenzen gesetzt, was bei der Wahl der Parameter für die System-Bad-Kopplung beachtet werden muß.

Bei der Herleitung der Redfield-Gleichung wird die System-Bad-Kopplung störungstheoretisch behandelt, was direkt impliziert, daß H_{SB} im Vergleich zu H_S und H_B klein sein muß. Um dieser Forderung gerecht zu werden, müssen für sämtliche Paare an Eigenzuständen die Redfield-Tensorelemente, welchen den Übergang zwischen diesen beiden Zuständen bestimmen, klein sein im Vergleich zur entsprechenden Systemfrequenz. Für den Realteil des stationären Redfield-Tensors erwächst daraus die Bedingung [105]

$$J(\omega) [1 + n(\omega)] \ll \omega, \quad (3.49)$$

wobei $\omega = \{\omega_{ki}, \omega_{lj}\}$ die Systemfrequenz bezeichnet [s. Gln. (3.44) und (3.45)]. Für die Ohmsche Spektraldichte (3.48) kann diese Bedingung umformuliert werden zu

$$\eta \ll e^{\omega/\omega_c} (1 - e^{-\omega/(k_B T)}). \quad (3.50)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite wird desto kleiner, je geringer die Systemfrequenz ω ist, was bedeutet, daß die Kopplung zwischen dicht beieinander liegenden (im Grenzfall entarteten) Eigenzuständen wesentlich stärker ist als die zwischen energetisch weit entfernten Eigenzuständen. Der Parameter η sollte daher für die kleinste auftretende Frequenz ω bestimmt werden. Für den Fall, daß $T = 0$ ist, vereinfacht sich Gl. (3.50) zu

$$\eta \ll e^{\omega/\omega_c}, \quad (3.51)$$

und mit dem Grenzfall entarteter Eigenzustände wird daraus die Forderung

$$\eta \ll 1. \quad (3.52)$$

Gleichung (3.50) zeigt auch, daß für endliche Temperaturen η kleiner gewählt werden muß im Vergleich zu $T = 0$, um eine vergleichbare störungstheoretische Behandlung zu garantieren.

Ein sicheres Indiz dafür, daß die Störungstheorie verletzt wurde, sind Populationen, die signifikant und fortdauernd negativ werden. Es ist bekannt, daß die Redfield-Theorie nicht notwendigerweise die Positivität der Dichtematrix garantiert [106, 107]. Allerdings sind die dabei auftretenden negativen Populationen nur transient und wahrscheinlich der Vernachlässigung des Imaginärteils des Redfield-Tensors zuzuschreiben. In diesem Fall konvergiert die Dichtematrix für $t \rightarrow \infty$ zum thermischen Gleichgewicht des ungekoppelten Systems, d.h. $\sigma(\infty) = e^{-H_S/(k_B T)} / \text{Tr}\{e^{-H_S/(k_B T)}\}$. Wird dagegen die Lamb-Verschiebung im Redfield-Tensor berücksichtigt, so konvergiert das System innerhalb der Störungstheorie zweiter Ordnung gegen $\sigma(\infty) = \text{Tr}_B\{e^{-H/(k_B T)}\} / \text{Tr}\{e^{-H/(k_B T)}\}$. Dauerhaft negative Populationen für diesen Zustand sind folglich gleichbedeutend mit der Verletzung der Störungstheorie [108, 109]. In [105] ist für ein Elektrontransfer-Modell demonstriert, wie eine zu große System-Bad-Kopplungsstärke zu negativen Populationen führen kann.

Die zweite fundamentale Näherung, die bei der Herleitung der Redfield-Gleichung (3.30) gemacht wurde, ist die Markov-Näherung, welche die Integro-Differentialgleichung (3.20) in die lineare Differentialgleichung (3.21) überführt. Diese Näherung impliziert, daß das System jegliches Wissen über seine Vergangenheit verliert. Ein quantitatives Argument für die Gültigkeit der Markov-Näherung läßt sich ausgehend von der Badkorrelationsfunktion (3.34) formulieren. Diese ist gekennzeichnet durch die Badkorrelationszeit τ_c , innerhalb derer die Badkorrelationsfunktion abklingt. Innerhalb des Zeitintervalls $0 \leq \tau \lesssim \tau_c$ ist also $G(\tau)$ verschieden von Null, während für $\tau \gtrsim \tau_c$ $G(\tau) = 0$ gilt und $\sigma(t - \tau)$ durch $\sigma(t)$ ersetzt werden kann. Um auch für $0 \leq \tau \lesssim \tau_c$ diese Substitution erlauben zu können, muß angenommen werden, daß $\tau_c \ll t_S$ ist, wobei t_S die charakteristische Zeit des Systems bezeichnet, welche der Abklingzeit des Systems entspricht. Unter dieser Voraussetzung wird sich die Dichtematrix während $0 \leq \tau \lesssim \tau_c$ nur unwesentlich ändern, so daß auch hier $\sigma(t - \tau)$ durch seinen aktuellen Wert $\sigma(t)$ ersetzt werden kann. Die Gültigkeit dieser Annahme wird im allgemeinen ohne nähere Prüfung vorausgesetzt, doch gibt es durchaus Methoden, die nicht-Markovsche Effekte im Rahmen der Redfield-Theorie berücksichtigen und z.B. in [107, 110] und Referenzen darin vorgestellt sind.

Die letzte Näherung, die zur Berechnung des Redfield-Tensors (3.31) mit den Beiträgen (3.44) bis (3.47) eingeführt wurde, ist die Verschiebung der oberen Grenze von t nach ∞ in den Zeitintegralen (3.32) und (3.33). Damit wird die Zeitabhängigkeit des Redfield-Tensors vernachlässigt und dieser als stationär angesehen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, sofern die Zeitskala τ_{st} , in der der Redfield-Tensor gegen seinen stationären Wert strebt, sehr viel kleiner ist als die charakteristische Zeit t_S des Systems. Wie aus den Gln. (3.32) und (3.33) hervorgeht, hängt τ_{st} zum einen von der Badkorrelationszeit τ_c und zum anderen von der Systemfrequenz ω ab. Die Annahme eines stationären Redfield-Tensors kann also zu falschen Ergebnissen führen, auch wenn die Markov-Näherung gültig ist ($\tau_c \ll t_S$), aber (fast) entartete Eigenzustände entscheidend für die Dynamik des Systems sind. In [105] wurde der Einfluß der Frequenz ω auf τ_{st} näher untersucht, doch soll im Rahmen dieser Arbeit davon ausgegangen werden, daß der stationäre Redfield-Tensor eine gültige Näherung ist und zu keinen gravierenden Fehlern in den Ergebnissen führt. Da in den Isomerisierungsmodellen entartete Eigenwerte von geringer Bedeutung sind und höchstens

zufällig auftreten, ist diese Annahme gerechtfertigt.

3.5 Säkularnäherung und nichtsäkularer Algorithmus

Zur Lösung der Redfield-Gleichung (3.30) ist es nicht notwendig, den Redfield-Tensor (3.31) explizit aufzustellen. Stattdessen wird ein Matrix-Multiplikationsschema [111] benutzt, welches das Skalierungsverhalten der numerischen Propagation von Gl. (3.30) von N^4 auf N^3 reduziert, wobei N den Rang der reduzierten Dichtematrix bezeichnet. Die Einführung der *Säkularnäherung* erlaubt es, das Skalierungsverhalten um eine weitere Größenordnung zu reduzieren, indem lediglich die resonanten Terme des Redfield-Tensors berücksichtigt werden. Diese sogenannten *säkularen Terme* genügen der Bedingung

$$\omega_{ij} - \omega_{kl} = 0. \quad (3.53)$$

Die Säkularnäherung vernachlässigt folglich die Kopplung zwischen den Elementen σ_{ij} und σ_{kl} der Dichtematrix, sofern $\omega_{ij} - \omega_{kl} \neq 0$ ist. Diese Näherung ist gerechtfertigt, wenn für die *nichtsäkularen Terme* die Bedingung

$$|\omega_{ij} - \omega_{kl}| \gg |R_{ijkl}| \quad (3.54)$$

erfüllt ist, was folgendermaßen erklärt werden kann: Im Wechselwirkungsbild ist die Redfield-Gleichung (3.30) gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\sigma}_{ij} = \sum_{k,l} e^{i(\omega_{ij} - \omega_{kl})t} R_{ijkl} \tilde{\sigma}_{kl}. \quad (3.55)$$

Diese Gleichung zeigt, daß der Effekt von R_{ijkl} sich zu Null mittelt während der Zeitdauer $1/|\omega_{ij} - \omega_{kl}|$, sofern die Bedingung (3.54) erfüllt ist. Das Element σ_{ij} der Dichtematrix wird also während dieser Zeit nicht durch Relaxation des Elements σ_{kl} beeinflusst. Die Gültigkeit der Säkularnäherung basiert damit auf störungstheoretischen Argumenten.

Die Bedingung $\omega_{ij} - \omega_{kl} = 0$ ist durch jeden der folgenden Fälle erfüllt: (i) $i = j, k = l$ und $i \neq k$, (ii) $i = k, j = l$ und $i \neq j$ sowie (iii) $i = j = k = l$. Darüber hinaus können säkulare Terme existieren, die die Bedingung (3.53) erfüllen, sich jedoch keinem der drei aufgeführten Fälle zuordnen lassen. Diese Situation ist bevorzugt in Systemen anzutreffen, die entartete Eigenzustände aufweisen oder bei denen die Eigenzustände gleichmäßig angeordnet sind wie z.B. beim harmonischen Oszillator. Geht man davon aus, daß die letztgenannten säkularen Terme nicht existieren und nur die drei oben genannten Fälle zutreffen, was im allgemeinen für anharmonische Potentiale eine zutreffende Annahme ist, so gelangt man zum sogenannten *Bloch-Modell* [25,34]. Das Bloch-Modell bewirkt eine Entkopplung zwischen den Diagonal- und Nichtdiagonalelementen der Dichtematrix σ . Die Diagonalelemente σ_{ii} , die sogenannten *Populationen*, gehorchen der Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ii}(t) = \sum_j R_{iijj} \sigma_{jj}(t), \quad (3.56)$$

während die Nichtdiagonalelemente, die sogenannten *Kohärenzen*, einen exponentiellen Zerfall zeigen,

$$\sigma_{ij}(t) = \sigma_{ij}(0)e^{(-i\omega_{ij} + R_{ijij})t}. \quad (3.57)$$

Es müssen folglich nur noch die Diagonalelemente numerisch propagiert werden, so daß das Bloch-Modell wie N^2 skaliert und damit aus numerischer Sicht attraktiv ist.

Das Bloch-Modell ist jedoch keine gültige Näherung, sofern säkulare Terme existieren, die keinem der Fälle (i) bis (iii) zuzuordnen sind. Wenn es darüber hinaus mehrere nichtsäkulare Terme gibt, die der Bedingung (3.54) nicht genügen, so führt die Säkularnäherung zu einer falschen Beschreibung der Systemdynamik. In verschiedenen Studien [32, 112, 113] wurde gezeigt, daß in solchen Fällen durch Vernachlässigung der nichtsäkularen Terme die Relaxationsrate überschätzt und die Kohärenz zu Beginn der Propagation unterschätzt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit trat nun das Problem auf, daß für einige Modelle der Photoisomerisierung die Reaktionsdynamik durch das numerisch attraktive Bloch-Modell aus oben aufgeführten Gründen nicht korrekt wiedergegeben wird, doch gleichzeitig die mit N^3 skalierende Redfield-Gleichung (3.30) nicht angewendet werden konnte – zumindest nicht in routinemäßigen Studien –, da N für die untersuchten Systeme zu groß ist und damit zu langen Rechenzeiten führt. Deshalb wurde innerhalb dieser Arbeit ein *nichtsäkularer Algorithmus* entwickelt, der einerseits eine verbesserte Beschreibung der Dynamik gegenüber der Säkularnäherung liefert und andererseits das zeitraubende N^3 -Skalierungsverhalten der Redfield-Gleichung umgeht. In diesem Algorithmus werden im Gegensatz zu (3.30) nicht alle nichtsäkularen Terme berücksichtigt, jedoch finden all jene Terme Eingang, die der Bedingung (3.54) nicht genügen [114]. In der Veröffentlichung [O4] ist der entwickelte nichtsäkulare Algorithmus detailliert beschrieben und soll deshalb an dieser Stelle nur skizziert werden.

Die Crux des nichtsäkularen Algorithmus liegt in der Entscheidung, welche Tensorelemente R_{ijkl} für ein gegebenes Element σ_{ij} der Dichtematrix berücksichtigt werden sollen. Als geeignete Bedingung hat sich hierbei erwiesen, daß all jene R_{ijkl} Eingang finden, für die

$$|\omega_{ij} - \omega_{kl}| \leq \alpha \quad (3.58)$$

erfüllt ist. Für $\alpha = 0$ ist der nichtsäkulare Algorithmus identisch mit der Säkularnäherung (jedoch nicht mit dem Bloch-Modell), während sich für $\alpha \rightarrow \infty$ die volle Redfield-Gleichung (3.30) ergibt. Für die Modelle der Photoisomerisierung, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, liefert $\alpha = 0.01$ eV Ergebnisse, die in guter Näherung denen der vollen Redfield-Gleichung entsprechen. In der programmtechnischen Implementierung des Algorithmus werden zum Zeitpunkt $t = 0$ für jedes Indexpaar $\{i, j\}$ die relevanten Indizes $\{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}$ gespeichert, für die (3.58) erfüllt ist. Die Redfield-Gleichung innerhalb des nichtsäkularen Algorithmus ist dann

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} = -i \omega_{ij} \sigma_{ij} + \sum_{k, l \in \{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}} R_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (3.59)$$

für die ein Skalierungsverhalten $f \cdot N^2$ mit $f \ll N$ resultiert.

Eine weitere Reduktion des Rechenaufwands konnte erreicht werden, indem zusätzlich zur Bedingung (3.58) gefordert wird, daß nur jene R_{ijkl} berücksichtigt werden, für die

$$|\sigma_{kl}|(t) \geq \beta \quad (3.60)$$

erfüllt ist. Numerische Studien haben gezeigt, daß $\beta = 10^{-4}$ ein guter Parameter ist, der einerseits die Anzahl der zu berücksichtigenden Tensorelemente R_{ijkl} signifikant reduziert und andererseits ein Ergebnis liefert, das dem für $\beta = 0$ entspricht. Da die Dichtematrix sich während der Propagation verändert, müssen aufgrund der Bedingung (3.60) die Indizes $\{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}$ regelmäßig neu bestimmt werden. Nach welcher Propagationszeit das erforderlich ist, hängt vom jeweiligen System ab. Für die in dieser Arbeit untersuchten Isomerisierungsmodelle ist es ausreichend, alle 100 fs $\{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}$ erneut festzulegen. Im Laufe der Propagation werden die Kohärenzen zerstört, so daß immer weniger σ_{kl} der Bedingung (3.60) genügen und folglich die Anzahl der zu berücksichtigenden Indizes $\{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}$ stetig abnimmt. Diese Tatsache führt zu einer deutlichen Beschleunigung des nichtsäkularen Algorithmus während der numerischen Propagation.

Mit dem nichtsäkularen Algorithmus besteht also nun die Möglichkeit, die Dynamik großer Systeme über die Säkularnäherung hinausgehend zu beschreiben.

3.6 Numerische Modellstudien

3.6.1 System-Bad-Kopplung für Isomerisierungsreaktionen

Bei chemischen Reaktionen reagiert die Umgebung auf die veränderte Molekülstruktur der Reaktionsprodukte, wodurch diese energetisch stabilisiert werden. Daher muß bei der Beschreibung von Photoisomerisierungen in kondensierter Phase die Wechselwirkung zwischen System und Bad derart gewählt werden, daß die Lokalisierung im Grundzustand der *cis*- oder *trans*-Konfiguration des isomerisierenden Moleküls modelliert werden kann. Ausgangspunkt hierfür ist Gl. (3.22), die die System-Bad-Wechselwirkung zwischen dem Systemoperator Q und dem Badoperator F festlegt. Der Badoperator F ist bereits in (3.36) definiert, während die explizite Form für den Systemoperator Q , wie er im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet, in diesem Abschnitt eingeführt wird. Es werden im folgenden Ein- und Zwei-Moden-Modelle behandelt, so daß sich Gl. (3.22) schreiben läßt als

$$H_{SB} = Q_{\varphi} F_{\varphi} + Q_q F_q, \quad (3.61)$$

wobei der erste Term die System-Bad-Wechselwirkung entlang der Torsionsmode und der zweite Term jene entlang der harmonischen Mode beschreibt. Für die Ein-Moden-Modelle entfällt der zweite Term in (3.61). Es wird ferner angenommen, daß sich der Redfield-Tensor (3.31) als Summe über die Systemmoden darstellen läßt, so daß für seine Beiträge

(3.32) und (3.33) folgt

$$\Gamma_{ljk}^+ = \sum_{a=\varphi,q} (Q_a)_{lj} (Q_a)_{ik} \int_0^t d\tau e^{-i\omega_{ik}\tau} G_a(\tau), \quad (3.62)$$

$$\Gamma_{ljk}^- = \sum_{a=\varphi,q} (Q_a)_{lj} (Q_a)_{ik} \int_0^t d\tau e^{-i\omega_{lj}\tau} G_a^*(\tau). \quad (3.63)$$

Es werden also jene Beiträge für Γ_{ljk}^+ und Γ_{ljk}^- ausgeschlossen, die die beiden Systemmoden φ und q miteinander koppeln. Um nun eine Lokalisierung im *trans*- oder *cis*-Grundzustand zu bewirken, werden folgende Ausdrücke für Q_φ und Q_q benutzt:

- Lokalisierung im *trans*-Grundzustand

$$Q_\varphi^T = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|(1 - \cos\varphi), \quad (3.64)$$

$$Q_q^T = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|q, \quad (3.65)$$

- Lokalisierung im *cis*-Grundzustand

$$Q_\varphi^C = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|(1 + \cos\varphi), \quad (3.66)$$

$$Q_q^C = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|q. \quad (3.67)$$

Da der Ausdruck $(1 - \cos\varphi)$ maximal für $\pm\pi$ ist, koppelt das Bad bei Verwendung von Q_φ^T auf der *trans*-Seite des Torsionspotentials. Im Zusammenspiel mit der Projektion auf den oberen diabatischen Zustand in Q_φ^T und Q_q^T wird somit die Relaxation in den adiabatischen *trans*-Grundzustand bewirkt. In analoger Weise koppeln Q_φ^C und Q_q^C das Bad mit der *cis*-Grundzustandskonfiguration des Moleküls. Im Rahmen dieser Arbeit findet weiterhin noch eine dritte, symmetrische System-Bad-Wechselwirkung Verwendung, in der das Bad an die *cis*- und *trans*-Konfiguration des elektronischen Grundzustands ankoppelt. Die Systemoperatoren Q_φ^S und Q_q^S hierfür sind gegeben durch

$$Q_a^S = \frac{1}{2}(Q_a^T + Q_a^C), \quad a = \varphi, q. \quad (3.68)$$

3.6.2 Mechanismus eines photochemischen Trichters

In der Veröffentlichung [O3] *Mechanism of a photochemical funnel: a dissipative wavepacket dynamics study* wird die Dynamik der ultraschnellen Konversion einer nichtadiabatischen Photoisomerisierung im Rahmen der Redfield-Theorie untersucht. Das isomerisierende Molekül wird durch ein Zwei-Moden-Modell (1.5) beschrieben. Es werden zwei verschiedene Modelle behandelt, die bis auf die nichtadiabatische Kopplung zwischen den Potentialenergieflächen identisch sind. Diese wird in dem einen Modell als vermiedene Kreuzung und in dem anderen als konische Durchschneidung (photochemischer Trichter) angenommen.

Die Umgebung des isomerisierenden Moleküls wird im Rahmen der Redfield-Theorie (3.30) behandelt. Da der Fokus dieser Untersuchung auf der Langzeitdynamik liegt und die

anfänglichen Kohärenzen, die die Isomerisierungsdynamik direkt nach der Photoanregung dominieren, von untergeordneter Bedeutung in dieser Studie sind, wird die Dynamik innerhalb der Säkularnäherung (3.53) beschrieben und das Bloch-Modell mit den beiden Bewegungsgleichungen (3.56) und (3.57) benutzt. Es soll eine *cis* \rightarrow *trans*-Photoisomerisierung beschrieben werden. Daher wird als Startkonfiguration der *cis*-Zustand gewählt und die System-Bad-Wechselwirkung (3.61) wird mit den Systemoperatoren Q_φ^T (3.64) und Q_q^T (3.65) dargestellt.

Als wesentliches Ergebnis dieser Studie wurde gefunden, daß das Modell mit der konischen Durchschneidung eine Größenordnung schneller isomerisiert als jenes mit der vermiedenen Kreuzung. Die hohe Effizienz des photochemischen Trichters bezüglich der Isomerisierungsreaktion kann erklärt werden durch das Zusammenspiel zwischen der starken räumlichen Lokalisierung der konischen Durchschneidung und der dissipativen Dynamik des molekularen Systems. Vergleicht man die Dynamik der beiden Isomerisierungsreaktionen ohne Berücksichtigung dissipativer Effekte, so sind nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Modellen zu finden, obwohl die nichtadiabatische Kopplung der vermiedenen Kreuzung räumlich viel weniger stark lokalisiert ist als bei der konischen Durchschneidung. Der photochemische Trichter allein kann also noch nicht die hohe Effizienz der mit ihm assoziierten Isomerisierungsreaktion erklären und nur die Hinzunahme dissipativer Effekte führt zur deutlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der vermiedenen Kreuzung. Die qualitative Übereinstimmung dieser Studie mit den Ergebnissen aus Pump-Probe-Experimenten an Isomerisierungsreaktionen zeigt, daß konische Durchschneidungen tatsächlich der zugrunde liegende Mechanismus von ultraschnellen Photoreaktionen ist.

3.6.3 Dekohärenz und Dissipation bei nichtadiabatischen Photoisomerisierungen

In der Veröffentlichung [O4] *Modeling of decoherence and dissipation in nonadiabatic photoreactions by an effective-scaling nonsecular Redfield algorithm* wird die Leistungsfähigkeit des nichtsäkularen Algorithmus, der in Abschnitt 3.5 vorgestellt und in [O4] erstmals veröffentlicht ist, getestet. Hierzu werden drei Modelle für eine nichtadiabatische *cis* \rightarrow *trans*-Photoisomerisierung herangezogen: ein Ein-Moden-Modell (1.3) mit vermiedener Kreuzung (1.4) sowie zwei Zwei-Moden-Modelle (1.5), die bis auf die nichtadiabatische Kopplung identisch sind. Das eine Zwei-Moden-Modell weist eine vermiedene Kreuzung auf, während das andere eine konische Durchschneidung hat. Als Startkonfiguration wird jeweils der *cis*-Zustand gewählt und die System-Bad-Wechselwirkung (3.61) wird mit den Systemoperatoren (3.64) und (3.65) dargestellt, um eine hohe Lokalisierung im *trans*-Grundzustand zu erreichen.

Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des nichtsäkularen Algorithmus mit der Bewegungsgleichung (3.59) werden die Ergebnisse, die mit diesem erhalten werden, mit jenen aus Rechnungen mit dem vollen Redfield-Tensor (3.30) sowie mit denen vom Bloch-Modell (3.56)-(3.57) verglichen. Während das Bloch-Modell eine gültige Näherung für das Ein-Moden-Modell ist, wird die Dynamik der beiden Zwei-Moden-Modelle durch dieses nicht

korrekt beschrieben. Die Anharmonizität des Torsionspotentials erlaubt die Vernachlässigung der nichtsäkularen Terme im Fall des Ein-Moden-Modells. Die zusätzliche harmonische Mode bei den Zwei-Moden-Modellen führt hingegen zu partiell äquidistanten und dicht beieinander liegenden Eigenwerten, so daß die nichtsäkularen Terme für die Dynamik an Bedeutung gewinnen. Der nichtsäkulare Algorithmus ist in der Lage, durch Berücksichtigung der wichtigsten nichtsäkularen Redfield-Tensorelemente die Dynamik im Rahmen der Redfield-Theorie korrekt zu beschreiben, während gleichzeitig die Rechenzeit um eine Größenordnung reduziert werden kann gegenüber der Rechnung mit vollem Redfield-Tensor.

Die Anwendung des nichtsäkularen Algorithmus zur Beschreibung der Dynamik der Zwei-Moden-Modelle hat wesentliche Unterschiede in der Dekohärenz an den beiden nicht-adiabatischen Kopplungen enthüllt. Um den Effekt der Dekohärenz quantitativ studieren zu können, werden verschiedene Maße der Kohärenz eingeführt. Eines davon ist die Reinheit eines Zustands, $\mathcal{P}(t) = \text{Tr}\{\sigma^2(t)\}$, die von $\mathcal{P}(t) = 1$ für einen reinen Zustand bis $\mathcal{P}(t) = 1/N$ für einen komplett vermischten Zustand reicht, und mit der linearen Entropie über $S(t) = 1 - \mathcal{P}(t)$ verknüpft ist [27]. Ferner wird eine Dekohärenzzeit t_d definiert und es zeigt sich, daß diese für das Zwei-Moden-Modell mit der vermiedenen Kreuzung ca. um einen Faktor 5 größer ist als für das Modell mit der konischen Durchschneidung, was in direkter Folge zu einer verlangsamten Dissipation im Fall der vermiedenen Kreuzung führt. Der nichtsäkulare Algorithmus nutzt mit der Bedingung (3.60) die Dekohärenz, um die Anzahl der zu berücksichtigenden nichtsäkularen Terme zu verringern, so daß dadurch der Algorithmus während der numerischen Propagation schneller wird. Da multidimensionale Systeme im allgemeinen kurze Dekohärenzzeiten aufweisen, bietet damit der nichtsäkulare Algorithmus eine Möglichkeit, große molekulare Systeme innerhalb der Redfield-Theorie über die Säkularnäherung hinausgehend zu beschreiben.

Kapitel 4

Pump-Probe-Spektroskopie

Die Pump-Probe-Spektroskopie gehört zu der Vielzahl an spektroskopischen Experimenten, die auf nichtlinearen optischen Phänomenen gründen.

Mit der Erfindung des Lasers und seiner erstmaligen Realisierung im Jahr 1960 mit einem Rubin-Kristall dauerte es nur noch ein weiteres Jahr, bis nichtlineare optische Effekte experimentell beobachtet wurden: Francken et al. [115] gelang die Erzeugung der zweiten Harmonischen, indem sie einen Rubin-Laserstrahl mit der Wellenlänge von 694 nm durch einen Quarz-Kristall propagierten, der dann im Ultravioletten bei 374 nm Strahlung abgab. Diese Entdeckung war die Geburtsstunde der nichtlinearen Optik als eigenständiger Forschungszeitung. Seitdem sind viele weitere nichtlineare optische Phänomene beobachtet worden, was auf theoretischer Seite zur Weiterentwicklung der Theorie über die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie führte [116]. Aber auch die optische Technologie wurde revolutioniert, so daß heute ultrakurze, nur einige Femtosekunden andauernde Laserpulse Standard sind, deren hohe Zeitaufösung z.B. als "Echtzeitkamera" für chemische Reaktionen genutzt werden kann.

Bei der Wechselwirkung eines Mediums mit dem elektrischen Feld eines Laserstrahls ist die optische Suszeptibilität χ diejenige Größe, die die optischen Eigenschaften des Mediums charakterisiert und seine Antwort auf das Laserfeld beinhaltet. Auf mikroskopischer Ebene ist χ durch die Struktur des Mediums festgelegt und führt als Reaktion auf das elektromagnetische Feld zu einer Polarisation im Medium. Diese *optische Polarisation* P steht im Mittelpunkt der weiteren Ausführungen und wird zunächst einmal in die lineare und nichtlineare Polarisation unterteilt:

$$\begin{aligned} P &= P^{(1)} + P_{\text{NL}}, \\ P_{\text{NL}} &= P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \end{aligned} \tag{4.1}$$

Die *lineare Polarisation* $P^{(1)}$ resultiert aus der einfachen Wechselwirkung des Mediums mit dem elektrischen Feld. Hierzu zählen Prozesse wie Absorption, Reflexion und Brechung. Die *nichtlineare Polarisation* P_{NL} enthält die Beiträge höherer Ordnung, $P^{(n)}$, die sich aus n -facher Wechselwirkung zwischen Materie und elektrischem Feld ergeben. Hierbei wechselwirken n Laserfelder mit den Wellenvektoren $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n$ und den Frequenzen

$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ mit dem Medium und generieren ein kohärentes Signal mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_s und der Frequenz ω_s . Die beiden Signalgrößen \mathbf{k}_s und ω_s können jede mögliche Summen- und Differenzkombination aus den beteiligten Wellenvektoren bzw. Frequenzen sein,

$$\begin{aligned}\mathbf{k}_s &= \pm \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \dots \pm \mathbf{k}_n, \\ \omega_s &= \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \dots \pm \omega_n,\end{aligned}$$

und die verschiedenen Experimente variieren in der Wahl von \mathbf{k}_s und ω_s .

Beispiele für Prozesse, die auf der nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung $P^{(2)}$ basieren, sind die Generation der zweiten Harmonischen ($\mathbf{k}_s = 2\mathbf{k}_1$, $\omega_s = 2\omega_1$) oder generell die Generation von Frequenzsummen und -differenzen ($\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2$, $\omega_s = \omega_1 \pm \omega_2$). Allerdings verschwindet $P^{(2)}$ für isotrope Medien mit Inversionszentrum, so daß in vielen Fällen die Polarisation dritter Ordnung $P^{(3)}$ der niedrigste nichtverschwindende Beitrag zur nichtlinearen Polarisation darstellt.

Es gibt eine Vielzahl an nichtlinearen optischen Phänomenen, die auf $P^{(3)}$ basieren und eine ebenso große Vielfalt an nichtlinearen Experimenten ermöglichen. Zu nennen sind hier die Generation der dritten Harmonischen, das Photon-Echo, *transient grating* oder auch kohärentes Anti-Stokes-Raman (CARS). Diesen Anwendungen ist gemein, daß die Richtung \mathbf{k}_s des Signals verschieden ist von allen ankommenden Feldern ($\mathbf{k}_s \neq \mathbf{k}_i$), und sie werden deshalb als *homodyne* Verfahren bezeichnet. In der anderen Gruppe von Experimenten, den *heterodynen* Verfahren, wird das Signal in Richtung eines der ankommenden Laserfelder gemessen. Hierzu zählen die *hole-burning*- und Pump-Probe-Spektroskopie. Letztere soll nun im Mittelpunkt der folgenden Ausführungen stehen.

4.1 Das Pump-Probe-Experiment

Die Grundidee des Pump-Probe (PP)-Experiments besteht darin, das zu untersuchende System durch einen ersten Laserpuls – dem *Pumpimpuls* – elektronisch anzuregen und die dadurch initiierte Photodynamik mittels eines zweiten, zeitverzögerten Pulses – dem *Probepuls* – abzutasten. Nachdem der Probepuls die zu untersuchende Probe passiert hat, erhält man durch Dispersion des Lichtstrahls eine Frequenzauflösung des Signals. Die Wiederholung des Anreg-Abtast-Vorgangs für unterschiedliche Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probepuls ergibt letztendlich ein frequenz- und zeitaufgelöstes Signal, welches die Dynamik des Systems widerspiegelt. In Abb. 4.1 ist zum besseren Verständnis der prinzipielle Aufbau eines PP-Experiments schematisch dargestellt. Dieser Skizze ist zu entnehmen, daß sich der Pumpimpuls in \mathbf{k}_1 -Richtung ausbreitet, die Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls mit Δt bezeichnet wird, und das Signal in Richtung \mathbf{k}_2 des Probepulses detektiert wird.

In der theoretischen Beschreibung des Pump-Probe-Experiments wird die Feld-Materie-

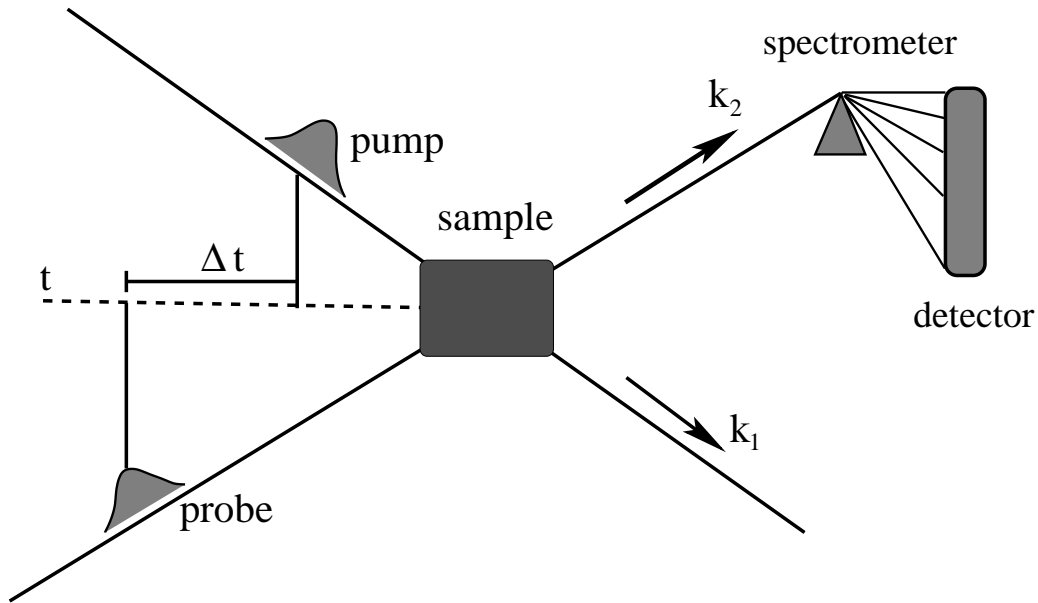


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Pump-Probe-Experiments.

Wechselwirkung im allgemeinen mit dem *semiklassischen* Wechselwirkungsoperator¹ [35]

$$\hat{H}_{\text{int}}(t) = \int d\mathbf{r} \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (4.2)$$

beschrieben, wobei über das makroskopische Probenvolumen integriert wird. Dieser Operator wird als *semiklassisch* bezeichnet, da das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ als klassische Größe behandelt wird, während die Polarisation $\hat{\mathbf{P}}$ als quantenmechanischer Operator eingeht.² Zur Berechnung der optischen Polarisation werden weitere Näherungen eingeführt. Es wird davon ausgegangen, daß die Laserpulse ausschließlich mit dem zu untersuchenden Molekül wechselwirken, während die Umgebung des Moleküls wie z.B. ein Lösungsmittel in keiner Weise durch den Pump- oder Probepuls beeinflusst wird. Die nichtlineare optische Polarisation der Probe ist daher ausschließlich dem Molekül zuzuschreiben und läßt sich über dessen reduzierte Dichtematrix [s. Gl. (3.5)] berechnen als

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \text{Tr}\{\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})\rho(t)\} = \text{Tr}\{\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})\sigma(t)\}. \quad (4.3)$$

Weiterhin wird davon ausgegangen, daß die Molekülausdehnung viel geringer als die Wellenlänge des eingestrahelten Feldes ist, so daß die *Dipolnäherung* gültig ist. Bei dieser werden die Moleküle als Punktdipole dargestellt, welche mit dem elektrischen Feld wechselwirken.

¹Dieser Ausdruck ist nur für nichtmagnetische Materialien gültig.

²Innerhalb dieses Abschnitts werden zur deutlichen Unterscheidung zwischen Operatoren und Erwartungswerten die Operatoren durch $\hat{}$ gekennzeichnet. Zudem werden zum besseren Verständnis vektorielle Größen fett geschrieben. In den folgenden Abschnitten werden diese beiden nomenklatorischen Betonungen wieder weggelassen, da sie für das Verständnis nicht mehr unbedingt erforderlich sind.

Der Operator für die elektrische Polarisation läßt sich dann schreiben als

$$\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) = \sum_m \hat{\mathbf{V}}_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \quad (4.4)$$

wobei $\hat{\mathbf{V}}$ den Dipoloperator bezeichnet und die Summe über alle Moleküle der Probe mit den Orten \mathbf{r}_m geht. Der Wechselwirkungsoperator (4.2) wird damit

$$\hat{H}_{\text{int}}(t) = \sum_m \hat{\mathbf{V}}_m \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (4.5)$$

Geht man weiterhin von einem *optisch dünnen* Medium aus, in dem die Moleküle nicht wechselwirken, so genügt es, die Feld-Materie-Wechselwirkung exemplarisch für ein einziges Molekül zu betrachten, so daß aus (4.5)

$$\hat{H}_{\text{int}}(t) = \hat{\mathbf{V}} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (4.6)$$

wird.

Im Gegensatz zur Polarisation wird das elektrische Feld von Beginn an klassisch behandelt, d.h. es wird durch seinen Erwartungswert dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Probe nicht auf das elektrische Feld rückwirkt und daher das Feld die Probe unverändert verläßt. Im Rahmen dieser Arbeit ist das elektrische Feld wie folgt definiert:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) \quad (4.7)$$

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}_i E_i(t) \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r}) + \text{c.c.} \quad (4.8)$$

$$E_i(t) = \frac{\mathcal{E}_i}{\sqrt{4\pi\alpha}\tau_i} e^{-(t-\Delta t)^2/(4\alpha\tau_i^2)} e^{-i\omega_i(t-t_i)}, \quad (4.9)$$

mit $\alpha = 1/(16 \ln 2)$ und $i = 1, 2$. Hierbei werden der Pumpuls $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t)$ und der Probepuls $\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t)$ als in Richtung \mathbf{e}_i polarisierte, gaußförmige Laserpulse angenommen mit den Pulsbreiten τ_i , den Trägerfrequenzen ω_i und den Feldstärken \mathcal{E}_i . Sie sind zentriert um die Zeiten $t = t_i$, wobei im Rahmen dieser Arbeit stets von $t_1 = 0$ und $t_2 = \Delta t$ ausgegangen wird.

Es soll nun die Absorption eines Probepulses nach nichtlinearer Anregung durch einen Pumpuls berechnet werden. Die Energie der Materie nach Wechselwirkung mit dem Probepuls ist der Erwartungswert des Hamiltonians

$$\hat{H}_{\text{tot}}(t) = \hat{H} + \hat{H}_{\text{int}}(t), \quad (4.10)$$

mit dem Hamiltonian \hat{H} (3.1) für das molekulare Gesamtsystem und dem Feld-Materie-Wechselwirkungsoperator \hat{H}_{int} (4.2):

$$W(t) = \text{Tr}\{\hat{H}_{\text{tot}}(t)\rho(t)\}. \quad (4.11)$$

Das gemessene Absorptionssignal ist proportional zur Änderung der Energie des Systems,

$$\frac{\partial W(t)}{\partial t} = \text{Tr}\left\{\frac{\partial \hat{H}_{\text{tot}}}{\partial t}\rho(t)\right\} + \text{Tr}\left\{\hat{H}_{\text{tot}}\frac{\partial \rho(t)}{\partial t}\right\}, \quad (4.12)$$

wobei der zweite Term verschwindet [35], so daß für die Energierate folgt

$$\frac{\partial W(t)}{\partial t} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t). \quad (4.13)$$

Ferner wird angenommen, daß durch Pump- und Probepuls die nichtlineare Polarisation

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{k}_s, t) \exp(i\mathbf{k}_s \mathbf{r} - i\omega_s t) \quad (4.14)$$

mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_s und der Frequenz ω_s generiert wurde. Zur Berechnung der zeitlichen Änderung des Probepulses wird die *slowly-varying-amplitude*-Näherung eingeführt, bei welcher davon ausgegangen wird, daß die zeitliche Änderung der Pulseinhüllenden klein im Vergleich zur Frequenz des Pulses ist, so daß folgt

$$\frac{\partial \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -i\mathbf{e}_2 \omega_2 [E_2(t) \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}) - E_2^*(t) \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{r})]. \quad (4.15)$$

Substitution dieses Ausdrucks in Gl. (4.13) ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(t)}{\partial t} = & -2\mathbf{e}_2 \omega_2 \operatorname{Im} \sum_s \{ E_2^*(t) P(\mathbf{k}_s, t) \exp[-i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_s) \mathbf{r} - i\omega_s t] \\ & - E_2(t) P(\mathbf{k}_s, t) \exp[i(\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_s) \mathbf{r} - i\omega_s t] \}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich PP-Signale in Richtung \mathbf{k}_2 des Probepulses behandelt, so daß $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_2$ folgt. Durch zeitliche Integration von (4.16) erhält man dann das PP-Signal. Hierbei wird die *rotating-wave*-Näherung (RWA) eingeführt, bei der nur resonante Übergänge mit $\omega_s = \omega_2$ berücksichtigt werden. Damit wird bei Integration über die Zeit nur der erste Term in (4.16) einen nichtverschwindenden Beitrag zum Signal liefern, da der zweite sich zu Null mittelt, und man erhält das *integrale* PP-Signal

$$I(\omega_2, \Delta t) = -2\omega_2 \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt E_2^*(t) P(k_2, t). \quad (4.17)$$

Um die Nomenklatur einfach zu halten, wurde in dieser Gleichung die Information über die Richtung des Probepulses sowie dessen Polarisationsvektor weggelassen. Ferner soll fortan $P(k_2, t) = \operatorname{Tr}\{\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{k}_2)\sigma(t)\}$ [s. Gl. (4.3)] bedeuten. Durch unterschiedliche Verzögerungszeiten Δt und Probefrequenzen ω_2 liefert damit das Signal $I(\omega_2, \Delta t)$ frequenz- und zeitaufgelöste Informationen über das angeregte Molekül.

In einem alternativen Detektionsschema ist die Probefrequenz ω_2 fixiert und der Probepuls wird nach Verlassen der Probe an einem Monochromator dispersiert (s. Abb. 4.1). Das entsprechende *dispersierte* Signal ergibt sich formal durch Fouriertransformation von Gl. (4.17),

$$S(\omega, \Delta t) = -2\omega \operatorname{Im} E_2^*(\omega) P(\omega), \quad (4.18)$$

wobei $E_2(\omega)$ und $P(\omega)$ die Fouriertransformierten von $E_2(t)$ bzw. $P(k_2, t)$ bezeichnen und ω die dispersierte Frequenz ist. Damit liefert das dispersierte PP-Signal $S(\omega, \Delta t)$ ebenfalls ein frequenz- und zeitaufgelöstes Spektrum und Integration über alle Frequenzen des dispersierten Spektrums führt wiederum auf das integrale Signal.

Abschließend sei noch erwähnt, daß in dieser Arbeit ausschließlich Differenzspektren betrachtet werden, die sich aus der Differenz der Polarisation für eine Messung mit und ohne Präparation des Systems durch den Pumpuls ergeben, d.h.

$$P(k_2, t) \equiv P_{\text{pump on}}(k_2, t) - P_{\text{pump off}}(k_2, t). \quad (4.19)$$

Ferner ist die Vorzeichenkonvention für das Signal derart gewählt, daß dieses positiv für Absorption (Energiegewinn für das System) und negativ für Emission (Energieverlust für das System) ist.

4.2 Störungstheoretische Behandlung der Polarisation

Die Dynamik des Gesamtsystems mit dem Hamiltonian H_{tot} aus Gl. (4.10) wird wieder durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung (3.4) beschrieben,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= -i[H_{\text{tot}}(t), \rho(t)] \\ &= -i\mathcal{L}_{\text{tot}}(t)\rho(t) = -i\mathcal{L}\rho(t) - i\mathcal{L}_{\text{int}}(t)\rho(t). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Zur störungstheoretischen Berechnung der Polarisation wird die Dichtematrix nach der Ordnung des elektrischen Feldes entwickelt, d.h.

$$\rho(t) = \rho^{(0)}(t) + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \dots, \quad (4.21)$$

wobei $\rho^{(n)}$ den Beitrag n -ter Ordnung zwischen Feld-Materie-Wechselwirkung bezeichnet. Es wird davon ausgegangen, daß nur das eigentliche System mit dem elektrischen Feld wechselwirkt, so daß man analog zu Gl. (3.19) schreiben kann

$$\rho^{(n)}(t) = \sigma^{(n)}(t)\rho_B(0). \quad (4.22)$$

Ferner wird angenommen, daß sich das System vor der Einwirkung des Feldes im thermischen Gleichgewicht bezüglich seines Hamiltonians H [s. Gl. (3.1)] befindet und somit

$$\sigma^{(0)}(t) = \sigma(-\infty) = e^{-H/(k_B T)} / \text{Tr}\{e^{-H/(k_B T)}\} \quad (4.23)$$

ist, wobei im folgenden die Bezeichnung $\sigma^{\text{eq}} = \sigma(-\infty)$ Verwendung finden soll. Die Dynamik des Systems wird dann durch die zeitgeordnete Entwicklung

$$\begin{aligned} \sigma^{(n)}(t) &= i^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \\ &\quad \times \mathcal{G}(t - \tau_n) \mathcal{L}_{\text{int}}(\tau_n) \mathcal{G}(\tau_n - \tau_{n-1}) \mathcal{L}_{\text{int}}(\tau_{n-1}) \cdots \mathcal{G}(\tau_2 - \tau_1) \mathcal{L}_{\text{int}}(\tau_1) \mathcal{G}(\tau_1 - t_0) \sigma(t_0) \end{aligned} \quad (4.24)$$

beschrieben, wobei der allgemeine Fall $t_0 \rightarrow -\infty$ gelten soll und τ_i mit $t \geq \tau_n \geq \cdots \geq \tau_1 \geq t_0$ sind die Zeiten, zu denen das System mit dem elektrischen Feld wechselwirkt. In Gl. (4.24) bezeichnet

$$\mathcal{G}(\tau) = \Theta(\tau) \exp(-i\mathcal{L}\tau) \quad (4.25)$$

die Greensche Funktion im Liouville-Raum mit $\Theta(\tau)$ als der Heavyside-Funktion; sie beschreibt die feldfreie Entwicklung des Systems zwischen den Feld-Materie-Wechselwirkungen. Hierbei ist der Liouvillesche Zeitentwicklungsoperator definiert als

$$\exp(-i\mathcal{L}\tau)\rho(t) = \exp(-iH\tau)\rho(t) \exp(iH\tau). \quad (4.26)$$

Da $\sigma(t_0)$ die Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht bezeichnet, gilt

$$\mathcal{G}(\tau_1 - t_0)\sigma(t_0) = \sigma(t_0) = \sigma^{\text{eq}}. \quad (4.27)$$

Der Liouville-Wechselwirkungsoperator läßt sich innerhalb der Dipolnäherung (4.6) als³

$$\mathcal{L}_{\text{int}} = \mathcal{V}E(r, t) \quad (4.28)$$

darstellen, wobei \mathcal{V} der zeitunabhängige Dipoloperator im Liouville-Raum ist. Führt man noch die folgenden Substitutionen bezüglich der Zeitvariablen durch (s. Abb. 4.2),

$$t_1 = \tau_2 - \tau_1 \quad t_2 = \tau_3 - \tau_2 \quad \cdots \quad t_n = t - \tau_n,$$

so erhält man

$$\begin{aligned} \sigma^{(n)}(t) = & i^n \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \cdots \int_0^\infty dt_1 \mathcal{G}(t_n) \mathcal{V} \mathcal{G}(t_{n-1}) \mathcal{V} \cdots \mathcal{G}(t_1) \mathcal{V} \sigma^{\text{eq}} \\ & \times E(r, t - t_n) E(r, t - t_n - t_{n-1}) \cdots E(r, t - t_n - t_{n-1} - \cdots - t_1). \end{aligned} \quad (4.29)$$

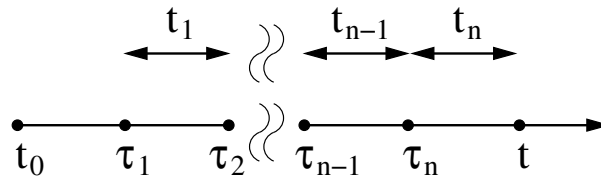


Abbildung 4.2: Zeitvariablen aus Gln. (4.24) und (4.29). Die Dichtematrix wird für den Zeitpunkt t berechnet und Ausgangspunkt ist t_0 . Die Wechselwirkung zwischen Feld und System findet zu den Zeitpunkten $\tau_1 \leq \tau_2 \leq \cdots \leq \tau_n$ statt und $t_1 \cdots t_n$ sind die Intervalle zwischen diesen Wechselwirkungen.

Innerhalb der Dipolnäherung (4.4) ergibt sich dann der Beitrag n -ter Ordnung zur Polarisation analog zu Gl. (4.3) als

$$P^{(n)}(r, t) = \text{Tr}\{V\sigma^{(n)}(t)\}. \quad (4.30)$$

³Fortan wird keine Vektorschreibweise mehr verwendet. Für das elektrische Feld bedeutet das, daß $E(r, t) \equiv \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ [s. Gl. (4.7)], $E_i(r, t) \equiv \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$ [s. Gl. (4.8)] und $E(t)$ entspricht weiterhin Gl. (4.9).

Die Polarisation $P^{(n)}$ besteht folglich aus Produkten, die $(n+1)$ mal den Dipoloperator V enthalten, wie die Gleichung

$$P^{(n)}(r, t) = \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \cdots \int_0^\infty dt_1 S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) \times E(r, t - t_n) E(r, t - t_n - t_{n-1}) \cdots E(r, t - t_n - t_{n-1} - \cdots - t_1) \quad (4.31)$$

beweist, wobei

$$S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) = i^n \text{Tr}\{V\mathcal{G}(t_n)\mathcal{V}\mathcal{G}(t_{n-1})\mathcal{V}\cdots\mathcal{G}(t_1)\mathcal{V}\sigma^{\text{eq}}\} \quad (4.32)$$

die *Antwortfunktion n -ter Ordnung* bezeichnet. Diese enthält die komplette Information über die Reaktion des Systems auf das elektrische Feld und ist letztlich die Schlüsselgröße bei der Berechnung von optischen Spektren.

Im Rahmen dieser Arbeit stehen PP-Experimente im Mittelpunkt. Bei diesen ist $P^{(3)}$ der entscheidende nichtlineare Beitrag zur Polarisation, da die höheren Ordnungen der Feld-Materie-Wechselwirkung unter der Annahme schwacher Felder, die Voraussetzung für die störungstheoretische Behandlung sind, verschwinden. Weiterhin soll davon ausgegangen werden, daß der Pumpimpuls zum Zeitpunkt $t = 0$ stets vor dem Probepuls zum Zeitpunkt $t = \Delta t$ liegt. Im Differenz-PP-Spektrum in k_2 -Richtung tragen zudem nur solche Terme bei, die zweiter Ordnung im Pump- und im Probepuls sind, so daß folgt

$$P^{(3)}(k_2, t) = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \times [E_2(t - t_3)E_1^*(t - t_3 - t_2)E_1(t - t_3 - t_2 - t_1) + E_2(t - t_3)E_1(t - t_3 - t_2)E_1^*(t - t_3 - t_2 - t_1)]. \quad (4.33)$$

Die Antwortfunktion 3. Ordnung läßt sich schreiben als

$$\begin{aligned} S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) &= i^3 \text{Tr}\{V\mathcal{G}(t_3)\mathcal{V}\mathcal{G}(t_2)\mathcal{V}\mathcal{G}(t_1)\mathcal{V}\sigma^{\text{eq}}\} \\ &= -i\Theta(t_3)\Theta(t_2)\Theta(t_1)\text{Tr}\{V(t_3 + t_2 + t_1)\mathcal{V}(t_2 + t_1)\mathcal{V}(t_1)\mathcal{V}(0)\sigma^{\text{eq}}\} \\ &=: -i\Theta(t_3)\Theta(t_2)\Theta(t_1)\text{Tr}\{V_t\mathcal{V}_3\mathcal{V}_2\mathcal{V}_1\sigma^{\text{eq}}\}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

wobei die zeitabhängigen Dipoloperatoren als

$$\mathcal{V}(t) = \exp(i\mathcal{L}t)\mathcal{V}\exp(-i\mathcal{L}t), \quad (4.35)$$

$$V(t) = \exp(iHt)V\exp(-iHt) \quad (4.36)$$

definiert sind. Die Wirkung des Liouville-Operators $\mathcal{V}(t)$ ist gegeben durch die Kommutatorbeziehung

$$\mathcal{V}(t)\sigma(t) = [V(t), \sigma(t)]. \quad (4.37)$$

Die drei \mathcal{V} -Faktoren in Gl. (4.34) können also von links oder von rechts wirken, so daß sich insgesamt $2^3 = 8$ Beiträge zu $S^{(3)}$ ergeben:

$$\begin{aligned} S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) &= -i\Theta(t_3)\Theta(t_2)\Theta(t_1) \\ &\times \text{Tr}\{V_t V_2 \sigma^{\text{eq}} V_1 V_3 + V_t V_1 \sigma^{\text{eq}} V_2 V_3 + V_t V_3 V_2 V_1 \sigma^{\text{eq}} + V_t V_3 \sigma^{\text{eq}} V_1 V_2 \\ &\quad - V_t V_3 V_2 \sigma^{\text{eq}} V_1 - V_t V_3 V_1 \sigma^{\text{eq}} V_2 - V_t V_2 V_1 \sigma^{\text{eq}} V_3 - V_t \sigma^{\text{eq}} V_1 V_2 V_3\} \end{aligned} \quad (4.38)$$

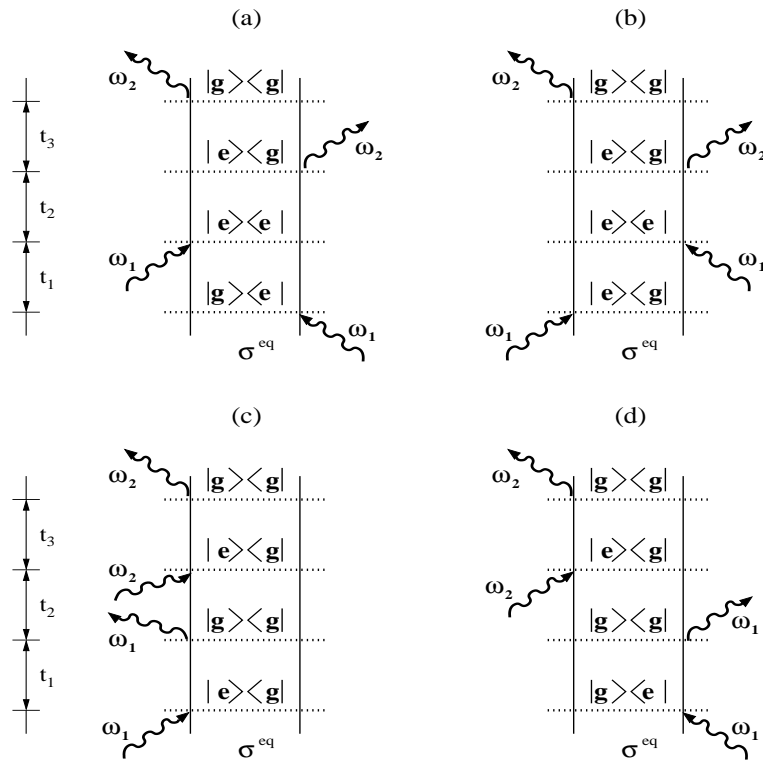


Abbildung 4.3: Feynman-Diagramme für das PP-Signal innerhalb RWA. Die Diagramme repräsentieren die Beiträge (a) $V_t V_2 \sigma^{eq} V_1 V_3$, (b) $V_t V_1 \sigma^{eq} V_2 V_3$, (c) $V_t V_3 V_2 V_1 \sigma^{eq}$ und (d) $V_t V_3 \sigma^{eq} V_1 V_2$. Ausgangspunkt ist jeweils die Dichtematrix σ^{eq} . Bei (a) und (b) wird durch den Pumpuls der angeregte elektronischen Zustand populiert ($\sigma = |e\rangle\langle e|$), während bei (c) und (d) die Dynamik im Grundzustand ($\sigma = |g\rangle\langle g|$) abgetastet wird. Zur generellen Erklärung von Feynman-Diagrammen siehe z.B. [35].

Die vier letzten Terme innerhalb der Spur fallen durch die RWA weg. In Abb. 4.3 ist mittels Feynman-Diagrammen die Wirkung der vier anderen Beiträge illustriert. Dabei beinhalten die beiden Terme $V_t V_2 \sigma^{eq} V_1 V_3$ und $V_t V_1 \sigma^{eq} V_2 V_3$ die Dynamik im angeregten Zustand zwischen Pump- und Probepuls und sind z.B. als stimulierte Emission im PP-Signal zu sehen. Dagegen führen die beiden Beiträge $V_t V_3 V_2 V_1 \sigma^{eq}$ und $V_t V_3 \sigma^{eq} V_1 V_2$ zum Resonanz-Raman-Signal und repräsentieren folglich die Dynamik im Grundzustand nach Anregung durch den Pumpuls.

In der Möglichkeit, Einzelbeiträge berechnen und untersuchen zu können, liegt die große Stärke der Störungstheorie. Vom numerischen Standpunkt aus betrachtet, stellt aber die Bestimmung der nichtlinearen Antwortfunktion $S^{(n)}$ keine leichte Aufgabe dar, wenn – wie in fast allen realistischen Fällen – die Zeitintegrale nicht analytisch ausgewertet werden können und die Dichtematrix numerisch propagiert werden muß. Eine Möglichkeit, diesem Problem zu entgehen, ist durch die Doorway-Window-Darstellung des PP-Experiments

gegeben, wie im folgenden Abschnitt 4.3 näher ausgeführt wird.

4.3 Doorway-Window-Darstellung des Pump-Probe-Experiments

Die *Doorway-Window-Darstellung* des PP-Experiments basiert auf der störungstheoretischen Behandlung der Polarisation. Um die Zeitintegrale in Gl. (4.33) zur Berechnung der Polarisation dritter Ordnung analytisch lösen zu können, wird angenommen, daß der Pump- und der Probepuls zeitlich nicht überlappen. Weiterhin wird die Dissipation während der Materie-Feld-Wechselwirkung vernachlässigt, wie bei der folgenden Herleitung ersichtlich wird.

Mit der Polarisation dritter Ordnung (4.33) läßt sich das integrale Signal (4.17) als

$$\begin{aligned}
I(\omega_2, \Delta t) = & -2\omega_2 \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt_3 \int_0^{\infty} dt_2 \int_0^{\infty} dt_1 S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \\
& \times [E_2^*(t+t_3)E_2(t)E_1^*(t-t_2)E_1(t-t_2-t_1) \\
& + E_2^*(t+t_3)E_2(t)E_1(t-t_2)E_1^*(t-t_2-t_1)]
\end{aligned} \tag{4.39}$$

schreiben, wobei die Integrationsvariable t durch $t+t_3$ substituiert wurde. Wenn der Probepuls nach dem Ende des Pumpulses kommt, so kann man das PP-Experiment als einen Drei-Stufen-Prozeß betrachten: Präparation, Propagation und Detektion. Der Pumpuls präpariert das System im sogenannten *Doorway-Zustand*, welcher dann propagiert wird bis zur Verzögerungszeit Δt , zu welcher der Probepuls das System abtastet. Der Probepuls kann bildlich gesprochen als *Window* für das System aufgefaßt werden. Um formal zu diesem Drei-Stufen-Bild zu kommen, ist es sinnvoll, die Integrationsvariable t_2 durch $t' = t + \Delta t - t_2$ zu ersetzen. Unter Benutzung der Identität $\mathcal{G}(t_2) = \mathcal{G}(t)\mathcal{G}(\Delta t)\mathcal{G}(-t')$ erhält man

$$\begin{aligned}
I(\omega_2, \Delta t) = & 2\omega_2 \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt_3 \int_{-\infty}^{t+\Delta t} dt' \int_0^{\infty} dt_1 \\
& \times [E_2^*(t+t_3)E_2(t)E_1^*(t')E_1(t'-t_1) + E_2^*(t+t_3)E_2(t)E_1(t')E_1^*(t'-t_1)] \\
& \times \operatorname{Tr}\{V\mathcal{G}(t_3)V\mathcal{G}(t)\mathcal{G}(\Delta t)\mathcal{G}(-t')V\mathcal{G}(t_1)V\sigma^{\text{eq}}\},
\end{aligned} \tag{4.40}$$

wobei im Zeitargument für den Pumpuls Δt aufgrund der Wahl der Definition für das elektrische Feld $E_i(t)$ in Gl. (4.9) wegfällt. Unter der Annahme zeitlich nichtüberlappender Pump- und Probepulse kann die obere Grenze $t + \Delta t$ für die Integration über t' durch ∞ ersetzt werden. In diesem Fall kann das Signal als

$$I(\omega_2, \Delta t) = 2\omega_2 \operatorname{Tr}\{W(\omega_2)\mathcal{G}(\Delta t)D(\omega_1)\} \tag{4.41}$$

geschrieben werden mit

$$D(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_0^{\infty} dt_1 E_1^*(t')E_1(t'-t_1)[\mathcal{G}(-t')V\mathcal{G}(t_1)V\sigma^{\text{eq}}] + \text{h.c.}, \tag{4.42}$$

$$W(\omega_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt_3 E_2^*(t+t_3)E_2(t)[V\mathcal{G}(t_3)V\mathcal{G}(t)] + \text{h.c.} \tag{4.43}$$

Hierbei bezeichnet $D(\omega_1)$ den *Doorway-Operator*, der das System durch den Pumpuls präpariert, und der *Window-Operator* $W(\omega_2)$ definiert die Detektion durch den Probepuls. Die Zeitentwicklung zwischen Pump- und Probepuls wird durch $\mathcal{G}(\Delta t)$ beschrieben. Mit dieser Definition für den Window-Operator, genauer gesagt durch Einführung des hermitisch Komplexen in Gl. (4.43), ist das Signal (4.41) nicht mehr RWA-limitiert. Damit werden die beiden Komponenten $e^{+i\omega_2 t}$ und $e^{-i\omega_2 t}$ des Probepulses berücksichtigt, was für die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Torsionspotentiale notwendig ist, da die diabatischen elektronischen Zustände $|\psi_0\rangle$ und $|\psi_1\rangle$ entlang der Torsionsmode φ vertauschen [s. Gln. (1.3b) und (1.3c) sowie Abb. 1.1].

Wird während des Pump- und des Probepulses die Wechselwirkung des Systems mit seiner Umgebung vernachlässigt, was formal zu der Substitution des Liouville-Operators \mathcal{L} durch den System-Liouvillian \mathcal{L}_S in der Greenschen Funktion $\mathcal{G}(t)$ in Gl. (4.25) führt, so erhält man für den Doorway-Operator [35, 39]

$$D_e(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_0^{\infty} dt_1 E_1^*(t') E_1(t' - t_1) \times \left[e^{iHst'} e^{-iHst_1} V \sigma^{\text{eq}} e^{iHst_1} V e^{-iHst'} \right] + \text{h.c.}, \quad (4.44)$$

$$D_g(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_0^{\infty} dt_1 E_1^*(t') E_1(t' - t_1) \times \left[e^{iHst'} V e^{-iHst_1} V \sigma^{\text{eq}} e^{iHst_1} e^{-iHst'} \right] + \text{h.c.}, \quad (4.45)$$

wobei $D(\omega_1) = D_e(\omega_1) + D_g(\omega_1)$ ist. Der Pumpuls regt einen Teil der Moleküle an und populierte damit den angeregten elektronischen Zustand. Die entsprechende Dichtematrix ist durch $D_e(\omega_1)$ gegeben. Der andere Teil der Moleküle wird entweder vom Pumpuls an- und wieder abgeregt bzw. bleibt vom Pumpuls unbeeinflusst, was in der Grundzustandsdichte $D_g(\omega_1)$ seine Entsprechung findet. In Abb. 4.3 ist $D_e(\omega_1)$ durch die Feynman-Diagramme (a) und (b) repräsentiert, während in (c) und (d) die Beiträge zu $D_g(\omega_1)$ dargestellt sind. In analoger Weise kann der Window-Operator geschrieben werden als

$$W(\omega_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt_3 E_2^*(t + t_3) E_2(t) \times \left[e^{iHst} e^{iHst_3} V e^{-iHst_3} V e^{-iHst} - e^{iHst} V e^{iHst_3} V e^{-iHst_3} e^{-iHst} \right] + \text{h.c.} \quad (4.46)$$

Um die Zeitintegrale in den Gln. (4.44) bis (4.46) analytisch lösen zu können, wird zum einen zur Eigenzustandsdarstellung des Systems übergegangen und zum anderen werden gaußförmige Laserpulse, wie in Gl. (4.9) definiert, angenommen. Die Einzelheiten dieser Integration sind im Angang B der Veröffentlichung [O5] aufgeführt. Letztendlich erhält man für den Doorway-Operator

$$D_e(\omega_1) = \sum_{a,b,d} |b\rangle \langle d| \sigma_{aa}^{\text{eq}} V_{ba} V_{ad} e^{-\alpha\tau_1^2 [(\omega_1 - \omega_{ba})^2 + (\omega_1 - \omega_{da})^2]}, \quad (4.47)$$

$$D_g(\omega_1) = \frac{1}{2} \sum_{a,b,c} |c\rangle \langle a| V_{cb} V_{ba} e^{-\alpha\tau_1^2 [(\omega_1 - \omega_{ba})^2 + (\omega_1 - \omega_{bc})^2]} \times \{ \sigma_{aa}^{\text{eq}} + \sigma_{cc}^{\text{eq}} + (\sigma_{aa}^{\text{eq}} - \sigma_{cc}^{\text{eq}}) \times \text{erf}[i\sqrt{\alpha/2} \tau_1 (2\omega_1 - \omega_{ba} - \omega_{bc})] \}, \quad (4.48)$$

wobei σ_{aa}^{eq} die Population des a -ten Eigenzustands im thermischen Gleichgewicht bezeichnet und $\text{erf}(iy)$ die Fehlerfunktion mit einem rein imaginären Argument ist [48]. Die Notation ist derart gewählt, daß die Eigenzustände $|a\rangle$ und $|c\rangle$ zum diabatischen elektronischen Grundzustand gehören, während $|b\rangle$ und $|d\rangle$ mit dem diabatischen ersten angeregten elektronischen Zustand assoziiert sind. Die Gaußfunktionen in (4.47) und (4.48) enthalten die Resonanzbedingungen für den elektronischen Übergang, die von der Pulsfrequenz ω_1 und der Pulsdauer τ_1 abhängen. Dabei führt ein kurzer Pumpimpuls zur Anregung von vielen Zuständen, was sich spektroskopisch in einem breiten Signal ausdrückt. Je länger der Puls, desto schärfer wird der Übergang. Der Dipoloperator V_{ab} in der Eigenzustandsdarstellung kann auch als

$$V_{ab} = \mu f_{ab} \quad (4.49)$$

geschrieben werden, wobei der elektronische Dipoloperator μ in Gl. (1.8) definiert ist und $f_{ab} = \langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle = f_{ba}$ bezeichnet den Franck-Condon-Faktor für den Übergang zwischen den Eigenzuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$. In vollkommener Analogie erhält man für den Window-Operator

$$W(\omega_2) = \sum_{c,b,d} |b\rangle\langle d| V_{bc} V_{cd} \left\{ e^{-\alpha\tau_2^2[(\omega_2+\omega_{bc})^2+(\omega_2+\omega_{dc})^2]} - e^{-\alpha\tau_2^2[(\omega_2-\omega_{bc})^2+(\omega_2-\omega_{dc})^2]} \right\}, \quad (4.50)$$

der zwei verschiedene Typen an Resonanzbedingungen ($\omega_2 + \omega_{bc}$ und $\omega_2 - \omega_{bc}$) enthält, da bei der Herleitung des Window-Operators auf die RWA verzichtet wurde. Weiterhin sei angemerkt, daß $W(\omega_2)$ nicht auf Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand $|\psi_0\rangle$ und dem ersten elektronisch angeregten Zustand $|\psi_1\rangle$ beschränkt sein muß. Im Rahmen dieser Arbeit wird z.B. auch die transiente Absorption vom Zustand $|\psi_1\rangle$ in den elektronisch höher angeregten Zustand $|\psi_2\rangle$ betrachtet. Um diesem Übergang Rechnung zu tragen, wird der Dipoloperator $V_{ab} = (|\psi_1\rangle\mu_{12}\langle\psi_2| + \text{h.c.})f_{ab}$ anstelle von (4.49) zur Berechnung von $W(\omega_2)$ benutzt.

Ist man statt des integralen Signals am dispersierten Signal (4.18) interessiert, so läßt sich dieses auch innerhalb des Doorway-Window-Formalismus (4.41) darstellen, wobei der Window-Operator $W(\omega_2)$ durch sein fouriertransformiertes Analogon

$$W(\omega, \omega_2) = \frac{1}{2\pi} E_2^*(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt_3 E_2(t) e^{i(\omega t + \omega_2 t_3)} \times [e^{iHst} e^{iHst_3} V e^{-iHst_3} V e^{-iHst} - e^{iHst} V e^{iHst_3} V e^{-iHst_3} e^{-iHst}] + \text{h.c.} \quad (4.51)$$

ersetzt werden muß. In der Eigenzustandsbasis des Systems können unter der Annahme

von gaußförmigen Laserpulsen alle Zeitintegrale gelöst werden und man erhält

$$\begin{aligned}
W(\omega, \omega_2) &= \frac{i}{2\pi} \sum_{c,b,d} |b\rangle\langle d| V_{bc} V_{cd} e^{-\alpha(\tau_2 \Delta\omega)^2} \\
&\times \left\{ e^{-\alpha\tau_2^2(\omega_{bd}-\Delta\omega)^2} \left(\frac{1}{\omega_2 + \omega_{bc} + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega_2 - \omega_{dc} + i\varepsilon} \right) \right. \\
&\quad \left. + e^{-\alpha\tau_2^2(\omega_{bd}+\Delta\omega)^2} \left(\frac{1}{\omega_2 - \omega_{bc} - i\varepsilon} - \frac{1}{\omega_2 + \omega_{dc} - i\varepsilon} \right) \right\}, \quad (4.52)
\end{aligned}$$

wobei $\Delta\omega = \omega_2 - \omega$ ist und ε eine positive, unendlich kleine Zahl bezeichnet.

Die Gln. (4.47) bis (4.50) sowie (4.52) stellen die finalen Ausdrücke zur Berechnung von PP-Spektren nach Gl. (4.41) dar. Innerhalb des Redfield-Formalismus erfordert die Berechnung der Operatoren D_g, D_e und W keinen größeren Aufwand, da die Redfield-Theorie bereits auf der Eigenzustandsdarstellung des Systems basiert und die Eigenwerte und -zustände von daher bekannt sind. Die Doorway- und Window-Operatoren werden zu Beginn der Redfield-Rechnung einmalig initialisiert. Der Doorway-Operator wird dann bis zur Verzögerungszeit Δt innerhalb des Redfield-Formalismus propagiert, d.h. zwischen Pump- und Probepuls wird die Wechselwirkung zwischen System und Bad berücksichtigt. Am Zeitpunkt $t = \Delta t$ wird das Signal als $I(\omega_2, \Delta t) = \text{Tr}\{W(\omega_2)\sigma(\Delta t)\}$ mit $\sigma(\Delta t) = \mathcal{G}(\Delta t)D(\omega_1)$ berechnet. Dieser Rechenschritt skaliert wie N^2 , so daß letztendlich die vorherige Redfield-Propagation im wesentlichen die Rechenzeit bestimmt. Damit stellt innerhalb der Redfield-Theorie der Doorway-Window-Formalismus das Mittel der Wahl zur Berechnung von PP-Spektren dar.

4.4 Nichtstörungstheoretische Berechnung des Pump-Probe-Signals

Der direkte Zugang zur Berechnung der Polarisierung (4.3) besteht in der numerischen Propagation der Liouville-von-Neumann-Gleichung (4.20) mit dem zeitabhängigen Gesamt-Hamiltonian H_{tot} . Diese Methode wurde im Rahmen des Wellenfunktionsformalismus entwickelt [37, 42] und in [117, 118] wurde sie innerhalb einer Dichtematrix-basierten Beschreibung dissipativer Elektrontransferprozesse angewandt. Im Gegensatz zur störungstheoretischen Behandlung der Feld-Materie-Wechselwirkung ist diese Methode nicht auf geringe Feldstärken limitiert, da formal das Feld bis zur unendlichen Ordnung berücksichtigt wird.

Im Rahmen der Redfield-Theorie mit der Bewegungsgleichung (3.30) für die reduzierte Dichtematrix σ wird aus der Liouville-von-Neumann-Gleichung (4.20)

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} = -i\omega_{ij} \sigma_{ij} + \sum_{k,l} R_{ijkl} \sigma_{kl} + iE(r, t) \sum_k (V_{ik} \sigma_{kj} - V_{kj} \sigma_{ik}), \quad (4.53)$$

wobei für die Feld-Materie-Wechselwirkung wiederum zum einen die Dipolnäherung (4.6) angenommen wird und zum anderen davon ausgegangen wird, daß das Feld nur mit dem eigentlichen System, jedoch nicht mit der Umgebung wechselwirkt. Der letzte Term in Gl. (4.53) impliziert ein N^3 -Skalierungsverhalten, womit innerhalb der Redfield-Theorie

der nichtstörungstheoretische Ansatz zur Berechnung von PP-Spektren numerisch sehr zeitaufwendig wird, sobald größere Systeme behandelt werden sollen.

Ein weiteres Problem der nichtstörungstheoretischen Rechnung liegt in der Tatsache, daß zunächst einmal die Gesamtpolarisation $P(r, t)$ bestimmt wird. Doch ist man zum Verständnis der Reaktionsdynamik an der richtungsselektiven Polarisation interessiert, so wie man sie auch im Experiment mißt bzw. sie sich aus dem störungstheoretischen Ansatz ergibt. Zur Lösung dieses nichtstörungstheoretischen Problems nutzt man aus, daß die Richtung k_s der Polarisation festgelegt ist durch die Phase $(nk_1 + mk_2)r$ der äußeren Felder. In [37] ist detailliert dargestellt, wie man in der nichtstörungstheoretischen Simulation eines PP-Experiments die Richtungsbeiträge $P^{(3)}(k_2, t)$, $P^{(3)}(k_1, t)$, $P^{(3)}(2k_2 - k_1, t)$ und $P^{(3)}(2k_1 - k_2, t)$ zur Polarisation dritter Ordnung voneinander trennen kann. Dabei wird vom allgemeinen Fall überlappender Pump- und Probepulse ausgegangen und der Probepuls kann zeitlich auch vor dem Pumpimpuls liegen. Ferner kann dieses Verfahren zur Richtungstrennung der Polarisationsbeiträge problemlos für nichtlineare Prozesse beliebiger Ordnung generalisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich der Richtungsbeitrag $P^{(3)}(k_2, t)$ behandelt, welcher sich aus der Beschränkung nichtüberlappender Pump- und Probepulse mit dem Pump- vor dem Probepuls ergibt. Unter diesen Voraussetzungen ist es nicht erforderlich, das in [37] vorgestellte Verfahren zur Richtungstrennung anzuwenden. Dennoch bleibt das Problem bei nichtadiabatisch gekoppelten Systemen, zwischen solchen elektronischen Übergängen zu unterscheiden, die entweder durch strahlungslose interne Konversion hervorgerufen werden oder jenen, die durch das externe Laserfeld verursacht sind. Nur die strahlungsinduzierten elektronischen Übergänge sind für die Berechnung der spektroskopischen Signale relevant, da nur diese die Richtungsinformation der externen Felder tragen. Weiterhin ist es wünschenswert, zwischen den Beiträgen zu $P^{(3)}(k_2, t)$ zu unterscheiden, die einmal vom elektronischen Grundzustand stammen und damit Anlaß zum Resonanz-Raman-Signal geben, oder zum anderen die Dynamik im elektronisch angeregten Zustand repräsentieren und als stimulierte Emission oder auch als Absorption in einen höher angeregten elektronischen Zustand im PP-Signal zu sehen sind. Zur Lösung dieses Problems dient das in [42] vorgestellte Trennungsschema als Ausgangspunkt, welches die unterschiedliche Symmetrie der beteiligten Systemmoden bei internen gegenüber externen elektronischen Übergängen nutzt. Dieses Schema wurde in [119] erweitert für den generellen Fall, bei dem das Symmetrieargument nicht mehr angewandt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Schema für den Dichtematrixformalismus übernommen, so daß auch dissipative Effekte berücksichtigt werden, was bei der Darstellung des Systems als Wellenfunktion in [119] nicht möglich ist. Im Anhang A der Veröffentlichung [O5] ist detailliert dargelegt, wie das Trennungsschema im Dichtematrixformalismus funktioniert und man folglich das Resonanz-Raman-Signal getrennt vom z.B. Emissionssignal im PP-Spektrum berechnen kann.

4.5 Numerische Modellstudie: Pump-Probe-Signale einer *cis-trans*-Photoisomerisierung in kondensierter Phase

In der Veröffentlichung [O5] *Transient spectral features of a cis-trans photoreaction in the condensed phase: A model study* wird der in Abschnitt 4.3 vorgestellte Doorway-Window-Formalismus angewandt zur Berechnung von PP-Spektren für verschiedene *cis-trans*-Photoreaktionen. Im Anhang B dieser Veröffentlichung sind zudem die expliziten Ausdrücke (4.47) bis (4.50) sowie (4.52) für die Doorway- und Window-Operatoren unter der Annahme gaußförmiger Laserpulse (4.9) hergeleitet. Der nichtstörungstheoretische Ansatz zur Berechnung von PP-Spektren im Rahmen des Redfield-Formalismus, wie er im Abschnitt 4.4 vorgestellt ist, findet in der Veröffentlichung [O5] ebenfalls Anwendung. Im Anhang A von [O5] ist das Schema zur Trennung der feldinduzierten elektronischen Übergänge von denen, die durch interne Konversion verursacht sind, detailliert dargestellt für den Fall, daß Pump- und Probepuls zeitlich nicht überlappen. Dieses Schema ist für den Dichtematrixformalismus entwickelt und erlaubt auch die Unterscheidung der spektroskopischen Signale aus dem (diabatischen) elektronischen Grundzustand von jenen, die von der Population des (diabatischen) elektronisch angeregten Zustands herrühren.

Für die numerische Modellstudie in [O5] werden verschiedene Modelle für *cis-trans*-Photoisomerisierungen behandelt. Das isomerisierende Molekül wird entweder als ein Ein-Moden-Modell (1.3) mit vermiedener Kreuzung (1.4) oder als ein Zwei-Moden-Modell (1.5) mit konischer Durchschneidung dargestellt. Als Startkonfiguration wird stets das thermische Gleichgewicht gewählt, d.h. die *cis*-Konfiguration im elektronischen Grundzustand. Für die Kopplung des isomerisierenden Moleküls an seine Umgebung werden verschiedene System-Bad-Wechselwirkungsoperatoren H_{SB} (3.61) berücksichtigt: Um die *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung zu beschreiben, wird der Kopplungsoperator H_{SB}^T mit den Systemoperatoren Q_φ^T (3.64) und Q_q^T (3.65) gewählt. Weiterhin wird der Operator H_{SB}^C mit den beiden Systemoperatoren Q_φ^C (3.66) und Q_q^C (3.67) benutzt, um die *cis* \rightarrow *cis*-Rückreaktion zu forcieren. Der dritte Kopplungsoperator $H_{SB}^S = \frac{1}{2}(H_{SB}^T + H_{SB}^C)$ bewirkt die Relaxation des Systems zu einer Mischung aus *cis*- und *trans*-Konfiguration, wobei die Verteilung etwa 60%:40% ist, da der *cis*-Grundzustand energetisch tiefer liegt als der *trans*-Grundzustand. Obwohl aus Abschnitt 3.6.3 bekannt ist, daß die Säkularnäherung (3.53) im Fall des Zwei-Moden-Modells die Relaxationsgeschwindigkeit überschätzt und gleichzeitig die anfänglichen transienten Oszillationen unterdrückt, wird diese dennoch zur Beschreibung der Dynamik zwischen Pump- und Probepuls herangezogen. Das N^2 -Skalierungsverhalten des Bloch-Modells mit den beiden Bewegungsgleichungen (3.56) und (3.57) ist numerisch sehr attraktiv für eine Modellstudie wie diese, wo es weniger um die quantitative Beschreibung einer Photoreaktion geht als vielmehr um die Herausarbeitung qualitativer Merkmale im PP-Spektrum.

Für die *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung des Ein-Moden-Modells wird das PP-Spektrum resultierend aus dem Doorway-Window-Formalismus (4.41) mit dem aus der nichtstörungstheoretischen Rechnung nach Gl. (4.53) verglichen. Es werden verschiedene Pulsdauern getestet und es zeigt sich, daß auch für 100 fs lange Laserpulse die Doorway-Window-

Rechnung dieselben Ergebnisse liefert wie die direkte numerische Propagation. In Abb. 2 in [O5] ist diese Übereinstimmung exemplarisch für $\tau_1 = 35$ fs und $\tau_2 = 50$ fs zu sehen. Somit ist gezeigt, daß die Vernachlässigung der System-Bad-Wechselwirkung während des Pump- und des Probepulses gerechtfertigt ist für Pulsdauern, die typischerweise in Femtosekunden-PP-Experimenten eingesetzt werden. Die Relaxationszeit des Systems ist im allgemeinen länger als diese Pulsdauern, so daß die Dissipation während der Pulse nicht von Bedeutung ist. In den restlichen Untersuchungen der Veröffentlichung [O5] werden Pulsdauern von $\tau_1 = 35$ fs und $\tau_2 = 20$ fs verwendet.

Mit dem Doorway-Window-Formalismus werden die Kurz- und Langzeitentwicklung der PP-Spektren der verschiedenen *cis-trans*-Isomerisierungen untersucht. Zur Analyse der anfänglichen Dynamik der *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung wird das totale Spektrum, wie man es in einem PP-Experiment messen würde, in seine spektralen Bestandteile zerlegt: Das sind das Ausbleichen des Grundzustands und Resonanz-Raman als spektrale Beiträge des elektronischen Grundzustands sowie stimulierte Emission, Absorption in einen elektronisch höher angeregten Zustand sowie transiente Absorption als Beiträge, die auf die Population des elektronisch ersten angeregten Zustands durch den Pumpimpuls zurückzuführen sind. Diese Einzelbeiträge erlauben, die nichtadiabatische Reaktionsdynamik direkt zu verfolgen. Dagegen kann die Interpretation des gesamten Spektrums – gerade zu frühen Zeiten – recht kompliziert sein, da sich die Einzelbeiträge teilweise spektral überlagern und es auch zur ihrer gegenseitigen Auslöschung kommen kann. Die Modellierung von experimentell gemessenen Spektren durch einen wie im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten theoretischen Ansatz kann daher zur Aufklärung der Reaktionsdynamik von großem Nutzen sein. Allerdings zeigt sich, daß mehrdimensionale Modelle mit einer konischen Durchschneidung wie das Zwei-Moden-Modell erforderlich sind, um zu einer realistischen Beschreibung der experimentellen PP-Spektren zu gelangen. Das Ein-Moden-Modell mit der vermiedenen Kreuzung führt zu einer zu langsamen Photodynamik mit transienten Oszillationen, die zu lange andauern und somit zu Artefakten im simulierten PP-Spektrum führen.

Für spätere Zeiten ist die Wahl des Systems nur noch von geringer Bedeutung für die Photodynamik. Stattdessen wird diese durch die Wechselwirkung des Chromophors mit seiner Umgebung dominiert, was zur Abkühlung des heißen Photoprodukts führt. Dieser Abkühlprozeß ist als Blauverschiebung und spektrale Verengung der zunächst breiten und unspezifischen Absorptionsbanden der Photoprodukte sichtbar. Interessanterweise sind bis zu Zeiten von ca. 10 ps nur geringe Unterschiede in den PP-Spektren der drei untersuchten Photoreaktionen, d.h. *cis* \rightarrow *trans*, *cis* \rightarrow *cis* und *cis* \rightarrow *cis/trans*, sichtbar, wie in Abb. 5 der Veröffentlichung [O5] zu sehen ist. Diese Studie zeigt somit, daß bei der Interpretation von experimentellen Spektren Vorsicht geboten ist und eine theoretische Simulation wie diese aus der Kombination von Redfield-Theorie und Doorway-Window-Formalismus bei der Aufklärung der Reaktionsdynamik von Photoprozessen in kondensierter Phase hilfreich sein kann.

Kapitel 5

Femtosekunden-Infrarot-Spektroskopie

Beim herkömmlichen Pump-Probe-Experiment mit einer Zeitauflösung im Femtosekunden-Bereich, so wie es auch in Kap. 4 vorgestellt wurde, sind die Wellenlängen des anregenden als auch abtastenden Pulses im ultravioletten (UV) oder sichtbaren (VIS) Spektrum zu finden. Doch der technische Fortschritt der letzten Dekade hat es ermöglicht, daß die Wellenlänge der Laserpulse im infraroten (IR) Spektralbereich liegen können und gleichzeitig die Zeitauflösung im Sub-Piko- bis Femtosekunden-Bereich erhalten bleibt. Mit dieser Experimentführung können nach der Photoanregung von Molekülen transiente IR-Spektren aufgenommen werden, welche die Beobachtung der Energieumverteilung im Photoprodukt und der sukzessiven Energieabgabe an die Umgebung erlauben, d.h. Relaxationsprozesse können in Echtzeit verfolgt werden.

Eines der ersten UV-Pump-IR-Probe-Experimente mit hoher Zeitauflösung ist in [16] vorgestellt. Bei diesem wurde der Relaxationsprozeß von Azobenzol nach *cis* → *trans*-Isomerisierung beobachtet und herausgefunden, daß sich bereits nach ein bis zwei Pikosekunden ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) die Energie von den ursprünglich angeregten Moden, den Reaktionsmoden, auf sämtliche molekulare Schwingungsfreiheitsgrade verteilt hat. Die Abkühlung des heißen *trans*-Azobenzols erfolgt dann in ca. 20 ps durch intermolekulare Energieabgabe vom gesamten Molekül an das Lösungsmittel, d.h. es liegt keine modenspezifische Relaxation vor. Ähnliche Experimente wie für Azobenzol wurden u.a. auch für die protonierte Retinal-Schiffbase [17] sowie Bakteriorhodopsin [14] veröffentlicht. Diese Experimente helfen nicht nur, den Abkühlprozeß aufzuklären, sondern sind auch ein wichtiger Baustein bei der Entschlüsselung des der Relaxation vorgelagerten Reaktionsmechanismus.

Berichtenswert ist auch ein zeitlich hochaufgelöstes IR-Experiment an einem cyclischen Peptid, in dem Azobenzol als Photoschalter integriert ist [18]. Durch *cis-trans*-Isomerisierung des Azobenzols nach Photoanregung können Konformationsänderungen im Peptid ausgelöst werden, welche durch die IR-Probepulse beobachtet werden können. Zusätzliche Informationen über die Equilibration und Relaxation der Peptiddynamik lieferte ein transientes 2D-IR-Experiment [19]. Zweidimensionale IR-Spektroskopie ermöglicht die

Bestimmung von Kopplungen zwischen bestimmten Schwingungsmoden der verschiedenen Peptideinheiten. Die Kopplungsstärke ist abhängig von der Orientierung der Peptideinheiten zueinander, so daß die 2D-IR-Spektroskopie Informationen über die Peptidstruktur liefert und folglich die transiente 2D-IR-Spektroskopie eine Art Kamera für die Peptiddynamik ist.

Zur theoretischen Beschreibung von Relaxationsprozessen sind anharmonische Potentiale im Modell-Hamiltonian erforderlich. Die harmonische Näherung für Schwingungsmoden, wie sie in den bisherigen Kapiteln benutzt wurde, erlaubt nicht die Wiedergabe von experimentellen Beobachtungen wie z.B. der Blauverschiebung der Schwingungsfrequenzen während des Abkühlens der heißen Photoprodukte. Ein weitverbreitetes anharmonisches Modell-Potential ist der Morse-Oszillator. Dieser wird in diesem Kapitel im Rahmen der Redfield-Theorie vorgestellt. Zur Berechnung von UV-Pump-IR-Probe-Spektren kann der Doorway-Window-Formalismus aus Kap. 4 herangezogen werden, wie im Abschnitt 5.2 gezeigt wird.

5.1 Dissipative Quantendynamik des Morse-Oszillators

Ein allgemein gewürdigtes anharmonisches Potential ist das *Morse-Potential*, welches durch

$$V = D \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right)^2 \quad (5.1)$$

gegeben ist. Hierbei bezeichnet D die Dissoziationsenergie vom Potentialminimum aus, r ist der internukleare Abstand mit r_e als der Gleichgewichtsgeometrie, und α steht in Beziehung zur Kraftkonstante als auch zur Anharmonizität des Potentials. Dieses Potential wurde von Morse [120] konstruiert mit der Maßgabe, daß für große Auslenkungen $r - r_e$ das Potential dissoziativ ist und es zugleich das Eigenwertspektrum

$$E_v = \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad v = 0, 1, \dots, v_{\max} \quad (5.2)$$

liefert. Dieses Eigenwertspektrum ist charakteristisch für ein schwingendes, nichtrotierendes zweiatomiges Molekül mit χ als der Anharmonizitätskonstante des Potentials. Auch wenn ein gegebenes Eigenwertspektrum das Potential nicht eindeutig bestimmt, so ist der analytische Ausdruck (5.1) im allgemeinen eine gute Näherung für das Schwingungspotential eines zweiatomigen Moleküls. Die Anwendung des Morse-Potentials ist allerdings nicht beschränkt auf diatomare Moleküle, sondern wird auch immer wieder als Modell-Potential in polyatomaren Molekülen herangezogen und findet Eingang in der Berechnung von molekularen Spektren, in der Stoßtheorie, der Theorie des intra- und intermolekularen Energietransfers, bei der Beschreibung von Photodissoziationen etc. [121].

Ein großer Vorteil des modellhaften Morse-Potentials (5.1) gegenüber den *ab initio*-Potentialen ist, daß analytisch sehr viel bekannt ist über den Morse-Oszillator. Der Hamiltonian

$$H = T + D \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right)^2 \quad (5.3)$$

mit $T = p^2/(2m)$ als Operator der kinetischen Energie und m als der Masse des schwingenden Partikels (bei einem diatomaren Molekül ist m die reduzierte Masse) führt zu den Eigenwerten

$$E_v = \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2C} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right], \quad v = 0, 1, \dots, v_{\max} \quad (5.4)$$

mit dem dimensionslosen Parameter

$$C = \frac{\sqrt{2mD}}{\alpha\hbar} \quad (5.5)$$

und der Schwingungsfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{m}}. \quad (5.6)$$

Der Vergleich mit Gl. (5.2) zeigt, daß $\chi = 1/(2C)$ ist. Die Anzahl an gebundenen Zuständen ist $v_{\max} + 1$ und die maximale Schwingungsquantenzahl ist $v_{\max} = [C - \frac{1}{2}]$, wobei $[x]$ die größte ganze Zahl kleiner als x bezeichnet. Mit den beiden Definitionen

$$z = 2Ce^{-\alpha(r-r_e)} \quad (5.7)$$

und

$$b = 2C - 2v - 1 \quad (5.8)$$

lassen sich die normalisierten gebundenen Eigenzustände des Morse-Oszillators schreiben als

$$\chi_v(z) = N_v z^{b/2} e^{-z/2} L_v^b(z), \quad (5.9)$$

wobei

$$N_v = \left[\frac{\alpha b v!}{\Gamma(2C - v)} \right]^{1/2} \quad (5.10)$$

die Normierungskonstante ist und

$$L_v^b(z) = \sum_{i=0}^v \frac{\Gamma(b+v+1)(-1)^i z^i}{\Gamma(b+i+1) i! (v-i)!} = \frac{e^z}{v! z^b} \frac{d^v}{dz^v} (e^{-z} z^{v+b}) \quad (5.11)$$

bezeichnet die assoziierten Laguerre-Polynome [48].

Im folgenden werden zwei Morse-Oszillatoren betrachtet, die die Potentialkurven eines unteren und oberen elektronischen Zustands S_0 bzw. S_1 in einem diatomaren Molekül repräsentieren sollen. Dabei wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit angenommen, daß für den unteren Zustand $r_e = 0$ ist und die Verschiebung des Gleichgewichtsabstands im oberen gegenüber dem unteren elektronischen Zustand wird mit $r_e = \Delta$ bezeichnet, wie in Abb. 5.1 skizziert ist. Die Hamilton-Operatoren für diese beiden Morse-Oszillatoren sind dann

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + D_0 (1 - e^{-\alpha r})^2, \quad (5.12)$$

$$H_1 = \frac{p^2}{2m} + D_1 (1 - e^{-\alpha(r-\Delta)})^2 + E_1, \quad (5.13)$$

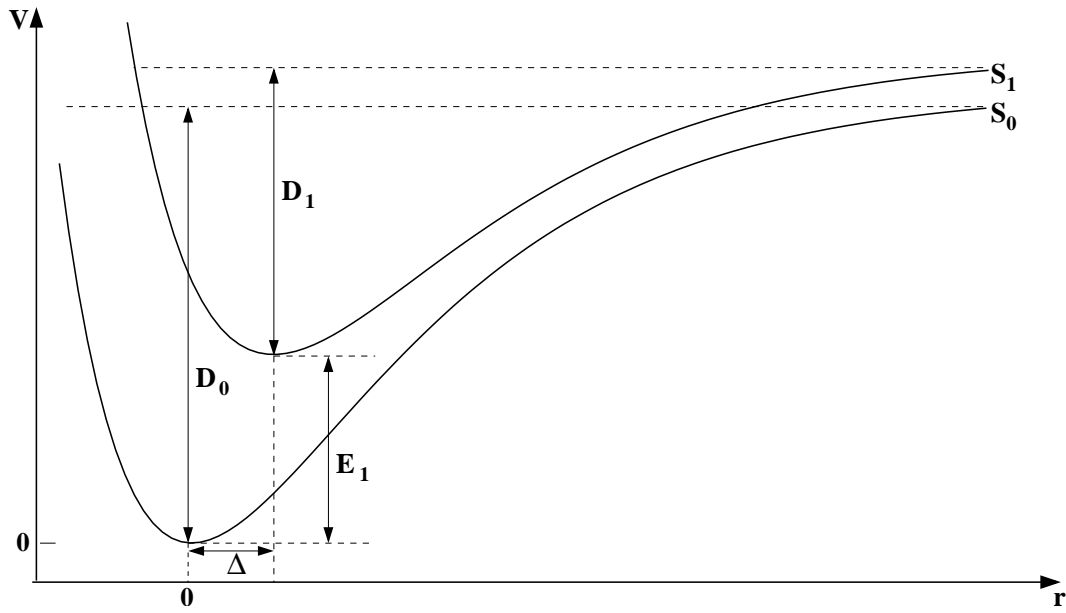


Abbildung 5.1: Morse-Potentialkurven zur Repräsentation der beiden elektronischen Zustände S_0 und S_1 .

wobei der Einfachheit halber von gleichem α für die beiden elektronischen Zustände ausgegangen wird, was aber nicht zur selben Anharmonizität der beiden Potentiale führen muß, da diese auch durch die Dissoziationsenergie D bestimmt ist [s. Gl. (5.5)]. Zur Darstellung dieser beiden Hamilton-Operatoren wird die Basis der gebundenen Zustände von H_0 , $\{|\chi_{0,v}\rangle\}$ [s. Gl. (5.9)] gewählt. Damit müssen für den oberen Morse-Oszillator die Matrixelemente $\langle\chi_{0,v}|H_1|\chi_{0,v'}\rangle$ berechnet werden. Im Anhang C.1 dieser Arbeit sind diese Matrixelemente explizit aufgeführt.

Bei Relaxationsprozessen wird i.a. Energie vom System an die Umgebung abgeführt. Zur theoretischen Beschreibung hierfür wird in dieser Arbeit der Redfield-Formalismus aus Kap. 3 gewählt. Das komplette Ensemble bestehend aus dem reaktiven System und seiner Umgebung, dem Bad, wird durch den Hamiltonian (3.1) $H = H_S + H_B + H_{SB}$ dargestellt. Der System-Hamiltonian soll an dieser Stelle aus den beiden oben beschriebenen, nicht miteinander gekoppelten Morse-Oszillatoren (5.12) und (5.13) bestehen, so daß

$$H_S = |\psi_0\rangle H_0 \langle\psi_0| + |\psi_1\rangle H_1 \langle\psi_1| \quad (5.14)$$

ist. Das Bad wird wie bereits in Kap. 3 als ein Ensemble harmonischer Oszillatoren (3.35) angenommen, die linear an das System koppeln. Damit ist in der System-Bad-Wechselwirkung H_{SB} (3.22) der Badoperator F durch (3.36) festgelegt. Für die Wahl des Systemoperators Q , der für die Kopplung des Systems an seine Umgebung steht, gibt es verschiedene Ansätze. Im Rahmen dieser Arbeit wird die bilineare Kopplung verfolgt, d.h. die beiden Morse-Oszillatoren koppeln linear mit $Q = r - r_e$ an das Bad.

In [122] wird anstelle der bilinearen System-Bad-Kopplung für den Morse-Oszillator der nichtlineare Kopplungsoperator

$$Q = \frac{1 - e^{\alpha(r-r_e)}}{\alpha} \quad (5.15)$$

mit der Begründung proklamiert, daß für große Auslenkungen r die Kopplung H_{SB} somit verschwindet. Gleichzeitig zeigen Nest et al., daß für geringe bis mittlere Kopplungsstärken zwischen System und Bad keine Unterschiede im Relaxationsverhalten des Systems zu finden sind, egal ob $Q = r - r_e$ oder Q wie in (5.15) gewählt wird. Lediglich für eine starke Kopplung kommt es zu einer leichten Abweichung zwischen diesen beiden Kopplungsarten. Da sich die Redfield-Theorie als Störungstheorie für starke Kopplungsstärken verbietet (s. Abschnitt 3.4), wurde in Anlehnung an die bisher betrachteten harmonischen Moden weiterhin der bilineare Kopplungsoperator H_{SB} gewählt. Zur Darstellung des Operators Q in der Basis des Morse-Potentials S_0 müssen folglich die Matrixelemente $\langle \chi_{0,v} | r - r_e | \chi_{0,v'} \rangle$ explizit entwickelt werden. Diese sind im Anhang C.2 angegeben und werden natürlich auch zur Berechnung des Erwartungswerts für den Ort r verwendet.

Wie im Abschnitt 3.5 und in der Veröffentlichung [O4] diskutiert wurde, ist das Bloch-Modell mit den beiden Propagationsgleichungen (3.56) und (3.57) immer dann eine gute Näherung im Rahmen der Redfield-Theorie, wenn das Eigenwertspektrum keine Regelmäßigkeiten aufweist, die zu zufällig säkularen Termen (3.53) führen können. Der Morse-Oszillator, der weder entartete Eigenzustände noch gleichmäßig angeordnete Eigenwerte besitzt, erfüllt damit die Voraussetzungen für das Bloch-Modell, welches im folgenden ausschließlich angewandt wird. Vergleichsrechnungen basierend auf der Redfield-Gleichung (3.30) mit dem kompletten Redfield-Tensor (3.31) haben für den Morse-Oszillator tatsächlich keine Diskrepanzen für das Bloch-Modell ergeben.

5.2 Femtosekunden-IR-Spektroskopie im Doorway-Window-Formalismus

Transiente Femtosekunden-IR-Experimente zur Beobachtung von Relaxationsprozessen können mittels des Doorway-Window-Formalismus (s. Kap. 4) im Rahmen der Redfield-Theorie beschrieben werden. Das Pump-Probe-Signal ist in der Doorway-Window-Darstellung gegeben durch Gl. (4.41) mit dem Doorway-Operator $D(\omega_1)$, der die Anregung des Systems durch den Pumpimpuls beschreibt, sowie dem Window-Operator $W(\omega_2)$, welcher die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Probepuls beinhaltet.

In Kap. 4 wurden Pump-Probe-Experimente betrachtet, bei denen die Wellenlänge von Pump- als auch Probepuls im UV/VIS-Bereich angesiedelt sind. Die Photoanregung des Moleküls durch den Pumpimpuls bleibt bei den hier betrachteten Femtosekunden-IR-Experimenten – den UV-Pump-IR-Probe-Experimenten – erhalten, so daß der Doorway-Operator unverändert aus Kap. 4 übernommen werden kann. Dieser setzt sich zusammen aus $D(\omega_1) = D_e(\omega_1) + D_g(\omega_1)$, wobei $D_e(\omega_1)$ die Dichtematrix für den angeregten Zustand darstellt und $D_g(\omega_1)$ die des Grundzustands ist. Für die Beobachtung von Relaxations-

prozessen reicht es somit aus, $D(\omega_1) = D_e(\omega_1)$ zu betrachten, wobei $D_e(\omega_1)$ in Gl. (4.44) bzw. (4.47) gegeben ist. Der dabei verwendete Dipoloperator V beschreibt den Übergang zwischen den beiden elektronischen Zuständen ψ_0 und ψ_1 [s. Gl. (4.49)].

Prinzipiell bleibt auch die Form des Window-Operators aus Gl. (4.46) bzw. (4.50) erhalten. Änderungen ergeben sich lediglich für die Probefrequenz ω_2 und für den Dipoloperator V . Die Frequenz des Probepulses liegt jetzt natürlich im IR-Bereich, wodurch Schwingungsübergänge initiiert werden, welche durch den Dipoloperator $V = V_{\text{vib}}$ definiert sind. Dieser ergibt sich aus der Auswahlregel, daß Übergänge zwischen benachbarten Schwingungsniveaus eines elektronischen Zustands erlaubt sind [123]. Mit diesen beiden Änderungen für den Window-Operator steht der Berechnung von UV-Pump-IR-Probe-Spektren nach Gl. (4.41) nichts mehr im Wege, wie im folgenden Abschnitt an einem Beispiel demonstriert wird.

5.3 Erste Ergebnisse für den Morse-Oszillator

Als einfaches Beispiel für die Anwendung des Doorway-Window-Formalismus zur Berechnung von transienten Femtosekunden-IR-Spektren zur Beobachtung der Schwingungsrelaxation werden, wie in Abb. 5.1 skizziert, zwei gegeneinander verschobene Morse-Potentiale S_0 und S_1 betrachtet. Als Parameter für diese beiden Morse-Oszillatoren wurden beispielhaft typische molekulare Größen für eine C-C-Streckschwingung gewählt: $D_0 = D_1 = 4.7$ eV, $\alpha = 2.187 \text{ \AA}^{-1}$, $m = 1.0 \cdot 10^{-26}$ kg und $E_1 = 2.0$ eV. Damit erhält man für die Schwingungsfrequenz (5.6) $\omega_0 = 0.177$ eV, was zusammen mit dem Anharmonizitätsparameter (5.5) $C = 53.21$ zu einem $|v = 0\rangle \rightarrow |v = 1\rangle$ -Übergang bei $\tilde{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ führt. Beide Morse-Potentiale haben jeweils $[C + \frac{1}{2}] = 53$ gebundene Zustände und dementsprechend wurde die Anzahl an Morse-Zuständen bei den folgenden Berechnungen gewählt.

Für die Verschiebung des oberen Potentials S_1 gegenüber S_0 werden die beiden Fälle $\Delta = 0.1$ und 0.15 \AA betrachtet. Für die System-Bad-Wechselwirkung mit der Ohmschen Spektraldichte (3.48) wird als Kopplungsstärke $\eta = 0.1$ gewählt und die charakteristische Frequenz der Fundamentalen des Morse-Potentials angepaßt, d.h. $\omega_c = \omega_0 = 0.177$ eV, um einen effizienten Energietransfer von der Morse- zu den Badmoden zu erreichen. Es wird von $T = 0$ ausgegangen, so daß der Anfangszustand der Schwingungsgrundzustand in S_0 ist. Dieser wird durch den Pumpimpuls resonant von S_0 nach S_1 angeregt, d.h. $\omega_1 = 5.28$ eV für $\Delta = 0.1 \text{ \AA}$ bzw. $\omega_1 = 5.71$ eV für $\Delta = 0.15 \text{ \AA}$. Neben der Verschiebung von S_1 gegenüber S_0 soll der Einfluß der Pumpimpuls-Dauer auf das Pump-Probe-Signal untersucht werden. Hierzu werden die drei Pulsdauern $\tau_1 = 0, 5$ und 10 fs betrachtet. Die Population, die durch den Pumpimpuls im elektronischen Zustand S_1 kreiert wird, bleibt im weiteren Verlauf in diesem erhalten, da von nicht miteinander gekoppelten elektronischen Zuständen ausgegangen wird ($V_{01} = V_{10} = 0$). Doch durch Energieabgabe von der Morse-Mode an die Umgebung relaxiert das System von höher angeregten Schwingungszuständen in den Schwingungsgrundzustand von S_1 , was im folgenden durch UV-Pump-IR-Probe-Spektren belegt wird. Diese sind in Abb. 5.2 für die insgesamt sechs betrachteten Fälle für die Probe-Verzögerungszeiten $\Delta t = 0, 2, 5, 10, 15$ und 20 ps gezeigt. Für die Länge des Probepulses

wurde dabei stets $\tau_2 = 500$ fs angenommen, was einer typischen Pulslänge im IR-Bereich entspricht [14, 16, 17].

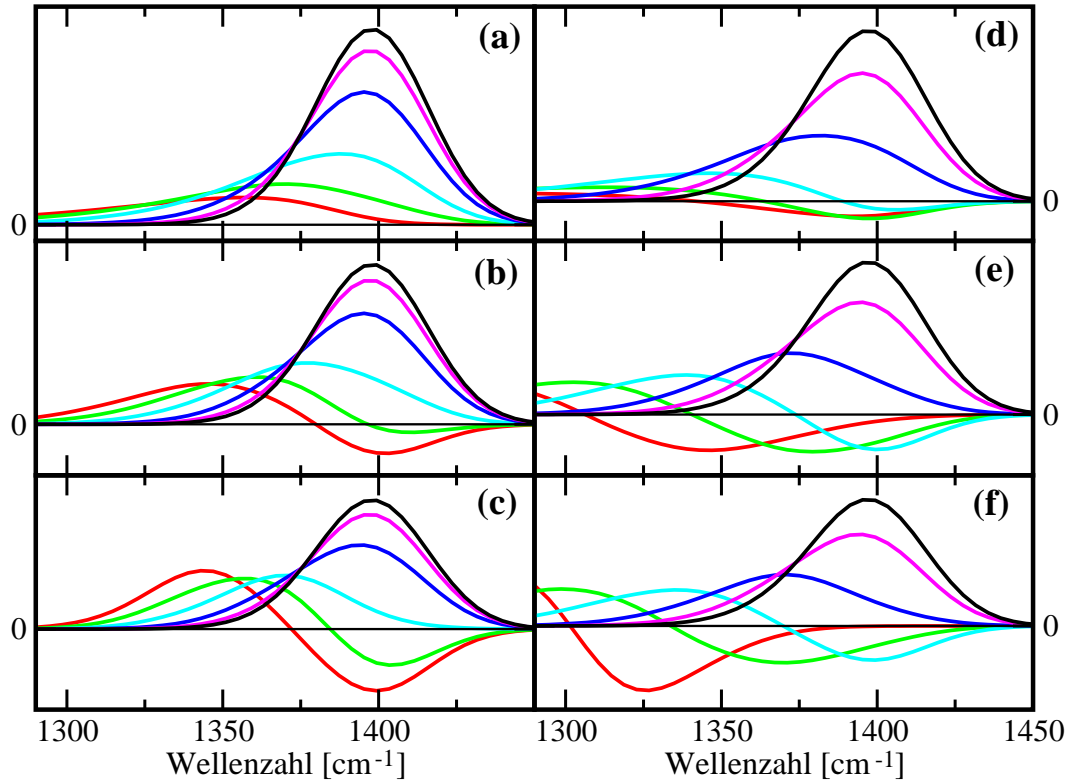


Abbildung 5.2: UV-Pump-IR-Probe-Spektren nach resonanter Anregung von S_0 nach S_1 für Verzögerungszeiten des Probepulses von $\Delta t = 0$ (rot), 2 ps (grün), 5 ps (cyan), 10 ps (blau), 15 ps (magenta) sowie 20 ps (schwarz). Linke Spalte: $\Delta = 0.1 \text{ \AA}$; rechte Spalte: $\Delta = 0.15 \text{ \AA}$; 1. Zeile: $\tau_1 = 0$; 2. Zeile: $\tau_1 = 5$ fs; 3. Zeile: $\tau_1 = 10$ fs.

Das Signal ist derart definiert, daß es positiv ist für Absorption und negativ für Emission. Für einen bestimmten Schwingungsübergang wird Emission beobachtet, wenn von den beiden involvierten Schwingungsniveaus der höher angeregte Zustand stärker populierte ist als der darunterliegende, d.h. die Populationsdifferenz $n_{v+1} - n_v > 0$ ist. Wie Abb. 5.2 direkt zeigt, tritt dieser Fall bevorzugt für große Verschiebungen Δ und lange Pumppulse auf, was sich mit Hilfe des Ausdrucks für den Doorway-Operator $D_e(\omega_1)$ in Gl. (4.47) und der Abb. 5.3 erklären läßt. In dieser Graphik ist die Besetzung n_v der Schwingungsniveaus in S_1 direkt nach der Anregung durch den Pumpimpuls gezeigt. Nach der impulsiven Anregung, d.h. $\tau_1 = 0$, sind für beide Verschiebungen Δ viele Schwingungszustände populierte, wobei für diesen (unrealistischen) Grenzfall die Franck-Condon-Faktoren das alleinige Maß für die Besetzung sind. Doch je länger der Pumpimpuls dauert, desto mehr gewinnt die Re-

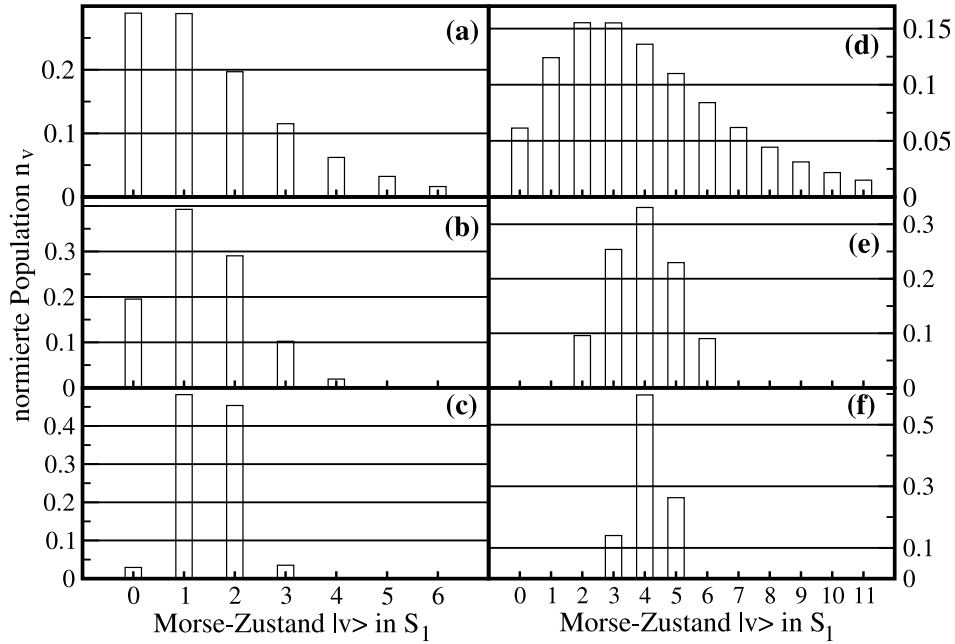


Abbildung 5.3: Normierte Populationswahrscheinlichkeit für die Schwingungszustände in S_1 nach Anregung durch den Pumpimpuls. Linke Spalte: $\Delta = 0.1 \text{ \AA}$; rechte Spalte: $\Delta = 0.15 \text{ \AA}$; 1. Zeile: $\tau_1 = 0$; 2. Zeile: $\tau_1 = 5 \text{ fs}$; 3. Zeile: $\tau_1 = 10 \text{ fs}$.

sonanzbedingung in (4.47) an Einfluß für den optischen Übergang, womit dieser schärfer wird. Es werden also weniger Schwingungsniveaus in S_1 populiert, wie für $\Delta = 0.15 \text{ \AA}$ in der Abbildungsfolge 5.3(d), (e) und (f) schön zu sehen ist.

Der Einfluß der Verschiebung Δ auf das UV-Pump-IR-Probe-Signal läßt sich ebenfalls in Abb. 5.3 ablesen. Zum einen wird der vom Pumpimpuls initiierte optische Übergang breiter mit zunehmendem Δ . Es werden aber nicht nur mehr Schwingungsniveaus in S_1 populiert; eine größere Verschiebung bewirkt auch die bevorzugte Population von höher angeregten Schwingungsniveaus, da diese einen größeren Franck-Condon-Überlapp mit dem Schwingungsgrundzustand in S_0 aufweisen. In direkter Folge wird damit eine stärkere Rotverschiebung der Emissions- und Absorptionsbanden für großes Δ bewirkt, wie die Spektren in Abb. 5.2 belegen.

Abschließend soll beispielhaft für den einfachen Fall $\Delta = 0.1 \text{ \AA}$ und $\tau_1 = 10 \text{ fs}$ mit Abb. 5.3 das Auftreten von Absorption und Emission für $\Delta t = 0$ sowie die (teilweise) Rotverschiebung dieser Banden gegenüber dem $|0\rangle$ - $|1\rangle$ -Übergang bei 1400 cm^{-1} erklärt werden. Für diese Parameterwahl zeigt Abb. 5.3(c), daß im wesentlichen die beiden Schwingungszustände $|v = 1\rangle$ und $|v = 2\rangle$ etwa gleich stark populiert sind. Daraus resultiert in Abb. 5.2(c) (rote Kurve für $\Delta t = 0$) das Emissionssignal für den $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ -Übergang und eine dazu rotverschobene Absorptionsbande für den $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ -Übergang. Für alle anderen

Fälle kann man in gleicher Weise von den Populationen n_v auf das UV-Pump-IR-Probe-Spektrum rückschließen.

Durch Energieabgabe an die Umgebung relaxiert das System auf der Pikosekunden-Zeitskala in die tieferliegenden Schwingungszustände von S_1 , was sich in der Blauverschiebung der Banden für – sofern vorhanden – Emission [s. Abb. 5.2(e) und (f)] und Absorption zeigt. Ferner werden mit fortschreitendem Relaxationsprozeß die Absorptionsbanden schärfer und anfängliche Populationsinversionen werden aufgehoben, so daß die Emissionssignale verschwinden. Bei $\Delta t = 20$ ps ist das System komplett relaxiert, so daß nur noch die $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ -Absorption bei 1400 cm^{-1} übrig bleibt.

Diese vorläufige Studie zeigt sehr schön, daß man aus dem gemessenen UV-Pump-IR-Probe-Signal mit vorgegebenen Pulsparametern wie Frequenz und Dauer der Pulse auf molekulare Parameter rückschließen kann. So bekommt man z.B. eine erste Idee davon, wie stark die Gleichgewichtsgeometrie des angeregten elektronischen Zustands gegenüber dem elektronischen Grundzustand verschoben ist. Ferner lassen sich Aussagen zur Anharmonizität des angeregten Zustands treffen und man kann sehr gut verfolgen, wie schnell die Energie vom Molekül an seine Umgebung abgegeben wird.

Um zu komplexeren Systemen für die Berechnung von transienten IR-Spektren zu gelangen, wurde die Morse-Mode in das Rotormodell aus den vorangegangenen Kapiteln integriert. Dazu wurde die harmonische Mode aus dem zweidimensionalen Modell (1.5) durch eine Morse-Mode ersetzt. Damit ist prinzipiell die Beschreibung von UV-Pump-IR-Probe-Experimenten, wie sie z.B. für Azobenzol [16] und Bakteriorhodopsin [14] durchgeführt wurden, möglich und werden so zu einem Bestandteil bei der Interpretation der gemessenen Spektren. Je realitätsnaher die dabei verwendeten Potentiale (Morse- und Rotorpotentiale) gewählt und je mehr Moden in das reaktive System integriert werden, desto präzisere Aussagen können folglich über den Relaxationsprozeß unmittelbar nach der internen Konversion getroffen und Rückschlüsse auf den vorgelagerten Reaktionsmechanismus gezogen werden. Erste Ergebnisse hierfür liegen bereits vor und werden nach einer weiteren Überarbeitung im Rahmen einer Veröffentlichung vorgestellt.

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die theoretische Beschreibung von ultraschnellen nicht-adiabatischen *cis-trans*-Photoisomerisierungsreaktionen in kondensierter Phase inklusive der Simulation von Pump-Probe-Spektren für diese Reaktionen. Zu diesem Zweck wurde auf einen etablierten Modell-Hamilton-Operator zur Darstellung des isomerisierenden Systems zurückgegriffen und die Wechselwirkung mit der Umgebung im Rahmen der Redfield-Theorie behandelt. In dieser Beschreibung wurde der Doorway-Window-Formalismus zur Berechnung von frequenz- und zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren integriert. Dabei wurden neue Methoden und Algorithmen entwickelt, die zu einer deutlichen Einsparung an Rechenzeit führen und dadurch die Berücksichtigung mehrerer Moden im Reaktionsmodell ermöglichen. Weiterhin wurden zum ersten Mal explizite Simulationen von Pump-Probe-Experimenten an dissipativen, photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen durchgeführt.

Bevor mit der Studie dissipativer Effekte von Isomerisierungsreaktionen in kondensierter Phase begonnen wurde, erfolgte eine detaillierte Analyse der ungedämpften Wellenpaketdynamik. Diese ist durch eine stark delokalisierte Wahrscheinlichkeitsdichte geprägt und entzieht sich einem intuitiven Verständnis für die ihr zugrundeliegenden klassischen Bewegungsformen. Deshalb wurde auf eine quasiklassische Beschreibung der Dynamik zurückgegriffen, bei der mit dem Mapping-Formalismus die diskreten elektronischen Zustände auf kontinuierliche Variablen abgebildet werden, deren klassischer Limes wohldefiniert ist. Durch die Analyse des quasiklassischen Ergebnisses ist es gelungen, die Isomerisierungsdynamik in typische Bewegungsmuster, die sogenannten quasiperiodischen Orbits, zu zerlegen, welche letztendlich eine bessere Anschauung für die quantenmechanische Wellenpaketbewegung erlauben. Ein weiteres Anliegen war es herauszufinden, unter welchen Bedingungen die quasi- und eine semiklassische Methode eine adäquate Beschreibung der Isomerisierungsdynamik liefern und ob die dabei benutzte semiklassische Herman-Kluk-Anfangszustand-Darstellung des Propagators Quanteneffekte wie Tunneln und Interferenz wiederzugeben vermag. Dazu wurden die Anfangsbedingungen des Wellenpakets zum Zeitpunkt $t = 0$ derart variiert, daß es energetisch entweder deutlich über- oder unterhalb der Potentialbarriere startete oder genau auf dem Potentialmaximum präpariert wurde. Die daraus resultierende Dynamik zeigte, daß die semiklassische Methode in der Lage ist, Interferenzeffekte korrekt darzustellen, das Tunneln an Potentialbarrieren jedoch nicht.

Die Erkenntnisse aus der Studie der ungedämpften Isomerisierungsdynamik waren

ein wichtiger Ausgangspunkt, um im Anschluß Dekohärenz- und dissipative Effekte im Rahmen der Redfield-Theorie zu studieren. Hierfür wurde das zweidimensionale Isomerisierungsmodell herangezogen, für das als nichtadiabatische Kopplung zwischen den Potentialflächen einmal die konische Durchschneidung und ein anderes Mal die vermiedene Kreuzung betrachtet wurden. Dabei wurde zunächst herausgefunden, daß die konische Durchschneidung eine um den Faktor fünf schnellere Zerstörung anfänglicher Kohärenzen bewirkt. Folge davon ist eine effizientere Energieabgabe vom System an die Umgebung, so daß letztendlich das Modell mit konischer Durchschneidung eine Größenordnung schneller isomerisiert als jenes mit vermiedener Kreuzung. Durch Vergleich mit Pump-Probe-Experimenten kann daraus gefolgert werden, daß der photochemische Trichter tatsächlich der bevorzugte Reaktionsweg bei ultraschneller interner Konversion ist.

Wie schon in anderen Veröffentlichungen wurde bei diesen Untersuchungen festgestellt, daß die Säkularnäherung für einige Systeme keine gültige Näherung darstellt. Doch andererseits verbietet sich unter dem Gesichtspunkt der zeitlichen Dauer von numerischen Simulationen der mit N^3 skalierende Redfield-Algorithmus mit vollem Relaxationstensor für realistische mehrdimensionale Isomerisierungsmodelle. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein nichtsäkularer Algorithmus entwickelt, der durch die Berücksichtigung der wichtigsten nichtsäkularen Terme eine adäquate Beschreibung der Dynamik im Rahmen der Redfield-Theorie liefert. Dieser Algorithmus wurde derart gestaltet, daß er wie $f \cdot N^2$ mit $f \ll N$ skaliert, so daß durchschnittlich nur noch ein Zehntel der Rechenzeit des ursprünglichen Redfield-Algorithmus benötigt wird und er somit auch für größere Systeme anwendbar ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war nicht nur, Isomerisierungsreaktionen in dissipativer Umgebung zu beschreiben, sondern auch frequenz- und zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektren für diese zu simulieren. Prinzipiell stehen hierfür zwei Ansätze zur Verfügung – der störungstheoretische sowie die direkte Behandlung der Feld-Materie-Wechselwirkung. Beim letzteren, nichtstörungstheoretischen Ansatz muß die Redfield-Gleichung mit äußerem Feld propagiert werden, woraus ein numerisch ungünstiges N^3 -Skalierungsverhalten resultiert. Deshalb wurde der störungstheoretische Ansatz verfolgt, der unter der Annahme zeitlich nichtüberlappender Pump- und Probepulse sowie der Vernachlässigung der System-Bad-Wechselwirkung während der Dauer der Laserpulse zum Doorway-Window-Formalismus in der Eigenzustandsdarstellung des Systems führt. Mit dem Doorway-Window-Formalismus wird das Pump-Probe-Experiment in einen Drei-Stufen-Prozeß unterteilt: Präparation, Propagation und Detektion, wobei die erste und die dritte Stufe durch den Doorway- bzw. den Window-Operator repräsentiert sind. Die Propagation dazwischen erfolgt über den Redfield-Formalismus, so daß in dieser Zeit die Wechselwirkung des reaktiven Moleküls mit seiner Umgebung Berücksichtigung findet. Für die Doorway- und Window-Operatoren wurden unter der Annahme gaußförmiger Laserpulse durch analytische Integration der zweizeitigen Antwortfunktionen explizite Ausdrücke erhalten, die in den Redfield-Algorithmus integriert wurden. Somit existiert nun eine Methode zur Berechnung von Pump-Probe-Spektren, deren Skalierungsverhalten durch die Wahl des Redfield-Algorithmus – also Bloch-Modell, nichtsäkularer Algorithmus oder volle Redfield-

Tensorrechnung – bestimmt wird, da die eigentliche Berechnung des Signals nur noch wie N^2 skaliert.

Nachdem durch Vergleich mit dem nichtstörungstheoretischen Ergebnis geprüft wurde, daß die Vernachlässigung der System-Bad-Wechselwirkung während der Laserpulse gerechtfertigt ist, wurden in umfangreichen Modellstudien die Pump-Probe-Spektren von Isomerisierungsreaktionen in dissipativer Umgebung analysiert. Dabei wurden potentielle Probleme bei der Interpretation von transienten Spektren durch die Überlagerung und teilweisen Auslöschung der spektralen Beiträge zum Gesamtsignal aufgezeigt und diskutiert. Dadurch wird deutlich, wie wichtig eine theoretische Modellierung des Pump-Probe-Experiments ist, um zu einem mikroskopischen Verständnis des gemessenen Spektrums zu gelangen.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung von Femtosekunden-IR-Experimenten, mit denen nach Photoanregung die Energieumverteilung im Molekül und -abgabe an die Umgebung in Verbindung mit Schwingungsrelaxation beobachtet werden kann. Die Modellierung erfolgte im Rahmen der Redfield-Theorie mit dem Doorway-Window-Formalismus zur Darstellung des UV-Pump-IR-Probe-Experiments. Dabei finden im Window-Operator die infrarote Wellenlänge des Probepulses als auch die Auswahlregeln für Schwingungsübergänge Berücksichtigung. Um experimentelle Befunde wie z.B. die Blauverschiebung des IR-Signals bei Schwingungsrelaxation theoretisch wiedergeben zu können, ist ein anharmonisches Potential notwendig. Hierzu wurde in der vorliegenden Arbeit das Morse-Potential in den Redfield-Formalismus integriert und erste Ergebnisse für diesen präsentiert. In dieser Untersuchung wurden der Einfluß von Pulslänge, Anharmonizität und Verschiebung der Gleichgewichtsgeometrie auf das transiente Femtosekunden-IR-Spektrum beleuchtet. Damit ist die theoretische Vorarbeit geleistet, um im nächsten Schritt UV-Pump-IR-Probe-Spektren von Photoisomerisierungen zu simulieren und bei der Interpretation von experimentellen Spektren behilflich zu sein.

Anhang A

Darstellung verschiedener Operatoren in der Basis des freien Rotors

In diesem Anhang sollen verschiedene Operatoren in der Basis des freien Rotors (1.10) und (1.11) explizit angegeben werden.

Zur Darstellung des System Hamiltonians H_S mit den Torsionsbeiträgen (1.3a) bis (1.3c) ist es notwendig, die Matrixelemente $\langle \chi_n^{(\pm)} | \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} | \chi_{n'}^{(\pm)} \rangle$ sowie $\langle \chi_n^{(\pm)} | \cos \varphi | \chi_{n'}^{(\pm)} \rangle$ zu berechnen. Für die geraden Rotorzustände $\chi_n^{(+)}(\varphi)$ sind diese in [49] aufgeführt; für die ungeraden $\chi_n^{(-)}(\varphi)$ sind sie im folgenden Abschnitt A.1 angegeben.

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten, mit der sich das isomerisierende Molekül in der *cis*- oder *trans*-Konfiguration befindet, werden die beiden Projektionsoperatoren P_{cis} und P_{trans} (s. Tab. 1.1) benötigt. In [49] sind die Matrixelemente $\langle \chi_n^{(+)} | P_{cis/trans} | \chi_{n'}^{(+)} \rangle$ zu finden, im Abschnitt A.2 dieser Arbeit die entsprechenden Matrixelemente für $\chi_n^{(-)}(\varphi)$.

Für den allgemeinen Anfangszustand $\phi_r(\varphi)$ aus Gl. (2.2) ist es erforderlich, den Wirkungsoperator des Impulses, $e^{ip_0(\varphi-\varphi_0)}$ in der Rotor-Basis darzustellen. Die Matrixelemente $\langle \chi_n^{(\pm)} | e^{ip_0(\varphi-\varphi_0)} | \chi_{n'}^{(\pm)} \rangle$ sind im Abschnitt A.3 angegeben.

A.1 Hamilton-Operator der Torsionsdynamik

Mit den Basisfunktionen (1.11) erhält man die Matrixelemente

$$\langle \chi_n^{(-)} | \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} | \chi_{n'}^{(-)} \rangle = -n^2 \delta_{nn'} \quad (\text{A.1})$$

und

$$\langle \chi_n^{(-)} | \cos \varphi | \chi_{n'}^{(-)} \rangle = \frac{1}{2} \delta_{|n-n'|,1}. \quad (\text{A.2})$$

Der System-Hamiltonian für die Torsionsdynamik ergibt sich damit zu

$$\langle \chi_n^{(-)} | T(\varphi) + V_{kk}(\varphi) | \chi_{n'}^{(-)} \rangle = \left[\frac{n^2}{2I} + E_k + (-1)^k \frac{\tilde{V}_k}{2} \right] \delta_{nn'} - (-1)^k \frac{\tilde{V}_k}{4} \delta_{|n-n'|,1} \quad (k = 0, 1). \quad (\text{A.3})$$

A.2 *cis-trans*-Projektion

Mit den beiden Projektionsoperatoren

$$\begin{aligned} P_{trans} &= \Theta(|\varphi| - \pi/2), \\ P_{cis} &= 1 - P_{trans}, \quad -\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq \frac{3\pi}{2}, \end{aligned}$$

entsprechen die Matrixelemente $\langle \chi_n^{(-)} | P_{cis} | \chi_{n'}^{(-)} \rangle$ einer Integration der Basisfunktionen von $-\pi/2$ bis $\pi/2$. Sie ergeben sich zu

$$\langle \chi_n^{(-)} | P_{cis} | \chi_{n'}^{(-)} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\varphi \sin(n\varphi) \sin(n'\varphi) \quad (\text{A.4})$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{2} & : n = n' \\ 0 & : n + n' \text{ gerade, } n \neq n' \\ \frac{1}{\pi} \frac{(-1)^{(n-n'-1)/2}}{n^2 - n'^2} \\ \quad \times [(-1)^{n'+1}(n - n') + (n + n')] & : n + n' \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Aufgrund der Komplementarität der Projektoren P_{cis} und P_{trans} sind die Matrixelemente für P_{trans}

$$\langle \chi_n^{(-)} | P_{trans} | \chi_{n'}^{(-)} \rangle = \delta_{nn'} - \langle \chi_n^{(-)} | P_{cis} | \chi_{n'}^{(-)} \rangle. \quad (\text{A.6})$$

A.3 Anfangszustand mit initialem Impuls

Wählt man für die Basisfunktionen (1.10) und (1.11) die Formulierungen

$$\chi_n^{(+)} = \varepsilon_n^{(+)} \cos(n\varphi), \quad (\text{A.7})$$

$$\chi_n^{(-)} = \varepsilon_n^{(-)} \sin(n\varphi) \quad (\text{A.8})$$

mit $n \in \mathbb{N}_0$ und den Vorfaktoren

$$\varepsilon_n^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1 \right) \delta_{n0} \right], \quad (\text{A.9})$$

$$\varepsilon_n^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (1 - \delta_{n0}), \quad (\text{A.10})$$

so erhält man

$$\begin{aligned} \langle \chi_n^{(+)} | e^{ip_0(\varphi - \varphi_0)} | \chi_{n'}^{(+)} \rangle &= \varepsilon_n^{(+)} \varepsilon_{n'}^{(+)} e^{-ip_0\varphi_0} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \cos(n\varphi) [\cos(p_0\varphi) + i \sin(p_0\varphi)] \cos(n'\varphi) \\ &= \varepsilon_n^{(+)} \varepsilon_{n'}^{(+)} e^{-ip_0\varphi_0} A_{nn'} \left[\frac{p_0}{p_0^2 - (n - n')^2} + \frac{p_0}{p_0^2 - (n + n')^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

mit

$$A_{nn'} = \cos(n\pi) \cos(n'\pi) \sin(p_0\pi). \quad (\text{A.12})$$

In analoger Weise ergeben sich die anderen Matrixelemente als

$$\langle \chi_n^{(-)} | e^{ip_0(\varphi - \varphi_0)} | \chi_{n'}^{(-)} \rangle = \varepsilon_n^{(-)} \varepsilon_{n'}^{(-)} e^{-ip_0\varphi_0} A_{nn'} \left[\frac{p_0}{p_0^2 - (n - n')^2} - \frac{p_0}{p_0^2 - (n + n')^2} \right], \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \langle \chi_n^{(+)} | e^{ip_0(\varphi - \varphi_0)} | \chi_{n'}^{(-)} \rangle &= i \varepsilon_n^{(+)} \varepsilon_{n'}^{(-)} e^{-ip_0\varphi_0} A_{nn'} \left[\frac{n + n'}{p_0^2 - (n + n')^2} - \frac{n - n'}{p_0^2 - (n - n')^2} \right] \\ &= \langle \chi_{n'}^{(-)} | e^{ip_0(\varphi - \varphi_0)} | \chi_n^{(+)} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Anhang B

Numerische Aspekte bei der Lösung der Redfield-Gleichung

In diesem Anhang wird die numerische Vorgehensweise zur Lösung der Redfield-Gleichung skizziert.

1. Schritt: Diagonalisierung der System-Hamiltonmatrix H_S

Bevor mit der eigentlichen Zeitpropagation der Redfield-Gleichung begonnen werden kann, muß der System-Hamiltonian H_S diagonalisiert werden, um zur Eigenzustandsdarstellung für den Redfield-Formalismus zu gelangen. Der System-Hamiltonian ist eine $N \times N$ -Matrix, wobei die Größe von N auf S. 13 erläutert ist. Mit Standard-Diagonalisierungsroutinen und 8 GB Hauptspeicher ist es derzeit möglich, Matrizen bis zu einer Größe von $N \approx 10^4$ zu diagonalisieren. Für die der Diagonalisierung folgenden Zeitpropagation der Dichtematrix ist es ausreichend, die $N_{\text{red}} < N$ tiefsten Eigenzustände zu berücksichtigen, um numerische Konvergenz zu erreichen. Dabei hat sich gezeigt, daß für die *cis*-Konfiguration als Ausgangsgeometrie $E_{N_{\text{red}}} \leq V_{11}(\varphi = 0) + 0.5 \text{ eV}$ ein gutes Kriterium für die Festlegung von N_{red} ist.

2. Schritt: Projektionsmatrizen \hat{A}'

Die Berechnung der Erwartungswerte $A(t)$ nach Gl. (3.7) erfordert, daß die Projektionsmatrizen in der Eigenzustandsdarstellung vorliegen. Dafür ist es sinnvoll, die Transformation von der diabatischen in die Eigenzustandsbasis via $A' = T^{-1}AT$ (s. S. 27) direkt nach der Diagonalisierung durchzuführen und die Matrizen A' für die spätere Propagation zu speichern. Dabei ist es ausreichend, die $N_{\text{red}} \times N_{\text{red}}$ -Untermatrizen von A' zu belegen.

3. Schritt: Propagation der Dichtematrix

Die Zeitpropagation der Dichtematrix erfolgt prinzipiell nach der Redfield-Gleichung (3.30), die wie in Abschnitt 3.4 erläutert mit N_{red}^3 skaliert. Für mehrdimensionale Isomerisierungsmodelle ist dieses Skalierungsverhalten zu aufwendig, so daß auf

den in der Veröffentlichung [O4] sowie im Abschnitt 3.4 dieser Arbeit vorgestellten nichtsäkularen Algorithmus zurückgegriffen wird. Die Mastergleichung hierfür ist in (3.59) gegeben und skaliert im allgemeinen wie $f \cdot N_{\text{red}}^2$ mit $f \ll N_{\text{red}}$. Wünscht man eine weitere Reduktion des Skalierungsverhaltens, muß man zum Bloch-Modell übergehen, bei dem nur noch die Diagonalelemente der Dichtematrix nach Gl. (3.56) numerisch propagiert werden müssen, während die Nichtdiagonalelemente analytisch nach Gl. (3.57) berechnet werden können. Damit resultiert hierfür ein vorteilhaftes N_{red}^2 -Skalierungsverhalten. Jedoch muß bei Anwendung geprüft werden, ob das Bloch-Modell eine gültige Näherung für das betrachtete System ist.

Für die numerische Propagation stehen prinzipiell verschiedene Methoden zur Verfügung, deren Effizienz für die Redfield-Gleichung detailliert in [104, 124] diskutiert ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung [50] angewandt.

4. Schritt: Berechnung von Erwartungswerten

Zu den Zeiten $t = t_0 + n d_t \leq t_{\text{max}}$ ($n \in \mathbb{N}_0$) mit t_0 als Propagationsbeginn, d_t als Propagationsschritt und t_{max} dem Ende der Propagation werden die gewünschten Erwartungswerte $A(t)$ gemäß Gl. (3.7) berechnet.

Berechnung von Pump-Probe-Spektren:

Für die Berechnung von Pump-Probe-Spektren nach dem Doorway-Window-Formalismus ergeben sich für den eigentlichen Redfield-Algorithmus nur wenige Änderungen.

Die erste Änderung betrifft den Anfangszustand $\sigma(0)$, sofern keine impulsive Anregung erfolgt. Der Anfangszustand für die impulsive Anregung ist $\sigma(0) = |\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|$, wobei $\Psi(0)$ in (1.7) spezifiziert ist. Erfolgt die Anregung mit einem endlichen Pump-puls, so ist $\sigma(0) = D(\omega_1)$ und der Doorway-Operator ist in den Gln. (4.47) und (4.48) explizit angegeben.

Bis zur Berechnung des Pump-Probe-Signals bei der Probe-Verzögerungszeit Δt erfolgt die Propagation der Dichtematrix auf dem gewünschten Redfield-Niveau.

Bei $t = \Delta t$ wird zusätzlich zu den anderen Erwartungswerten $A(t)$ das Pump-Probe-Signal gemäß Gl (4.41) berechnet. Die Window-Operatoren $W(\omega_2)$ werden vor Beginn der Propagation nach der Formel (4.50) einmalig berechnet und gespeichert.

Anhang C

Matrixelemente für den Morse-Oszillator

In diesem Anhang werden verschiedene Matrixelemente $\langle v|A|v'\rangle$ für den Morse-Oszillator explizit angegeben, wobei A einen Erwartungswert bezeichnet und $|v\rangle$ Eigenzustände des Morse-Oszillators [s. Gl. (5.9)] sind. Bei der Berechnung dieser Matrixelemente wird bei der Integration über den internuklearen Abstand $0 \leq r < \infty$ die untere Integrationsgrenze durch $-\infty$ ersetzt, d.h. es wird auch über den nichtphysikalischen Abstand $-\infty < r < 0$ integriert. Der Fehler, der dabei gemacht wird, ist vernachlässigbar klein [120, 125]; er bewegt sich für typische molekulare Parameter z.B. bei der Berechnung der Normalisierungskonstanten N_v [s. Gl. (5.10)] im Bereich von ca. 10^{-100} [126].

Bei der Berechnung der diversen Integrale wird im wesentlichen auf das Integral

$$I(\alpha, \beta, \gamma; m, n) \equiv \int_0^\infty dx e^{-x} x^\alpha L_m^\beta(x) L_n^\gamma(x) \quad (\text{C.1})$$

zurückgegriffen. Integrale diesen Typs können bestimmt werden durch Ausnutzung der Orthogonalität der assoziierten Laguerre-Polynome:

$$\int_0^\infty dx e^{-x} x^\alpha L_m^\alpha(x) L_n^\alpha(x) = \delta_{mn} \Gamma(\alpha + n + 1) / n!. \quad (\text{C.2})$$

Um diese Beziehung nutzen zu können, müssen also die Polynome mit den Indices β und γ in α überführt werden, was mittels der Beziehung

$$L_n^\beta(x) = \sum_{k=0}^n L_{n-k}^\alpha(x) \binom{\beta - \alpha + k - 1}{k} \quad (\text{C.3})$$

geschieht [126].

C.1 Matrixelemente $\langle v|H_1|v'\rangle$

Wie in Abschnitt 5.1 dargelegt, soll der Hamiltonian H_1 des um $r_e = \Delta$ verschobenen Morse-Potentials S_1 in der Basis $\{|\chi_{0,v}\rangle\} \equiv \{|v\rangle\}$ des nichtverschobenen Morse-Potentials

S_0 dargestellt werden. Mit der Definition (5.13) für H_1 erhält man zunächst

$$\langle v|H_1|v'\rangle = \langle v|T|v'\rangle - \frac{D_1 e^{\alpha\Delta}}{C_0} \langle v|z|v'\rangle + \frac{D_1 e^{2\alpha\Delta}}{4C_0^2} \langle v|z^2|v'\rangle + \langle v|D_1 + E_1|v'\rangle, \quad (\text{C.4})$$

wobei hier $C_0 = \sqrt{2mD_0}/(\alpha\hbar)$ und $z = 2C_0 e^{-\alpha r}$ (Wahl von $r_e = 0$ für S_0) ist. Die Orthogonalität der Eigenzustände $|v\rangle$ ergibt sofort $\langle v|D_1 + E_1|v'\rangle = (D_1 + E_1)\delta_{vv'}$. Die Matrixelemente $\langle v|z|v'\rangle$ und $\langle v|z^2|v'\rangle$ sind bekannt [127, 128]:

$$\langle v|z|v'\rangle = \langle v'|z|v\rangle = (-1)^{v+v'} N_v N_{v'} \frac{\Gamma(2C_0 - v)}{\alpha v'!}, \quad (\text{C.5})$$

$$\langle v|z^2|v'\rangle = \langle v'|z^2|v\rangle = \langle v|z|v'\rangle [(v+1)(2C_0 - v) - v'(2C_0 - v' - 1)]. \quad (\text{C.6})$$

Die Berechnung der Matrixelemente der kinetischen Energie erfolgt über die Beziehung $\langle v|T|v'\rangle = \langle v|H_0 - V_0|v'\rangle$. Führt man hierzu die Konstante

$$A = \frac{\sqrt{2m}}{\alpha\hbar} \quad (\text{C.7})$$

ein und benutzt die Definitionen (5.5) und (5.8) für die Größen C bzw. b , so lassen sich die Eigenwerte (5.4) allgemein auch schreiben als

$$E_v = D - \frac{b^2}{A^2}, \quad (\text{C.8})$$

so daß

$$\langle v|H_0|v'\rangle = \left(D_0 - \frac{b_0^2}{A^2} \right) \delta_{vv'} \quad (\text{C.9})$$

folgt, wobei in Gl. (C.9) $b_0 = 2C_0 - 2v - 1$ bezeichnet. Das Potential V_0 läßt sich auch schreiben als

$$V_0 = D_0 \left[1 - \frac{z}{C_0} + \left(\frac{z}{2C_0} \right)^2 \right], \quad (\text{C.10})$$

und damit ergibt sich

$$\langle v|T|v'\rangle = \frac{1}{A^2} \left(C_0 \langle v|z|v'\rangle - \frac{1}{4} \langle v|z^2|v'\rangle - b_0^2 \delta_{vv'} \right). \quad (\text{C.11})$$

Die Matrixelemente $\langle v|H_1|v'\rangle$ lassen sich folglich komplett auf die bekannten Matrixelemente (C.5) und (C.6) zurückführen:

$$\begin{aligned} \langle v|H_1|v'\rangle = & \left(D_1 + E_1 - \frac{b_0^2}{A^2} \right) \delta_{vv'} + \left(\frac{C_0}{A^2} - \frac{D_1 e^{\alpha\Delta}}{C_0} \right) \langle v|z|v'\rangle + \left(\frac{D_1 e^{2\alpha\Delta}}{4C_0^2} - \frac{1}{4A^2} \right) \langle v|z^2|v'\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Falls $\Delta = 0$ und $D_1 = D_0$ ist, also das Potential S_1 lediglich um die Energie E_1 gegenüber S_0 vertikal nach oben verschoben ist, so läßt sich leicht prüfen, daß

$$\frac{C_0}{A^2} = \frac{D_1 e^{\alpha\Delta}}{C_0} \quad \text{und} \quad \frac{D_1 e^{2\alpha\Delta}}{4C_0^2} = \frac{1}{4A^2},$$

und damit wie erwartet

$$\langle v|H_1|v'\rangle = \left(D_1 + E_1 - \frac{b_0^2}{A^2} \right) \delta_{vv'} = \langle v|H_0 + E_1|v'\rangle$$

ist.

C.2 Matrixelemente $\langle v|r - r_e|v' \rangle$

Im Rahmen der Redfield-Theorie ist es notwendig, den Systemoperator Q in Gl. (3.22) zu definieren. Für den Morse-Oszillator wird hierfür die Auslenkung von der Gleichgewichtsgeometrie gewählt, so daß die Matrixelemente $\langle v|r - r_e|v' \rangle$ bestimmt werden müssen. In [127,129] sind diese Matrixelemente angegeben als

$$\begin{aligned} \langle v|r - r_e|v' \rangle &= \langle v'|r - r_e|v \rangle = \frac{\ln(2C)}{\alpha} \delta_{vv'} + \frac{N_v N_{v'}}{\alpha^2} \sum_{i=0}^v \sum_{j=0}^{v'} \\ &\times \frac{(-1)^{i+j+1}}{i!j!} \binom{v+b}{v-i} \binom{v'+b'}{v'-j} \Gamma(2C+i+j-v-v'-1) \psi(2C+i+j-v-v'-1), \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

wobei an dieser Stelle $\psi(x) = (d/dx)[\ln \Gamma(x)]$ die Digamma-Funktion bezeichnet [130]. Für $v \neq v'$ läßt sich dieser Ausdruck vereinfachen zu

$$\langle v|r - r_e|v' \rangle = \frac{(-1)^{v'-v+1}}{\alpha(v'-v)(2C-v-v'-1)} \left[\frac{v'! \Gamma(2C-v') b b'}{v! \Gamma(2C-v)} \right]^{1/2} \quad (v' > v), \quad (\text{C.14})$$

womit die Berechnung der nichtdiagonalen Matrixelemente $\langle v|r - r_e|v' \rangle$ keine numerischen Probleme bereitet. Das ist allerdings nicht der Fall für die diagonalen Terme, da für großes C , wie z.B. bei schweren Moleküle oder hoher Dissoziationsenergie [s. Gl. (5.5)], jeder Term in Gl. (C.13) proportional zu $C^v \ln C$ ist, das Endergebnis jedoch proportional zu C^{-1} ist. Für Br_2 z.B. ist somit das Endergebnis um 18 Größenordnungen kleiner als der größte Summand [127]. Die numerischen Rundungsfehler, die dadurch entstehen, machen die Berechnung der diagonalen Matrixelemente nach Gl. (C.13) schwierig bis unmöglich. Daher ist es sinnvoll, für diese Matrixelemente auf eine asymptotische Reihenentwicklung zurückzugreifen, die für $u = v + \frac{1}{2}$ folgendes Ergebnis liefert [131]:

$$\begin{aligned} \langle v|r - r_e|v \rangle &= \frac{1}{2C\alpha} \left[3u + \frac{1}{2C} \left(\frac{7}{2}u^2 + \frac{5}{24} \right) + \frac{1}{(2C)^2} \left(5u^3 + \frac{3}{4}u \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(2C)^3} \left(\frac{31}{4}u^4 + \frac{17}{8}u^2 - \frac{23}{960} \right) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

In [131] ist durch Vergleich mit numerischer Integration gezeigt, daß diese Reihenentwicklung eine sehr gute Näherung ist und der Fehler, der durch Abbruch nach dem 4. Glied gemacht wird, vernachlässigbar klein ist. Die beiden Gleichungen (C.14) und (C.15) stellen somit die verwendeten Ausdrücke für die Matrixelemente $\langle v|r - r_e|v' \rangle$ dar.

Literaturverzeichnis

- [1] R. G. W. Norrish and G. Porter, **164**, 658 (1949).
- [2] M. Eigen, R. G. W. Norrish, and G. Porter, *Nobel Lectures, Chemistry 1963-1970* (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972).
- [3] *Nobel Lecture*. A. H. Zewail, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000).
- [4] A. H. Zewail, *Femtochemistry - Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [5] T. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **88**, 6672 (1988).
- [6] T. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. **146**, 175 (1988).
- [7] L. A. Peteanu, R. W. Schoenlein, R. A. Mathies, and C. V. Shank, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **90**, 11762 (1993).
- [8] Q. Wang *et al.*, Science **266**, 422 (1994).
- [9] *Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules*, edited by J. Jortner and M. Bixon (Wiley, New York, 1999), Vol. Adv. Chem. Phys. Vols. 106-107.
- [10] R. Huber, J.-E. Moser, M. Grätzel, and J. Wachtveitl, J. Phys. Chem. B **106**, 6494 (2002).
- [11] *Ultrafast Phenomena XI*, edited by T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, and W. Zinth (Springer, Heidelberg, 1998).
- [12] *Ultrafast Phenomena XII*, edited by T. Elsaesser, S. Mukamel, M. Mumane, and N. F. Scherer (Springer, Berlin, 2000).
- [13] *The Thirteenth International Conference on Ultrafast Phenomena, May 12-17, Vancouver, Canada* (Technical Digest, Postconference Edition, Washington DC, 2002).
- [14] J. Herbst, K. Heyne, and R. Diller, Science **297**, 822 (2002).
- [15] G. G. Kochendoerfer and R. A. Mathies, Israel J. Chem. **35**, 211 (1995).
- [16] P. Hamm, S. M. Ohline, and W. Zinth, J. Chem. Phys. **106**, 519 (1997).

-
- [17] P. Hamm *et al.*, Chem. Phys. Lett. **268**, 180 (1997).
- [18] J. Bredenbeck *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **100**, 6452 (2003).
- [19] J. Bredenbeck *et al.*, J. Phys. Chem. B **107**, 8654 (2003).
- [20] H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, Adv. Chem. Phys. **57**, 59 (1984).
- [21] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (University Press, Cambridge, 1993).
- [22] F. Bernardi, M. Olivucci, and M. A. Robb, Chem. Soc. Rev. **25**, 321 (1996).
- [23] W. Domcke and G. Stock, Adv. Chem. Phys. **100**, 1 (1997).
- [24] *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, edited by W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel (World Scientific, Singapore, 2004).
- [25] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley-VCH, Berlin, 2000).
- [26] N. Makri, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 167 (1999).
- [27] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- [28] A. G. Redfield, Adv. Magn. Reson. **1**, 1 (1965).
- [29] D. Egorova and W. Domcke, Chem. Phys. Lett. **384**, 157 (2004).
- [30] U. Kleinekathöfer *et al.*, J. Phys. Chem. B **107**, 14094 (2003).
- [31] K. Heyne *et al.*, J. Phys. Chem. A **108**, 6083 (2004).
- [32] A. Kühnl and W. Domcke, J. Chem. Phys. **116**, 263 (2002).
- [33] S. Hahn and G. Stock, J. Chem. Phys. **116**, 1085 (2002).
- [34] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum, New York, 1981).
- [35] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (University Press, Oxford, 1995).
- [36] W. Pollard and R. A. Mathies, Annu. Rev. Phys. **43**, 497 (1992).
- [37] L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke, J. Chem. Phys. **103**, 3998 (1995).
- [38] M. Braun, C. Meier, and V. Engel, J. Chem. Phys. **103**, 7907 (1995).
- [39] Y. J. Yan and S. Mukamel, Phys. Rev. A **41**, 6485 (1990).
- [40] A. V. Pislakov, M. F. Gelin, and W. Domcke, J. Phys. Chem. A **107**, 2657 (2003).

- [41] R. Schneider, W. Domcke, and H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **92**, 1045 (1990).
- [42] L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 665 (1994).
- [43] L. Seidner and W. Domcke, *Chem. Phys.* **186**, 27 (1994).
- [44] W. Pollard, S.-Y. Lee, and R. A. Mathies, *J. Chem. Phys.* **92**, 4012 (1990).
- [45] G. Stock and W. Domcke, *Phys. Rev. A* **45**, 3032 (1992).
- [46] J. D. Lewis, T. B. Malloy Jr., T. H. Chao, and J. Laane, *J. Mol. Struct.* **12**, 427 (1972).
- [47] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics* (Wiley-Interscience, New York, 1987).
- [48] M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1965).
- [49] L. Seidner, Ph.D. thesis, Technische Universität München, 1996.
- [50] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes, Second Edition* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [51] S. Diltthey, B. Mehlig, and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **116**, 69 (2002).
- [52] S. Diltthey and G. Stock, *J. Phys. Chem. A* **106**, 8483 (2002).
- [53] G. Stock and M. Thoss, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 578 (1997).
- [54] M. F. Herman and E. Kluk, *Chem. Phys.* **91**, 27 (1984).
- [55] L. M. Raff and D. L. Thompson, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, edited by M. Baer (Chemical Rubber, Boca Raton, Florida, 1985), Vol. 3.
- [56] M. Hillery, R. F. O'Connell, M. O. Scully, and E. P. Wigner, *Phys. Rep.* **106**, 122 (1984).
- [57] E. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, 749 (1932).
- [58] P. Ehrenfest, *Z. Phys.* **45**, 455 (1927).
- [59] N. F. Mott, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **27**, 553 (1931).
- [60] J. B. Delos and W. R. Thorson, *Phys. Rev. A* **6**, 728 (1972).
- [61] H.-D. Meyer and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **70**, 3214 (1979).
- [62] L. D. Landau, *Z. Sowjetunion U.R.S.S.* **2**, 46 (1932).
- [63] J. C. Tully and R. K. Preston, *J. Chem. Phys.* **55**, 562 (1971).

-
- [64] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [65] F. J. Webster, P. J. Rossky, and R. A. Friesner, *Comput. Phys. Commun.* **63**, 494 (1991).
- [66] G. Stock and M. Thoss, in *Conical Intersections*, Chapter on “*Mixed quantum-classical description of the dynamics at conical intersections*”, edited by W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel (World Scientific, Singapore, 2004).
- [67] M. Thoss and G. Stock, *Phys. Rev. A* **59**, 64 (1999).
- [68] U. Müller and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **108**, 7516 (1998).
- [69] S. Bonella and D. Coker, *J. Chem. Phys.* **114**, 7778 (2001).
- [70] *Quantum and Classical Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998).
- [71] J. C. Tully, *Faraday Discuss* **110**, 407 (1998).
- [72] G. Stock and U. Müller, *J. Chem. Phys.* **111**, 65 (1999).
- [73] U. Müller and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **111**, 77 (1999).
- [74] S. Diltthey and G. Stock, *Israel J. Chem.* **42**, 203 (2002).
- [75] M. A. Sepúlveda and F. Grossmann, *Adv. Chem. Phys.* **96**, 191 (1996).
- [76] W. H. Miller, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2942 (2001).
- [77] X. Sun and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **106**, 6346 (1997).
- [78] X. Sun, H. Wang, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **109**, 7064 (1998).
- [79] V. S. Batista and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **108**, 498 (1998).
- [80] F. Grossmann, *Phys. Rev. A* **60**, 1791 (1999).
- [81] E. Rabani, S. A. Egorov, and B. J. Berne, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9539 (1999).
- [82] M. Thoss, W. H. Miller, and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **112**, 10282 (2000).
- [83] E. A. Coronado, J. H. Xing, and W. H. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 521 (2001).
- [84] S. Bonella and D. Coker, *Chem. Phys.* **268**, 189 (2001).
- [85] V. S. Batista and P. Brumer, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2591 (2001).
- [86] H. Wang, M. Thoss, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **115**, 2979 (2001).
- [87] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **53**, 3578 (1970).

- [88] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **94**, 2723 (1991).
- [89] K. G. Kay, *J. Chem. Phys.* **100**, 4377 (1994).
- [90] G. Campolieti and P. Brumer, *Phys. Rev. A* **50**, 997 (1994).
- [91] M. C. Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Springer, New York, 1990).
- [92] N. T. Maitra, *J. Chem. Phys.* **112**, 531 (2000).
- [93] K. G. Kay, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2535 (2001).
- [94] E. J. Heller, *Chaos and Quantum Physics* (North Holland, Amsterdam, 1991).
- [95] J. M. Gomez Llorente and E. Pollak, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 91 (1992).
- [96] B. Eckhardt, in *Periodic Orbit Theory*, in *Proceedings of the International School of Physics, Course CXIX*, edited by G. Casati, I. Guarneri, and U. Smilansky (North Holland, Amsterdam, 1993).
- [97] O. Hahn and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **96**, 5915 (1992).
- [98] M. P. Jacobson, C. Jung, H. S. Taylor, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **111**, 600 (1999).
- [99] M. Joyeux, S. C. Farantos, and R. Schinke, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5407 (2002).
- [100] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [101] C. Cohen-Tannoudji, in *Frontiers in Laser Spectroscopy* (North Holland, Amsterdam, 1977), Vol. I.
- [102] W. H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation* (Wiley, New York, 1973).
- [103] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, 2nd ed. (World Scientific, Singapore, 1999).
- [104] W. T. Pollard, A. Y. Felts, and R. A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.* **XCIII**, 77 (1996).
- [105] D. Egorova, M. Thoss, W. Domcke, and H. Wang, *J. Chem. Phys.* **119**, 2761 (2003).
- [106] A. Suárez, R. Silbey, and I. Oppenheim, *J. Chem. Phys.* **97**, 5101 (1992).
- [107] P. Gaspard and M. Nagaoka, *J. Chem. Phys.* **111**, 5676 (1999).
- [108] V. Romero-Rochin and I. Oppenheim, *Physica A* **155**, 57 (1989).
- [109] E. Geva, E. Rosenman, and D. Tannor, *J. Chem. Phys.* **113**, 1380 (2000).
- [110] T. Mančal and V. May, *J. Chem. Phys.* **114**, 1510 (2001).
- [111] W. T. Pollard and R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **100**, 5054 (1994).

-
- [112] A. M. Walsh and R. D. Coalson, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 293 (1992).
- [113] D. Egorova, A. Kühnl, and W. Domcke, *Chem. Phys.* **268**, 105 (2001).
- [114] D. Egorova, Ph.D. thesis, Technische Universität München, 2003.
- [115] P. A. Francken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [116] Y. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [117] B. Wolfseder, L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke, *Chem. Phys.* **217**, 275 (1997).
- [118] B. Wolfseder *et al.*, *Chem. Phys.* **233**, 323 (1998).
- [119] S. Hahn, Ph.D. thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2000.
- [120] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [121] J. P. Dahl and M. Springborg, *J. Chem. Phys.* **88**, 4535 (1988).
- [122] M. Nest and H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **119**, 24 (2003).
- [123] E. B. Wilson, J. J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [124] I. Kondov, U. Kleinekathöfer, and M. Schreiber, *J. Chem. Phys.* **114**, 1497 (2001).
- [125] D. ter Haar, *Phys. Rev.* **70**, 222 (1946).
- [126] M. L. Sage, *Chem. Phys.* **35**, 375 (1978).
- [127] V. S. Vasani and R. J. Cross, *J. Chem. Phys.* **78**, 3869 (1983).
- [128] A. Requena, A. López Piñero, and B. Moreno, *Phys. Rev. A* **34**, 4380 (1986).
- [129] J. A. C. Gallas, *Phys. Rev. A* **21**, 1829 (1980).
- [130] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, in *Tables of Integrals, Series, and Products*, edited by A. Jeffrey (Academic, New York, 1966).
- [131] R. H. Tipping and J. F. Ogilvie, *J. Chem. Phys.* **79**, 2537 (1983).

Originalveröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- [O1] *Quasiclassical and semiclassical wave-packet dynamics in periodic potentials*
B. Balzer, S. Dilthey, G. Stock, and M. Thoss
Journal of Chemical Physics 119 (2003), 5795-5804

- [O2] *Quasiperiodic orbit analysis of nonadiabatic cis-trans photoisomerization dynamics*
B. Balzer, S. Dilthey, S. Hahn, M. Thoss, and G. Stock
Journal of Chemical Physics 119 (2003), 4204-4215

- [O3] *Mechanism of a photochemical funnel: a dissipative wave-packet dynamics study*
B. Balzer, S. Hahn, and G. Stock
Chemical Physics Letters 379 (2003), 351-358

- [O4] *Modeling of decoherence and dissipation in nonadiabatic photoreactions by an effective-scaling nonsecular Redfield algorithm*
B. Balzer and G. Stock
Chemical Physics 310 (2005), 33-41

- [O5] *Transient Spectral Features of a cis-trans Photoreaction in the Condensed Phase: A Model Study*
B. Balzer and G. Stock
Journal of Physical Chemistry A 108 (2004), 6464-6473

Veröffentlichung [O1]

**Quasiclassical and semiclassical wave-packet dynamics in
periodic potentials**

B. Balzer, S. Dilthey, G. Stock, and M. Thoss

Journal of Chemical Physics 119 (2003), 5795-5804

Quasiclassical and semiclassical wave-packet dynamics in periodic potentials

Birgit Balzer, Stefan Dilthey, and Gerhard Stock^{a)}

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, J. W. Goethe University, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt, Germany

Michael Thoss^{b)}

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Technical University of Munich, D-85748 Garching, Germany

(Received 31 March 2003; accepted 24 June 2003)

The capability of quasiclassical and semiclassical methods to describe quantum dynamics in a periodic potential is investigated. Due to the periodicity of the potential, such systems may exhibit prominent quantum interference effects and, therefore, provide a particular challenge to methods based on classical approximations. Adopting a simple model for an isomerization reaction, we study the dynamics for different initial preparations as well as different dynamical observables. The quasiclassical calculations are based on the classical Wigner method and the semiclassical approach utilizes the Herman–Kluk (coherent state) initial-value representation, generalized to properly take into account the boundary conditions of the wave functions in a periodic potential. The results of the study show that the quasiclassical method can only describe the quantum dynamics in situations where the system is confined to the potential well and for highly averaged observables but fails otherwise. The semiclassical method, on the other hand, provides an excellent description of the quantum dynamics as long as the initial state is energetically separated from the torsional barrier. The reasons why the quasiclassical and semiclassical methods perform well in some situations but fail for others are discussed in some detail. Furthermore, the relation between the performance of the quasiclassical and semiclassical methods and the eigenvalue structure of the participating eigenstates is analyzed. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1601219]

I. INTRODUCTION

In many areas of chemical physics the application of classical methods and concepts has proven to be a powerful tool to describe and analyze the dynamics of complex molecular systems. Molecular dynamics simulations, for example, are now routinely applied to large molecular systems. Such purely classical methods cannot be employed, however, if the process under consideration or the observables of interest exhibit significant quantum effects. A typical example are processes that involve the motion of electrons or protons or observables that require phase information such as time-resolved nonlinear spectra. The development of methods that are based on classical trajectories but incorporate quantum effects, therefore, continues to be a central issue in chemical reaction dynamics.^{1–3} Quasiclassical and semiclassical methods are of particular interest in this respect.

Quasiclassical methods, such as for example the classical Wigner approach,^{4–6} differ from purely classical methods in that the correct, quantum mechanical initial state is taken into account. Since the classical Wigner approach, however, incorporates phase information only within the harmonic approximation, the description of quantum effects such as interference is limited to very short time. Semiclassical methods, on the other hand, are in principle capable of describing

quantum effects such as interference, zero-point energy conservation and tunneling. In particular semiclassical methods based on the initial-value representation^{7–10} (which circumvent the cumbersome root search problem in boundary-value based semiclassical methods) have been applied successfully to a variety of different problems in molecular dynamics in recent years (for a recent review, see Ref. 11). Due to the oscillatory nature of the integrand involved in these semiclassical methods, the numerical effort is, however, much larger than in quasiclassical methods.

In a recent study,¹² we have investigated the capability of quasiclassical methods to describe photoinduced isomerization dynamics at conically intersecting surfaces. Adopting a multidimensional model of nonadiabatic *cis–trans* photoisomerization,^{13,14} we have shown that the quasiclassical implementation of the mapping approach^{15–17} is able to reproduce at least qualitatively the complex quantum dynamics of this system. Furthermore, we have introduced the concept of “quasiperiodic orbits” to facilitate the physical interpretation of the dynamics which on the quantum mechanical level is hampered by the largely delocalized and diffuse nature of the wave function. Our studies have also revealed that these type of systems represent a particular challenge to classical methods because the periodicity in the torsional degree of freedom results in strong quantum interference effects. Moreover, the photoexcitation may result in an initial prepa-

^{a)}Electronic mail: stock@theochem.uni-frankfurt.de

^{b)}Electronic mail: michael.thoss@ch.tum.de

ration of the system close to the torsional barrier, where tunneling effects become important.

In the system studied in Ref. 12, a detailed analysis of these two interrelated problems of the classical approximation was rather difficult due to the multidimensional nature of the problem and the involvement of two interacting electronic states. In the present paper, we consider, therefore, a simpler one-dimensional isomerization model problem, represented by a hindered rotor. This will allow us to investigate in detail the capability of the quasiclassical method to describe quantum dynamics in systems with periodic degrees of freedom. In addition, we investigate how the dynamical description can be improved by employing semiclassical instead of quasiclassical approaches.

The remainder of this paper is organized as follows: The model and the observables of interest are introduced in Sec. II. In Secs. III and IV, respectively, the semiclassical and quasiclassical methods employed in the study are outlined. In particular, we discuss some peculiarities of the semiclassical description of systems with periodic degrees of freedom. The advantages and shortcomings of the quasiclassical and semiclassical methods are studied in detail in Sec. V based on a comparison with quantum mechanical results. To obtain a comprehensive picture, we study the dynamics for different initial states, corresponding to different parts of the phase space of the hindered rotor, as well as for different observables. Section VI summarizes and concludes.

II. MODEL AND OBSERVABLES OF INTEREST

To investigate the capability of semiclassical and quasiclassical methods to describe quantum dynamics in a periodic potential, we consider a hindered rotor as a simple model for an isomerization reaction. The Hamiltonian of the hindered rotor is given by

$$H = \frac{p^2}{2I} - \frac{1}{2}W(1 - \cos \varphi). \quad (2.1)$$

Here, φ denotes the torsional angle (the physical range of which is restricted to $-\pi/2 \leq \varphi \leq 3\pi/2$), p is the corresponding dimensionless momentum, and I is the moment of inertia. A torsional angle of $\varphi=0$ is in the following referred to as *cis* configuration, while $\varphi=\pi$ corresponds to the *trans* configuration of the isomerization reaction. The parameters of the model have been chosen similar to our previous study in Ref. 12, i.e., $I^{-1} = 5.5 \cdot 10^{-4}$ eV and $W = 2.25$ eV.

The dynamics of the hindered rotor can be characterized by different observables. The most detailed dynamical information is embodied in the time-dependent probability density ($\hbar = 1$ hereafter)

$$P(\varphi, t) = |\langle \varphi | e^{-iHt} | \Psi_i \rangle|^2. \quad (2.2)$$

Here, $|\Psi_i\rangle$ denotes the initially prepared state (see below). The isomerization dynamics of the system, on the other hand, may be described via the probability of finding the system in either the *cis* or *trans* conformation. These probabilities are given by

$$P_{cis}(t) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\varphi P(\varphi, t), \quad (2.3a)$$

$$P_{trans}(t) = 1 - P_{cis}(t). \quad (2.3b)$$

Another observable of interest is the autocorrelation function of the initially prepared state

$$J(t) = \langle \Psi_i | e^{-iHt} | \Psi_i \rangle. \quad (2.4)$$

If one considers the hindered rotor as a model for isomerization in an electronically excited state, then the Fourier transform of $J(t)$ gives the absorption spectrum.

In the numerical studies reported below, we consider initial states $|\Psi_i\rangle$ which are Gaussian wave packets centered around the angle φ_i , with average momentum p_i , and width γ , i.e.,

$$\Psi_i(\varphi) = \frac{\langle \varphi | \varphi_i p_i \rangle}{\sqrt{\langle \varphi_i p_i | \varphi_i p_i \rangle}}, \quad (2.5)$$

where

$$\langle \varphi | \varphi_i p_i \rangle = \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{1/4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-(\gamma/2)(\varphi - \varphi_i - 2\pi n)^2 + ip_i(\varphi - \varphi_i - 2\pi n)} \quad (2.6)$$

are coherent states on the circle.¹⁸⁻²¹ The sum in Eq. (2.6) ensures the correct periodicity of the wave function. The coherent states (2.6) are not normalized but form a (over)complete basis set. The normalization factor is given by

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i p_i | \varphi_i p_i \rangle &= \int_{-\pi/2}^{3\pi/2} d\varphi |\langle \varphi | \varphi_i p_i \rangle|^2 \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\gamma\pi^2 n^2} \cos(2\pi n p_i). \end{aligned} \quad (2.7)$$

If the width parameter γ is sufficiently large (i.e., $\gamma \gg 1$), the different images of the Gaussian do not overlap and the normalization factor is close to unity. For a detailed discussion of the properties of these states we refer to Refs. 18 and 20. For coherent state parameters $\varphi_0=0$, $p_0=0$, the initial state (2.5) corresponds to a Gaussian wave packet centered at the top of the torsional barrier. This initial preparation is schematically illustrated in Fig. 1, which shows the potential energy of the hindered rotor along the isomerization coordinate. In Sec. V we will, furthermore, consider different types of initial states with finite values for φ_i and p_i .

III. SEMICLASSICAL DESCRIPTION

Most of the applications of semiclassical approaches to molecular dynamics in recent years have been based on initial-value representation methods⁷⁻¹⁰ which circumvent the cumbersome root search problem in boundary-value based semiclassical approaches such as the Van-Vleck-Gutzwiller propagator.²² A widely used method is the Herman-Kluk (coherent state) initial-value representation.²³ For a system with Hamiltonian \tilde{H} involving a single Cartesian degree of freedom the Herman-Kluk propagator is given by

$$(e^{-i\tilde{H}t})_{\text{HK}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_0 dp_0}{(2\pi)} |q_t p_t\rangle C_t e^{iS_t} \langle q_0 p_0|, \quad (3.1)$$

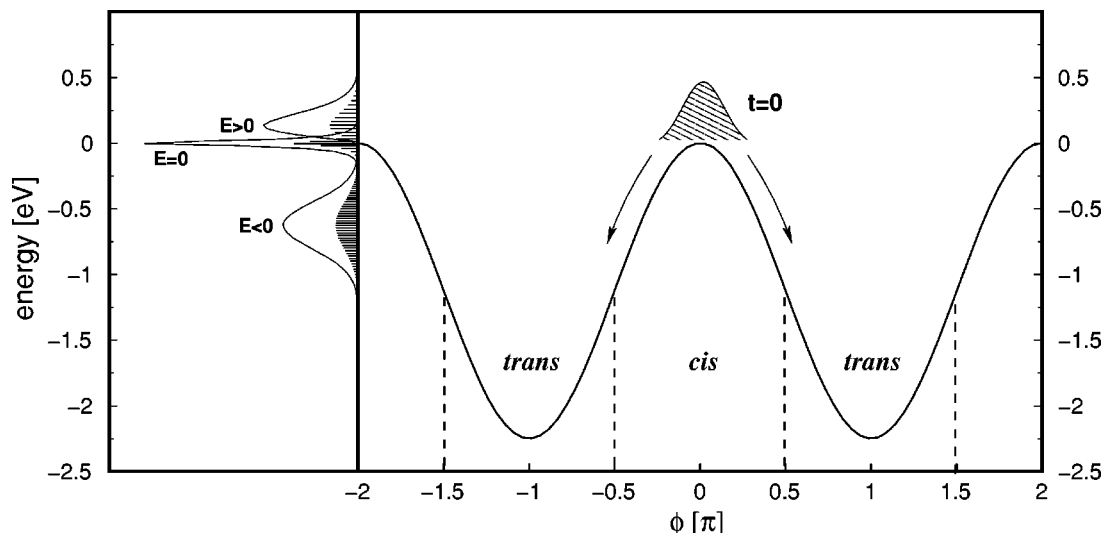


FIG. 1. Potential-energy curve of the hindered rotor. Various initial states of the problem are considered, the energy distribution of which is shown in the left panel. The case $E=0$ refers to the symmetric preparation of the system at $\varphi=0$ without initial kinetic energy. This case is also illustrated by a Gaussian wave packet on the upper potential-energy curve. Furthermore, the case $E>0$ represents a wave packet starting at $\varphi=0$ with an additional kinetic energy of $T \approx 0.15$ eV and the case $E<0$ represents a wave packet starting at $\varphi=0.4\pi$ with a kinetic energy of $T \approx 0.15$ eV.

where (p_0, q_0) are initial momenta and coordinates for classical trajectories, $p_t = p_t(p_0, q_0)$ and $q_t = q_t(p_0, q_0)$ are the classically time-evolved phase space variables and S_t is the classical action integral along the trajectory, i.e.,

$$S_t = \int_0^t ds (p_s \dot{q}_s - \tilde{H}). \quad (3.2)$$

The pre-exponential factor C_t is given by

$$C_t(p_0, q_0) = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial q_t}{\partial q_0} + \frac{\partial p_t}{\partial p_0} - i\gamma \frac{\partial q_t}{\partial p_0} + i\gamma^{-1} \frac{\partial p_t}{\partial q_0} \right)}. \quad (3.3)$$

It involves a combination of the elements of the monodromy matrix

$$\mathbf{M}_t = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_t}{\partial p_0} & \frac{\partial p_t}{\partial q_0} \\ \frac{\partial q_t}{\partial p_0} & \frac{\partial q_t}{\partial q_0} \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

In the above expression γ denotes the width parameter for the coherent state $|qp\rangle$, the coordinate space representation of which is given by

$$\langle x|qp\rangle = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\gamma(x-q)^2 + ip(x-q)}. \quad (3.5)$$

Within the applicability of the semiclassical approximation, the propagator (3.1) is rather insensitive to the particular value of the width parameters γ , but this parameter can of course affect the numerical efficiency of the calculation.

As has been discussed by several authors,^{21,24–26} semiclassical initial-value representations such the Herman–Kluk propagator cannot be directly applied to systems which involve *non-Cartesian* coordinates such as for example the 2π -periodic angle φ in the hindered rotor. This problem is due to the fact, that boundary conditions, e.g., the periodicity of the

wave function, are not fulfilled by the propagator (3.1).²⁵ For the specific case of a 2π -periodic angular degrees of freedom (i.e., motion on a circle) several approaches to circumvent this problem have been proposed.^{21,24–26} A rather straightforward way to obtain a semiclassical initial-value representation for non-Cartesian degrees of freedom exists if the quantum dynamics of the system under consideration can be represented as the projection from a Cartesian system. This question has been investigated some time ago in the context of path-integral quantization in multiply-connected spaces^{27–31} and in systems with constrained geometries.³²

Specifically, for the rotor considered here it can be easily shown that the quantum propagator on the circle can be represented by the quantum propagator on the real line via

$$\langle \varphi' | e^{-iHt} | \varphi \rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \langle x' = \varphi' + 2\pi n | e^{-i\tilde{H}t} | x = \varphi \rangle, \quad (3.6)$$

where $|x\rangle$ are the usual position eigenstates on the real line, \tilde{H} denotes the continuation of H from the circle to the real line, and the angle states $|\varphi\rangle$ fulfill the completeness relation

$$\int_{-\pi/2}^{3\pi/2} d\varphi |\varphi\rangle \langle \varphi| = 1. \quad (3.7)$$

A semiclassical initial-value representation can then be obtained by replacing the quantum propagator $e^{-i\tilde{H}t}$, for example, by the Herman–Kluk propagator for the Cartesian degree of freedom, i.e.,

$$\begin{aligned} \langle \varphi' | e^{-iHt} | \varphi \rangle_{\text{HK}} &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \langle x' = \varphi' + 2\pi n | (e^{-i\tilde{H}t})_{\text{HK}} | x = \varphi \rangle \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_0 dp_0}{2\pi} \langle x' = \varphi' + 2\pi n | q_t p_t \rangle \\ &\quad \times C_t e^{iS_t} \langle q_0 p_0 | x = \varphi \rangle. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Employing Eq. (3.8), the definition of the coherent states on the circle, Eq. (2.6), as well as the periodicity of the classical trajectory q_t in a periodic potential, it is readily shown that the semiclassical Herman–Kluk propagator on a circle for a transition amplitude between general (2π -periodic) states $|\Psi_i\rangle$ and $|\Psi_f\rangle$ is given by

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | e^{-iHt} | \Psi_i \rangle_{\text{HK}} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{3\pi/2} d\varphi_0 \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \langle \Psi_f | \varphi_t p_t \rangle C_t e^{iS_t} \langle \varphi_0 p_0 | \Psi_i \rangle. \end{aligned} \quad (3.9)$$

The propagator can also be written in the form

$$(e^{-iHt})_{\text{HK}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{3\pi/2} d\varphi_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 |\varphi_t p_t\rangle C_t e^{iS_t} \langle \varphi_0 p_0|. \quad (3.10)$$

The only differences between this propagator and the Herman–Kluk propagator in Cartesian coordinates (3.1) are, thus, the integration limits for the position and the angle, respectively, and the definition of the coherent states involved in the propagator.

The semiclassical propagator (3.10) has been obtained before by Sun and Miller,³³ as well as Maitra.²¹ Kay²⁵ has also analyzed other possibilities to obtain an initial-value representation for non-Cartesian coordinates, demonstrating that there exists a variety of choices that mainly differ in the way the proper boundary conditions of the wave functions are implemented. Since the mapping of the quantum dynamics on the circle onto the quantum dynamics on the real line appears to be rather unique, the derivation used here, however, singles out the initial-value representations (3.9) and (3.10). Furthermore, it is noted that in the same way as outlined here for the circle, semiclassical initial-value representations can be obtained for other geometries that allow a quantum mechanical mapping to a Cartesian system, such as, e.g., the torus³⁰ or a particle on a half-line.³²

IV. QUASICLASSICAL DESCRIPTION

To calculate the observables introduced in Sec. II within a quasiclassical trajectory approach, we consider the classical expectation value of an observable A , given by³⁴

$$A^{\text{QC}}(t) = \int d\varphi_0 dp_0 \rho(\varphi_0, p_0) A(\varphi_t, p_t). \quad (4.1)$$

Here, the observable A is considered as a function of the classical trajectory (φ_t, p_t) with initial conditions (φ_0, p_0) and ρ represents a phase-space distribution function describing the quantum-mechanical initial state of the system. For

example, in order to obtain the quasiclassical approximation to the probability to find the system in the *cis* conformation, $P_{cis}(t)$, we calculate the expectation value of the corresponding projection operator,

$$\hat{P}_{cis} = \Theta(\pi/2 - |\varphi|), \quad (4.2)$$

where Θ denotes the Heaviside step function, thus yielding

$$P_{cis}^{\text{QC}}(t) = \int_{-\pi/2}^{3\pi/2} d\varphi_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \rho(\varphi_0, p_0) \Theta(\pi/2 - |\varphi(t)|). \quad (4.3)$$

Thereby, the angle φ_t in the argument of the Heaviside step function is to be understood modulo 2π . To sample the initial distributions ρ , different phase-space distributions can be applied. A particular popular choice is the Wigner function of the initial quantum state.^{6,35} The thus resulting quasiclassical approach is the classical Wigner method which has been applied quite successfully to a variety of different systems with Cartesian-type coordinates.^{4,5} It is noted that the classical Wigner approach can also be derived from a semiclassical expression for $\langle A \rangle(t)$ using a linearization approximation.^{36,37}

Similar to the semiclassical description discussed in Sec. III, also in the classical Wigner approach some peculiarities have to be considered if it is applied to periodic (angular) degrees of freedom. Several authors have studied the Wigner function for periodic degrees of freedom.^{38–40} Starting from a definition of the Wigner function which takes into account the periodicity of the angle and the discrete nature of the momentum in these systems, Bizarro has investigated in detail the dynamical equation of motion in the Wigner representation.⁴⁰ Due to the discrete nature of the momentum, the resulting expressions appear to be rather complicated. In the Appendix, we pursue a different route to extend the classical Wigner approach to periodic degrees of freedom. In a similar way as for the semiclassical propagator in Sec. III, we employ the mapping of the quantum propagator from the circle to the real line, Eq. (3.6), and subsequently use the classical Wigner approximation on the real line. This way it can be shown that for all observables and initial states considered in this paper the classical Wigner approximation can be written in the form (4.1). The explicit expressions for the initial distribution $\rho(\varphi_0, p_0)$ and the representation of the observable $A(\varphi_t, p_t)$ are given in the Appendix.

V. RESULTS AND DISCUSSION

In this section we will study the capability of the semiclassical and quasiclassical method outlined above to describe the quantum dynamics of the hindered rotor. For a given dynamical system, the quality of an approximate description generally depends on the initial state and on the observable under consideration. Therefore, we will study the dynamics of the hindered rotor for various different initial preparations and observables of interest. The choice for the former is motivated by the phase-space structure of the hindered rotor. Depending on the total energy, the phase space of the hindered rotor can be separated into two parts: If the energy of the rotor is below the torsional barrier, the rotor

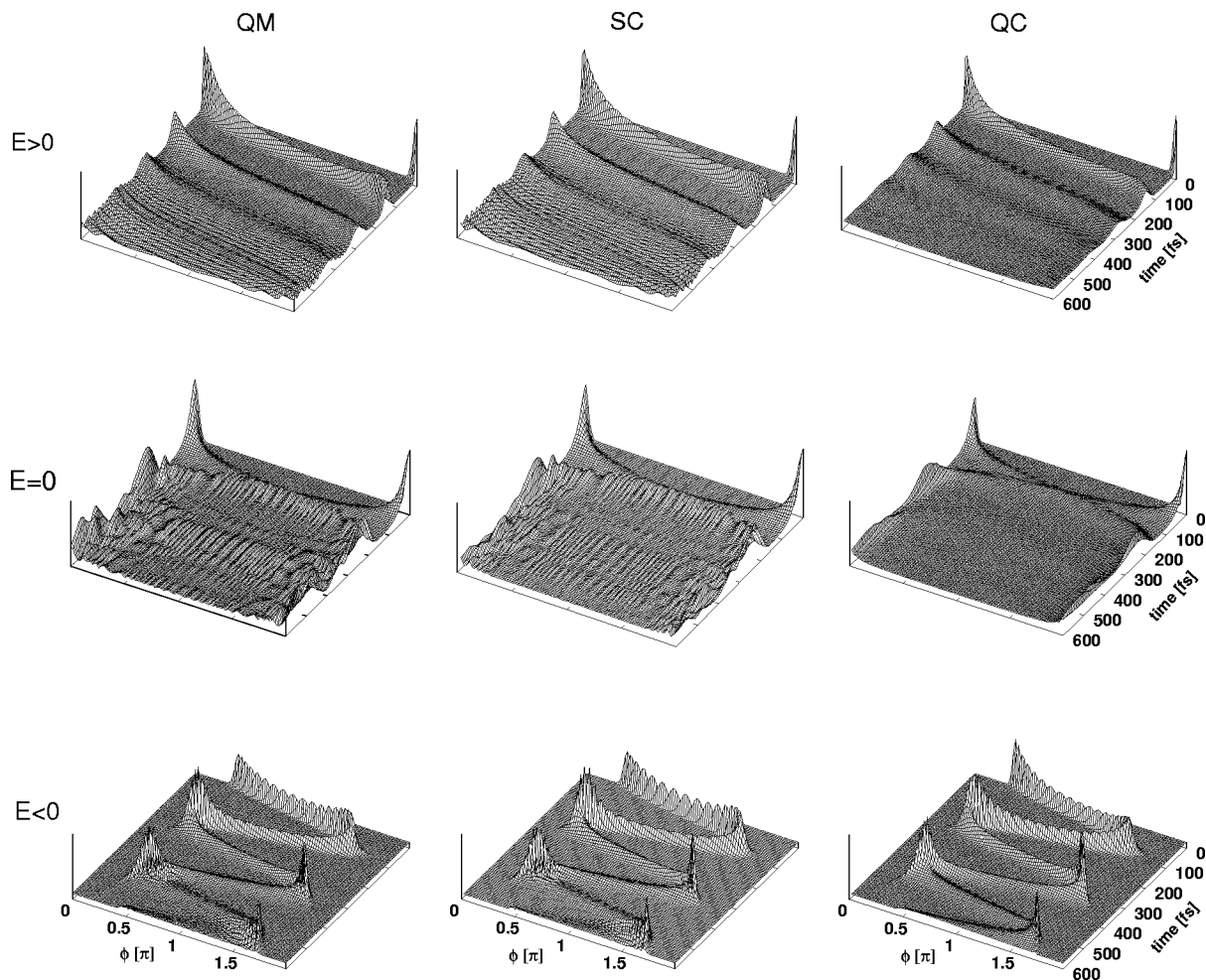


FIG. 2. Probability densities for the cases $E > 0$ (top), $E = 0$ (middle), and $E < 0$ (bottom), plotted as a function of time t and the isomerization angle φ . Shown are the quantum mechanical results (QM), as well as the results of the semiclassical (SC) and quasiclassical (QC) approach.

will perform oscillations (librations) around the equilibrium geometry which corresponds in the present convention to the *trans* conformation. For an average initial energy above the barrier, on the other hand, it will perform full rotations.

To obtain a comprehensive picture of the performance of the semiclassical and quasiclassical approximation in these different dynamical regimes, we shall consider initial states $|\varphi_i p_i\rangle$ with three different sets of parameters for the center of the Gaussian wave packet φ_i and its average momentum p_i : (i) An initial state with parameters $\varphi_i = 0$, $p_i = 0$ representing a Gaussian wave packet located at the top of the torsional barrier without initial kinetic energy. This situation is schematically illustrated in Fig. 1 and is in the following referred to as “ $E = 0$.” (ii) A state which is initially also localized around $\varphi_i = 0$ but with finite average momentum, $p_i = 23.24$, corresponding to a kinetic energy of $T \approx 0.15$ eV. Since the average energy of this wave packet is above the torsional barrier, it is denoted by “ $E > 0$.” (iii) Finally, the choice $\varphi_i = 0.4\pi$, $p_i = 23.24$ corresponds to a mean energy below the torsional barrier, and will be referred to as “ $E < 0$.” The width of the initial state as well as the width of coherent states in the semiclassical propagator (3.10) was chosen in all three cases as the width of the ground state in

the potential well (within the harmonic approximation), i.e., $\gamma = \sqrt{IW/2} \approx 45$.

The wave-packet dynamics for the three cases is depicted in Fig. 2. For each case the results of the quantum mechanical description, the semiclassical, and the quasiclassical approach are shown. Let us first consider the quantum results, which are shown in the left panels. The comparison of the three cases demonstrates the qualitatively different dynamical behavior in the different regimes: For an average energy above the torsional barrier ($E > 0$), the initial momentum is seen to result in unidirectional rotation of a well localized wave packet for short times. For longer times ($t > 300$ fs) the distribution becomes more and more delocalized (due to dispersion) and, furthermore, quantum interference effects become apparent in oscillatory structures. As may be expected, for energies above the torsional barrier the dynamics of the hindered rotor is quite similar to the time evolution of a *free* rotor. The dynamics is quite different if the average energy of the wave packet is well below the torsional barrier ($E < 0$). In this case the wave packet is confined to the potential well and performs periodic oscillations around the equilibrium geometry. The anharmonicity of

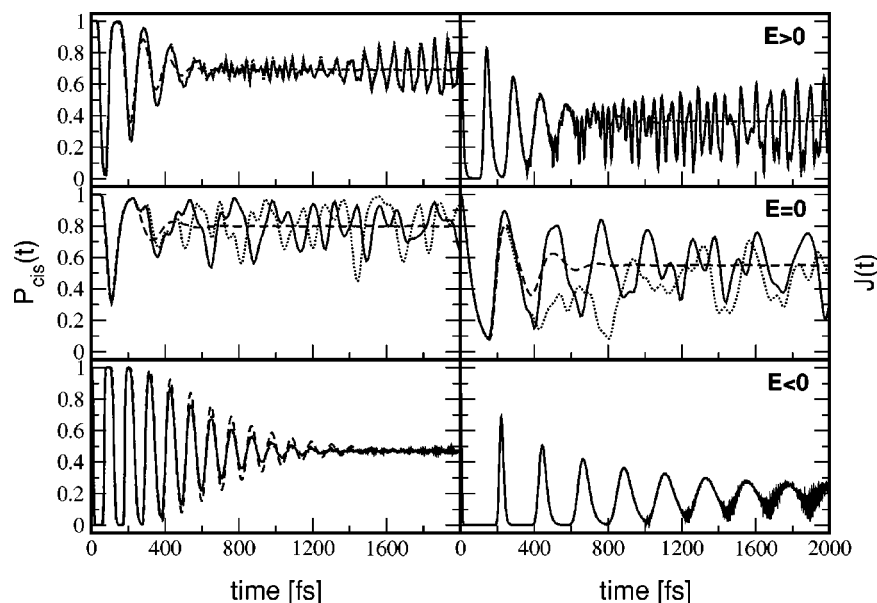


FIG. 3. Comparison of quantum (solid lines), quasiclassical (dashed lines), and semiclassical (dotted line) results obtained for the probability $P_{cis}(t)$ to remain in the *cis* configuration (left) and the modulus of the autocorrelation function, $J(t)$, of the initially prepared state (right). Shown are the cases $E > 0$ (top), $E = 0$ (middle), and $E < 0$ (bottom).

the potential results in some interference structures, but overall the wave packet stays mainly localized. The most complicated dynamics is seen in the intermediate case, where the wave packet is prepared directly at the torsional barrier without kinetic energy, $E = 0$. In this case the wave packet splits into two parts moving into opposite direction. Due to the periodicity of the potential the two parts meet after half a rotational period resulting in strong interference effects and a largely delocalized density.

Let us next consider the performance of the semiclassical and quasiclassical approach on the basis of the time-dependent density. While the semiclassical description and the classical Wigner formulation are exact for the free rotor¹⁸ (due to the linearity of the equation of motion), both approaches represent an approximation in the case of the hindered rotor. The semiclassical results shown in the middle panels of Fig. 2 are seen to reproduce all the details of the quantum wave function in the cases $E > 0$ and $E < 0$. In particular, the interference structures present in the dynamics at $E > 0$ for longer times are well described. For the situation where the wave packet is initially prepared at the top of the torsional barrier, i.e., $E = 0$, the semiclassical result is also in rather good agreement with the quantum result for the first rotational period. For longer times, however, the semiclassical results deteriorate significantly. The quasiclassical approach, on the other hand, can only reproduce the overall features of the dynamics, but misses all structures that are based on quantum interference. This is particularly apparent in the case $E = 0$, but can also be seen for $E > 0$ at longer times.

To obtain a more quantitative comparison between the different dynamical approaches, Fig. 3 presents results for two different observables: the probability to find the system in the *cis* conformation, $P_{cis}(t)$, and the autocorrelation function, $J(t)$, of the initially prepared wave packet. Overall, the results shown in Fig. 3 confirm the qualitative picture obtained from the wave-packet dynamics. For the discussion of the quasiclassical method below, it is interesting to note

that, depending on the initial condition, the quantum results for $P_{cis}(t)$ fluctuate at larger times around a specific value $\langle P_{cis} \rangle$, the time average of $P_{cis}(t)$. Employing von Neumann's criterion for quantum ergodicity, this time average can be calculated as⁴¹

$$\langle P_{cis} \rangle = \sum_n |\langle n | \Psi_i \rangle|^2 \langle n | \hat{P}_{cis} | n \rangle, \quad (5.1)$$

where $\{|n\rangle\}$ represent the eigenstates of the system and \hat{P}_{cis} denotes the projector on the *cis* configuration. The calculation yields $\langle P_{cis} \rangle = 0.45, 0.81, \text{ and } 0.70$ for the cases $E < 0, E = 0, \text{ and } E > 0$, respectively, which is in excellent agreement with the results in Fig. 3.

Let us first discuss the performance of the semiclassical method. For both observables studied, the results of the semiclassical approach can hardly be distinguished from the quantum results for the cases $E > 0$ and $E < 0$. In the case $E = 0$, on the other hand, the semiclassical approach can only describe the short-time dynamics (i.e., the first rotational period), but fails severely for longer times. The excellent agreement between semiclassical and quantum results for $E > 0$ and $E < 0$ demonstrates the capability of semiclassical methods based on the initial-value representation to describe systems which exhibit strong quantum interference effects. The failure of the semiclassical approach for $E = 0$, on the other hand, is related to the well known problem of semiclassical propagators, that are based on real trajectories, to describe barrier tunneling (and above barrier reflection). This problem has been studied by several authors for different model problems, such as a double-well potential^{42,43} as well as the Eckart barrier.⁴⁴⁻⁴⁷ It was shown that the failure of semiclassical methods such as the Herman-Kluk propagator is particularly severe in case of coherent tunneling in the double-well potential.⁴² In contrast to the double-well potential, in the present problem tunneling (and above-barrier reflection) becomes only important close to the torsional barrier and,

therefore the quantum dynamics for $E < 0$ and $E > 0$ is excellently described by the semiclassical approach.

The breakdown of the semiclassical approximation for $E = 0$ manifests itself also in a strong deviation of the norm of the wave function from unity. While in the cases $E > 0$ and $E < 0$ the norm of the wave function is preserved within 3% and 1%, respectively, for $E = 0$ the norm falls below 0.7 for longer times. Since the norm of the wave function in semiclassical initial-value representation methods such as the Herman–Kluk propagator is only preserved within the semiclassical approximation,⁴⁸ the deviation can be used as an independent check of the semiclassical approximation. It is noted that several schemes have been devised to improve the performance of semiclassical initial-value representation propagators for systems which exhibit tunneling effects.^{42,47,49,50}

Let us next consider the results of the quasiclassical method. Overall the results shown in Fig. 3 demonstrate that this method has problems to describe the dynamics of the hindered rotor for situations where quantum effects are important, i.e., for the initial preparations $E > 0$ and $E = 0$. In both cases, the quasiclassical result can reproduce the quantum dynamics for short times (up to about one rotational period). At longer times, however, the quasiclassical method cannot resolve the oscillations in the dynamics but decays to an average value, which in case of P_{cis} is in rather good agreement with the quantum-mechanical average value $\langle P_{cis} \rangle$ [see Eq. (5.1)]. Since Eq. (5.1) directly accounts for the level densities of the *cis* and *trans* potential wells, the agreement indicates that the quantum and classical level densities are quite similar for the energies under consideration. The rapid decay of the quasiclassical data, on the other hand, reflects the well-known fact that for anharmonic systems the classical Wigner approach may only give a short-time approximation to quantum mechanics.^{51–53} Only in the case $E < 0$, which corresponds to wave-packet motion in the potential well, the quasiclassical method is in rather good agreement with the quantum results even for longer times. In this case the wave packet stays mainly localized and performs oscillations around the equilibrium geometry of the potential well and, therefore, the dynamics of both observables studied can be rather well described by classical dynamics. Quantum interference effects in this case become only effective at longer times, resulting in high-frequency oscillations of the autocorrelation function (for $t > 1400$ fs) as well as a revival of the population on a much longer time scale (at ≈ 18 ps, data not shown).

To obtain a better understanding why the semiclassical/quasiclassical approaches work rather well for some initial preparations but fail for others, it is instructive to analyze the eigenvalue structure of the system under consideration and, in particular, which eigenstates contribute to the dynamics for the three different initial preparations. For the autocorrelation function, this is determined by the overlap matrix element between the eigenstates of the hindered rotor, $|n\rangle$, and the initially prepared state, i.e., the Franck–Condon factor $\langle n | \Psi_i \rangle$. As is illustrated in Fig. 1, the distribution of the Franck–Condon factors shows remarkable differences for the three cases $E > 0$, $E = 0$, and $E < 0$. While for $E < 0$ there

are 26 eigenstates with a Franck–Condon factor larger than 0.1, in the case $E > 0$ only nine eigenstates are significantly populated. Moreover, while in the former case the eigenvalues of the contributing eigenstates are almost equidistant, in the latter case the spacing between the most important states increases regularly with increasing eigenvalue. In the case $E = 0$, finally, only six eigenstates have a Franck–Condon factor higher than 0.1 and there is a far bigger difference in absolute value between the Franck–Condon factors of the important states compared to the other two cases.

Figure 4 illustrates how this qualitative difference in the distribution of Franck–Condon factors manifests itself in the quantum autocorrelation function. Let us first consider the initial preparation $E < 0$. In this case, the autocorrelation function is characterized by a damped oscillation with a period of ≈ 110 fs. For longer times the phase difference between the different eigenstates results in high-frequency oscillations. It is interesting to see how many eigenstates are required to reproduce the dynamics of the autocorrelation function. Figure 4 demonstrates that the two most populated eigenstates are enough to reproduce the main period of 110 fs. Taking the 12 most important eigenstates into account cannot yet reproduce the signal completely, particularly the damping is still too weak. To reproduce the autocorrelation function on the time scale shown, 26 eigenstates are required. The reason why the semiclassical and also the quasiclassical approach are able to describe the dynamics in this case correctly is thus not only that the energy is far below the torsional barrier but also the rather large number of relevant eigenstates which have almost equidistant eigenvalues and contribute with almost equal weight. The situation is different in the $E > 0$ system, where the energy of the initially prepared state is above the torsional barrier. Here, nine eigenstates are required to reproduce the autocorrelation function. In contrast to the $E < 0$ case, the spacing of these eigenstates is unequal resulting in the rather irregular oscillation of the autocorrelation function for longer times. The semiclassical approach can describe this dynamics very well because it takes phase information properly into account. The quasiclassical approach, on the other hand, misses the phase information (beyond the harmonic approximation) and therefore fails for longer times. Finally, we consider the case $E = 0$. Fourier transforming the signal of the autocorrelation function for the $E = 0$ case yields three essential periods of 65, 115, and 133 fs. The slowest of these periods can be understood as the beating of the two most relevant eigenstates. Taking one more eigenstate into account, the autocorrelation function is already well reproduced. With as few as five eigenstates, the system is described completely. Therefore, the initial preparation at the top of the torsional barrier corresponds effectively to a few state system which cannot be described within the quasiclassical approach. While the semiclassical approach is generally able to describe systems which involve only few states, it typically fails to reproduce the correct energies close to barriers and, therefore fails in the case $E = 0$.

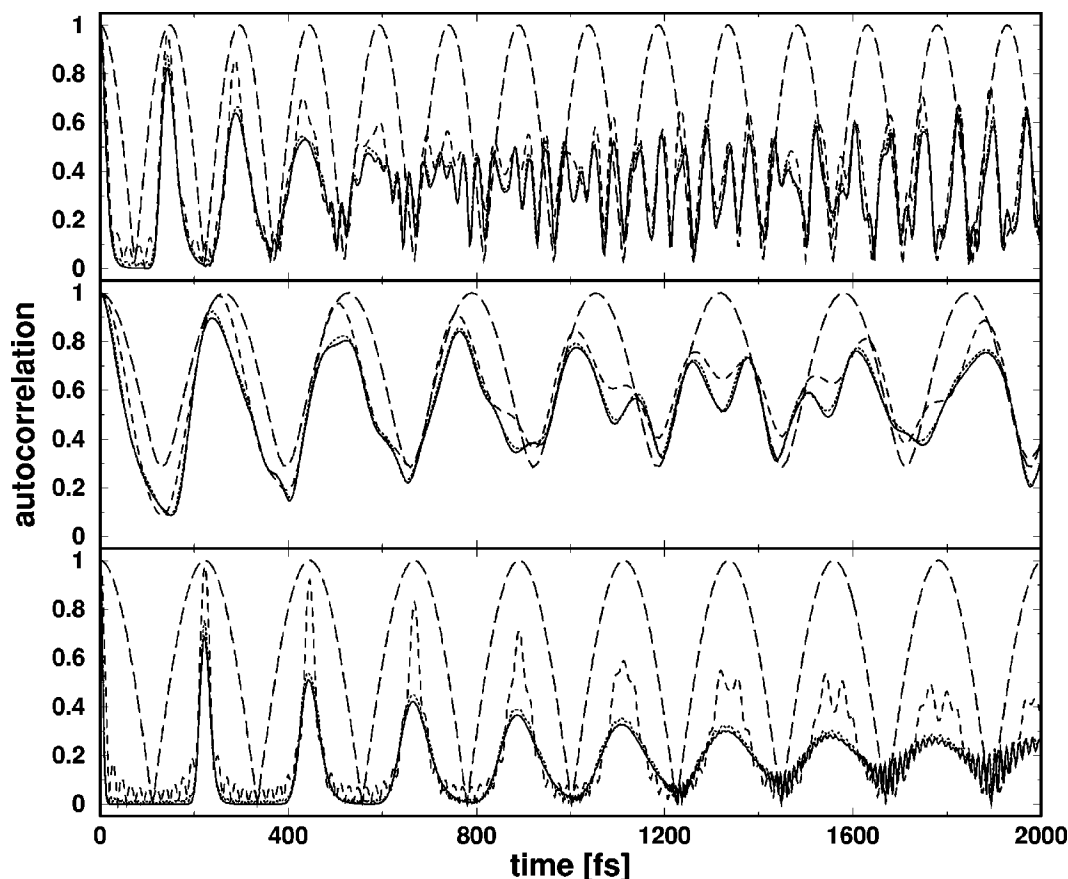


FIG. 4. Modulus of the autocorrelation function of the initially prepared state. Top: $E > 0$ with 2 (long dashed line), 6 (dashed line), 12 (dotted line), and all (solid line) eigenstates; Middle: $E = 0$ with 2 (long dashed line), 3 (dashed line), 5 (dotted line), and all (solid line) eigenstates; Bottom: $E < 0$ with 2 (long dashed line), 12 (dashed line), 26 (dotted line), and all (solid line) eigenstates.

VI. CONCLUSIONS

In this paper we have studied the capability of semiclassical and quasiclassical methods to describe quantum dynamics in a periodic potential. To this end, we have studied various different initial preparations as well as different dynamical observables. The results of the quasiclassical calculations, which were based on the quasiclassical Wigner approach, overall show that such methods have problems to describe the dynamics in periodic potentials. Only for situations where the dynamics is confined to the potential well, and for highly averaged observables the quasiclassical method was found to work rather well.

A significantly better description of the dynamics—albeit at a higher numerical cost—can be obtained by employing semiclassical instead of quasiclassical approximations. Here, we have used the Herman–Kluk initial-value representation, generalized to properly take into account the boundary conditions of the wave function in periodic potentials. For situations where the wave packet is energetically separated from the torsional barrier, we obtained excellent agreement between the semiclassical and the quantum result, demonstrating that the semiclassical method is capable to describe quantum dynamics with strong interference effects. For an initial preparation of the wave packet close to the barrier, however the semiclassical approach was found to fail after a relatively short time (of the order of one rotational

period). This is related to the well known problem of semiclassical methods based on real trajectories to describe barrier tunneling.

We have, furthermore, analyzed the relation between the performance of the quasiclassical/semiclassical method and the eigenvalue structure of the participating eigenstates. This study has revealed that in the situation where the quasiclassical method works well many eigenstates with equidistant eigenvalues contribute to the dynamics with almost equal weight. On the other hand, it was found that in situations where the semiclassical approach (and also the quasiclassical method) failed, only very few eigenstates contribute to the dynamics, i.e., the system exhibits strong quantum mechanical character. Since the eigenvalues of those states are, furthermore, close to the barrier they are not correctly described by the semiclassical method.

Finally, we would like to comment on the relation between the present study and our previous investigation of the performance of quasiclassical methods for photoinduced isomerization reactions at conically intersecting surfaces.¹² In contrast to the present results, in our previous study it was found that quasiclassical methods can at least qualitatively reproduce the quantum dynamics. The reason for this discrepancy is the different nature of the systems considered. In the present study we have focused on a simple one-dimensional isomerization model where quantum interfer-

ence effects are particularly strong. In the more complex system studied in Ref. 12, on the other hand, the multidimensionality of the problem and the conical intersection result in ultrafast dephasing processes which quench interference effects, thereby effectively improving the performance of quasiclassical methods.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Susanne Hahn for valuable discussions in the early stages of this study. This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie.

APPENDIX: CLASSICAL WIGNER METHOD FOR PERIODIC POTENTIALS

In this Appendix we give a brief outline, how the classical Wigner method, which is well known for Cartesian coordinates, can be applied to systems with periodic coordinates such as the hindered rotor. Thereby we follow the same strategy as for the semiclassical method in Sec. III, i.e., we use the relation between the quantum dynamics on the circle and the quantum dynamics on the real line.

Let us consider the expectation value of an observable A at time t given by

$$\langle A \rangle(t) = \langle \Psi_i | e^{iHt} A e^{-iHt} | \Psi_i \rangle, \tag{A1}$$

where $|\Psi_i\rangle$ denotes the initial state. Using the relation between the quantum dynamics on the circle and on the real line, Eq. (3.6), $\langle A \rangle(t)$ can be written in the form

$$\begin{aligned} \langle A \rangle(t) &= \sum_{n,m} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_i d\varphi'_i d\varphi_f d\varphi'_f \Psi_i^*(\varphi_i) \Psi_i(\varphi'_i) \\ &\times \langle \varphi_f | A | \varphi'_f \rangle \langle x_i = \varphi_i + 2\pi n | e^{i\tilde{H}t} | x_f = \varphi_f \rangle \\ &\times \langle x'_f = \varphi'_f | e^{-i\tilde{H}t} | x'_i = \varphi'_i + 2\pi m \rangle. \end{aligned} \tag{A2}$$

Here, as in Eq. (3.8), $|x\rangle$ are the usual position eigenstates on the real line and \tilde{H} denotes the continuation of H from the circle to the real line. For notational convenience, we use in this Appendix the interval $[-\pi, \pi]$ (instead of $[-\pi/2, 3\pi/2]$) as the physical range of the angle φ . Using the classical Wigner approximation on the real line⁴⁻⁶ to describe the quantum dynamics in Eq. (A2), we obtain

$$\begin{aligned} \langle A \rangle^{\text{QC}}(t) &= \sum_{n,m} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_i d\varphi'_i d\varphi_f d\varphi'_f \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varphi_0 dp_0}{2\pi} \Psi_i^*(\varphi_i) \Psi_i(\varphi'_i) \langle \varphi_f | A | \varphi'_f \rangle \\ &\times (|x_f = \varphi_f\rangle \langle x'_f = \varphi'_f|)_{\text{W}}(\varphi_t, p_t) \\ &\times (|x'_i = \varphi'_i + 2\pi m\rangle \langle x_i = \varphi_i + 2\pi n|)_{\text{W}}(\varphi_0, p_0), \end{aligned} \tag{A3}$$

where the Wigner function of an operator B is given by

$$B_{\text{W}}(\varphi, p) = \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{ips} \langle \varphi - s/2 | B | \varphi + s/2 \rangle. \tag{A4}$$

Taking into account the 2π -periodicity of the wave function $\Psi_i(\varphi)$ as well as the periodicity of the classical trajectory in a periodic potential, Eq. (A3) can be rewritten in the form

$$\begin{aligned} \langle A \rangle^{\text{QC}}(t) &= \frac{1}{2\pi} \sum_l \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{is p_t} \\ &\times \langle \varphi_t + 2\pi l - s/2 | A | \varphi_t + 2\pi l + s/2 \rangle \\ &\times \Theta(\pi - |\varphi_t + 2\pi l - s/2|) \\ &\times \Theta(\pi - |\varphi_t + 2\pi l + s/2|) \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} ds' e^{is' p_0} \Psi_i(\varphi_0 - s'/2) \Psi_i^*(\varphi_0 + s'/2). \end{aligned} \tag{A5}$$

Equation (A5) represents the extension of the classical Wigner method to 2π -periodic degrees of freedom. Due to the periodicity of the wave function $\Psi_i(\varphi)$ and the matrix elements of the observable A , there is some redundancy in the integrals over s and s' . This redundancy can be removed by slicing the integration in intervals of (2π) . Following this procedure, however, requires the initial momentum p_0 to be discrete (as it is the case quantum mechanically) and results in rather complicated expressions similar to those in Ref. 40.

For the initial states and observables considered in this paper, however, a simpler expression in the form of the quasiclassical phase-space average (4.1) can be derived. For this purpose let us specifically consider an initial state given in the form,

$$\Psi_i(\varphi) = \sum_m g_i(\varphi + 2\pi m) \tag{A6}$$

with $g(\varphi)$ a localized function. In the applications considered in this paper the function g_i is (up to a normalization constant) given by [cf. Eq. (2.6)],

$$g_i(\varphi) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/4} e^{-(\gamma/2)(\varphi - \varphi_i)^2 + ip_i(\varphi - \varphi_i)}, \tag{A7}$$

and the requirement of localization is fulfilled if $\gamma \gg 1$. Furthermore, let us assume that the observable A projects on a state that is also given in the form (A6), i.e.,

$$A = |\Psi_f\rangle \langle \Psi_f| \tag{A8}$$

with

$$\Psi_f(\varphi) = \sum_m g_f(\varphi + 2\pi m), \tag{A9}$$

and a function g_f that is well localized in the angle φ . We note in passing that all observables considered in this paper fulfill this requirement. This is obvious for the autocorrelation function, Eq. (2.4), and the torsional probability density, Eq. (2.2). In the former case the function g_f is given by Eq. (A7) in the latter case it is a delta function. The third observable considered, the probability to find the system in the *cis* conformation, $P_{cis}(t)$, can be obtained via Eq. (2.3a) from the density.

If these requirements are fulfilled, it can be shown that the classical Wigner expression (A5) can be well approximated by the simpler formula,

$$\langle A \rangle^{\text{QC}}(t) = \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 A_W(\varphi_t, p_t) \rho_{iW}(\varphi_0, p_0), \quad (\text{A10})$$

where $\rho_{iW}(\varphi_0, p_0)$ is given by the 2π -periodic continuation of the Wigner function of g_i , i.e.,

$$\rho_{iW}(\varphi_0, p_0) = \sum_n \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{ip_0 s} g_i(\varphi_0 + 2\pi n - s/2) \times g_i^*(\varphi_0 + 2\pi n + s/2) \quad (\text{A11})$$

and, likewise, $A_W(\varphi_t, p_t)$ is the 2π -periodic continuation of the Wigner function of g_f , i.e.,

$$A_W(\varphi_t, p_t) = \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{ip_t s} g_f(\varphi_t + 2\pi n - s/2) \times g_f^*(\varphi_t + 2\pi n + s/2). \quad (\text{A12})$$

For the autocorrelation function of the initial state, Eq. (2.5), we thus have

$$\rho_{iW}(\varphi_0, p_0) = A_W(\varphi_t, p_t) / (2\pi) = \frac{1}{\pi} \sum_n \exp\{-\gamma(\varphi_0 + 2\pi n - \varphi_t)^2 - (p_0 - p_t)^2 / \gamma\}. \quad (\text{A13})$$

The Wigner function for the torsional probability density, $P(\varphi, t)$, is given by

$$A_W(\varphi_t, p_t) = \sum_n \delta(\varphi - \varphi_t - 2\pi n), \quad (\text{A14})$$

and, finally, the Wigner function for the probability to find the system in the *cis* conformation, $P_{cis}(t)$, reads

$$A_W(\varphi_t, p_t) = \sum_n \Theta(\pi/2 - |\varphi_t + 2\pi n|). \quad (\text{A15})$$

Since the sum over n in the last two equations effectively results in defining the angle φ_t modulo 2π , this result coincides with Eq. (4.3).

¹See, for example, articles in *Quantum and Classical Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Cicciotti, and D. F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998).

²J. C. Tully, *Faraday Discuss.* **110**, 407 (1998).

³G. Stock and M. Thoss, in *Conical Intersections: Electronic Structure,*

Dynamics, and Spectroscopy, Chap. 16, edited by W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel (World Scientific, Singapore, 2003).

⁴E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **65**, 1976 (1976).

⁵H. W. Lee and M. O. Scully, *J. Chem. Phys.* **73**, 2238 (1980).

⁶M. Hillery, R. F. O'Connell, M. O. Scully, and E. P. Wigner, *Phys. Rep.* **106**, 122 (1984).

⁷W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **53**, 3578 (1970).

⁸E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **94**, 2723 (1991).

⁹K. G. Kay, *J. Chem. Phys.* **100**, 4377 (1994).

¹⁰G. Campioletti and P. Brumer, *Phys. Rev. A* **50**, 997 (1994).

¹¹W. H. Miller, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2942 (2001).

¹²B. Balzer *et al.*, *J. Chem. Phys.* (to be published).

¹³L. Seidner and W. Domcke, *Chem. Phys.* **186**, 27 (1994).

¹⁴L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **103**, 3998 (1995).

¹⁵G. Stock and M. Thoss, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 578 (1997).

¹⁶U. Müller and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **108**, 7516 (1998).

¹⁷M. Thoss and G. Stock, *Phys. Rev. A* **59**, 64 (1999).

¹⁸J. R. Reimers and E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **83**, 511 (1985).

¹⁹K. Kowalski, J. Rembielinski, and L. C. Papaloucas, *J. Phys. A* **29**, 4149 (1996).

²⁰J. A. Gonzales and M. A. del Olmo, *J. Phys. A* **31**, 8841 (1998).

²¹N. T. Maitra, *J. Chem. Phys.* **112**, 531 (2000).

²²M. C. Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Springer, New York, 1990).

²³M. F. Herman and E. Kluk, *Chem. Phys.* **91**, 27 (1984).

²⁴X. Sun and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **108**, 8870 (1998).

²⁵K. G. Kay, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2535 (2001).

²⁶M. Ovchinnikov (unpublished).

²⁷L. S. Schulman, *Phys. Rev.* **176**, 1558 (1968).

²⁸L. S. Schulman, *J. Math. Phys.* **12**, 304 (1970).

²⁹J. S. Dowker, *J. Phys. A* **5**, 936 (1972).

³⁰L. S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integration* (Wiley, New York, 1981).

³¹P. A. Horvathy, G. Morandi, and E. C. G. Sudarshan, *Il Nuovo Cimento* **11**, 201 (1989).

³²H. Kleinert, *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, and Polymer Physics* (World Scientific, Singapore, 2003).

³³X. Sun, H. Wang, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **109**, 7064 (1998).

³⁴R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (University Press, Cambridge, 1993).

³⁵E. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, 749 (1932).

³⁶J. S. Cao and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **104**, 273 (1996).

³⁷H. Wang, X. Sun, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **108**, 9726 (1998).

³⁸M. V. Berry, *Philos. Trans. R. Soc. London* **287**, 237 (1977).

³⁹D. Galetti and A. F. R. de Toledo Piza, *Physica A* **149**, 267 (1988).

⁴⁰J. P. Bizarro, *Phys. Rev. A* **49**, 3255 (1994).

⁴¹G. Stock and U. Müller, *J. Chem. Phys.* **111**, 65 (1999).

⁴²V. A. Mandelshtam and M. Ovchinnikov, *J. Chem. Phys.* **108**, 9206 (1998).

⁴³H. Wang, M. Thoss, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **112**, 47 (2000).

⁴⁴S. Keshavamurthy and W. H. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 189 (1994).

⁴⁵F. Grossmann and E. J. Heller, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 45 (1995).

⁴⁶N. T. Maitra and E. J. Heller, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3035 (1997).

⁴⁷K. G. Kay, *J. Chem. Phys.* **107**, 2313 (1997).

⁴⁸M. F. Herman, *J. Chem. Phys.* **85**, 2069 (1986).

⁴⁹F. Grossmann, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 903 (2000).

⁵⁰J. Ankerhold and M. Salzer, *Phys. Lett. A* **305**, 251 (2002).

⁵¹M. J. Davis and E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **80**, 5036 (1984).

⁵²X. Sun, H. Wang, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **109**, 4190 (1998).

⁵³M. Thoss, H. Wang, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **114**, 9220 (2001).

Veröffentlichung [O2]

Quasiperiodic orbit analysis of nonadiabatic cis-trans photoisomerization dynamics

B. Balzer, S. Dilthey, S. Hahn, M. Thoss, and G. Stock

Journal of Chemical Physics 119 (2003), 4204-4215

Quasiperiodic orbit analysis of nonadiabatic *cis*–*trans* photoisomerization dynamics

Birgit Balzer, Stefan Dilthey, and Susanne Hahn

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, J. W. Goethe University, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt, Germany

Michael Thoss

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Technical University of Munich, D-85748 Garching, Germany

Gerhard Stock^{a)}

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, J. W. Goethe University, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt, Germany

(Received 15 January 2003; accepted 29 May 2003)

Adopting a multidimensional model of nonadiabatic *cis*–*trans* photoisomerization, quantum-mechanical and classical simulations of the ultrafast wave-packet dynamics associated with this photoreaction are presented. The quantum calculations demonstrate that nonadiabatic photoisomerization typically leads to a largely delocalized and diffuse wave function, which hampers an intuitive understanding of the dynamics in terms of specific nuclear motion. To facilitate a classical description, a recently proposed theoretical formulation is employed that affords an exact mapping of discrete electronic states onto continuous degrees of freedom and therefore provides a well-defined classical limit of a nonadiabatically coupled system. It is shown that a simple quasiclassical implementation of the mapping formulation is able to reproduce at least qualitatively the complex quantum dynamics of the system. In addition, the classical description allows us to characterize the nonadiabatic photoisomerization dynamics in terms of a few “quasiperiodic orbits.” These orbits are close to a true unstable periodic orbit but are exactly periodic only with respect to the slow reaction coordinate of the system. Various types of quasiperiodic orbits of nonadiabatic photoisomerization are identified and analyzed. It is shown that the diffuse appearance of the quantum-mechanical wave function can be directly connected to irregular classical orbits propagating on vibronically coupled potential-energy surfaces. The chaotic behavior of the system is mainly caused by the relatively high energy corresponding to photoexcitation, the large anharmonicity of the isomerization potentials, and the reflection of the trajectory at surface crossings. The results demonstrate that quasiperiodic orbits represent a concept well suited to analyze the quantum dynamics of complex systems in terms of classical trajectories without the cumbersome search for periodic orbits. © 2003 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.1592794]

I. INTRODUCTION

In many areas of chemical physics, the application of classical mechanics has proven to be a powerful tool to describe the dynamics of polyatomic systems. While this approach is well established for systems with an obvious classical analog, it is *a priori* not clear how to incorporate discrete quantum-mechanical states and nonadiabatic transitions between these state into a classical formulation. As a remedy, a number of mixed quantum-classical models have been proposed, including, most notably, the surface-hopping and the mean-field trajectory method.^{1–3} Since electronic and nuclear dynamics are treated on a different dynamical footing, however, quantum-classical models may not necessarily provide a satisfying classical picture of nonadiabatic dynamics. For example, it is not clear how to define vibronic surfaces-of-section or vibronic periodic orbits.

Employing quantum-mechanical bosonization techniques, recently a “mapping” formulation has been proposed, which bypasses the problem of a classical treatment of discrete quantum degrees of freedom by transforming the discrete quantum variables to continuous variables.^{4,5} The method consists of two steps: A quantum-mechanical exact mapping of discrete onto continuous degrees of freedom and a standard classical or semiclassical treatment of the resulting dynamical problem. The relation of the mapping approach to other formulations has been discussed,^{4–6} including the mean-field trajectory method,^{1–3} the classical electron analog model of Meyer and Miller,^{7–9} and the spin coherent state formulation.^{10–12} Furthermore, the method has recently been applied to a variety of systems with nonadiabatic dynamics.^{4–6,13–18}

Since the mapping representation of a vibronically coupled molecular system has a well-defined classical limit, the approach allows us to employ usual methods of nonlinear

^{a)}Electronic mail: stock@theochem.uni-frankfurt.de

dynamics to study nonadiabatic quantum phenomena. With this end in mind, we have recently investigated the classical phase space of a nonadiabatically coupled system and also introduced the classical periodic orbits of such a system.^{19–21} Periodic orbits, i.e., solutions of the classical equation of motion that return to their initial conditions, are of particular interest, because they can be directly linked to spectral response functions via semiclassical trace formulas.²² Because periodic-orbit theory allows us to express quantum observables in terms of classical trajectories, it represents an appealing tool to analyze complicated or elusive quantum phenomena with the aid of intuitively clear classical concepts.^{22–29} Adopting a simple model of intramolecular electron transfer, we have identified the shortest periodic orbits of the system and used them to analyze the nonadiabatic quantum dynamics.¹⁹ In particular, it has been demonstrated that transient oscillations observed in electron-transfer femtosecond experiments may be explained in terms of a few classical trajectories.²¹

So far, we have restricted our studies to a highly idealized spin-boson-type model, i.e., to an electronic two-state system with constant interstate coupling and a single linearly shifted harmonic vibrational mode. As a first attempt to extend our investigations to multidimensional and anharmonic vibronic-coupling systems, in this work we are concerned with *cis–trans* photoisomerization dynamics. In the course of this photoreaction, the perpendicularly twisted configuration leads to a degeneracy of the adiabatic potential-energy surfaces—a so-called *conical intersection*—which triggers an ultrafast internal-conversion process from the photoexcited singlet state back to the ground state.^{30–33}

In our studies, we adopt a multidimensional model of nonadiabatic *cis–trans* photoisomerization proposed by Domcke and co-workers, which includes the vibronic coupling of the lowest singlet states (S_0, S_1), a large-amplitude torsional mode, as well as one or two accepting modes for the radiationless transition.^{34,35} Exact time-dependent wave-packet calculations have been reported, showing that the simple ansatz is suitable to reveal basic features of photoisomerization and internal-conversion dynamics.^{32–35} Several applications of the model have been reported, including the study of a laser-induced molecular switch³⁶ and the description of the femtosecond dynamics and spectroscopy of the photoisomerization of retinal in rhodopsin.^{37,38} The model represents an ideal test case for a classical periodic-orbit analysis because (i) exact quantum-mechanical reference calculations exist to compare to (Refs. 32–35), (ii) preliminary studies have shown that the classical mapping method is able to account for the nonadiabatic dynamics at least qualitatively,³⁹ and (iii) the wave-packet dynamics exhibited by the model is quite complex and still awaits a simple physical interpretation.

The paper is organized as follows: After a brief introduction of the model, Sec. II presents detailed studies of the time evolution of the quantum-mechanical wave function. The calculations demonstrate that nonadiabatic *cis–trans* photoisomerization typically leads to a largely delocalized and diffuse wave function, which hampers an intuitive understanding of the dynamics in terms of specific nuclear motion.

Section III briefly introduces the classical methodology employed and shows that a simple quasiclassical implementation of the mapping formulation is able to reproduce at least qualitatively the complex features of the nonadiabatic dynamics. Although it turns out to be quite difficult to identify the exact vibronic periodic orbits of the system, nevertheless, it is found that the time evolution of the trajectories describing nonadiabatic photoisomerization can be characterized by a few types of “quasiperiodic” orbits. These orbits are exactly periodic in the slow torsional mode and approximately periodic in the high-frequency vibrational and electronic degrees of freedom. Employing this classification, it is demonstrated in Sec. IV that the complex quantum wave-packet dynamics on coupled electronic potential-energy surfaces may be understood in terms of a few types of classical trajectories. Section V concludes.

II. QUANTUM DESCRIPTION

A. Model and observables of interest

Let us briefly review the model of nonadiabatic *cis–trans* photoisomerization proposed by Domcke and co-workers.^{32,34} The model comprises two coupled electronic states $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle$ and three nuclear degrees of freedom: A large-amplitude coordinate along which the molecule undergoes isomerization (the “reaction mode” φ), a vibronically active mode which may couple the two electronic states (the “coupling mode” x_c), and a Condon-active mode along which the energy gap between the two electronic states is tuned (the “tuning mode” x_t). Adopting a diabatic electronic representation, the model Hamiltonian can be written as ($\hbar = 1$)

$$H = h_0 \mathbb{1} + \sum_{n,m=0,1} |\psi_n\rangle V_{nm} \langle \psi_m|, \quad (1)$$

$$h_0 = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \sum_{j=c,t} \frac{\omega_j}{2} \left(x_j^2 - \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \right), \quad (2)$$

$$V_{nn} = E_n + \frac{1}{2} W_n (1 - \cos \varphi) + \delta_{1n} \kappa x_t, \quad (3)$$

$$V_{01} = V_{10} = \lambda x_c, \quad (4)$$

where h_0 contains the vibrational kinetic energy and the state-independent part of the vibrational potential energy, while V_{nm} represents the elements of the diabatic potential matrix. The tuning and coupling modes are described by dimensionless positions x_t and x_c , the frequencies ω_t and ω_c , and the coupling constants κ and λ , respectively. The dynamics along the reaction coordinate φ is determined by the moment of inertia I and the energies E_n and W_n . Similar to Ref. 34, the parameters of the model are in [eV]: $\omega_t = 0.1$, $\kappa = 0.15$, $\omega_c = 0.085$, $\lambda = 0.17$, $I^{-1} = 5.5 \times 10^{-4}$, $E_0 = -2.5$, $W_0 = 2.25$, $E_1 = 0$, and $W_1 = -2.25$.

To study the photoinduced reaction dynamics of the system we consider initial states of the form

$$|\Psi(0)\rangle = |\psi_1\rangle |\phi_r\rangle |0_t\rangle |0_c\rangle. \quad (5)$$

Here, $|0_t\rangle$ and $|0_c\rangle$ denote the vibrational ground state of the tuning and coupling mode, respectively. The initial state of the reaction mode $|\phi_r\rangle$ is assumed to be a Gaussian wave-

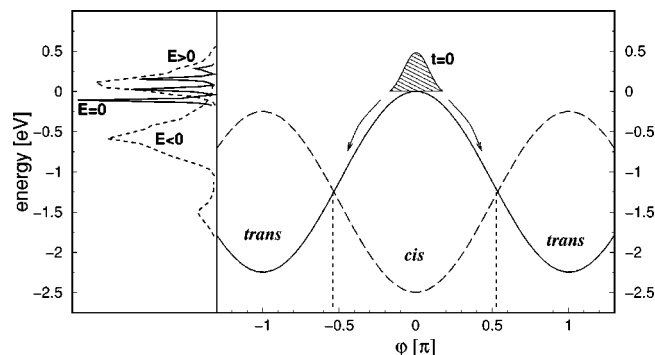


FIG. 1. Diabatic potential-energy curves $V_{00}(\varphi, x_t=0)$ (dashed line) and $V_{11}(\varphi, x_t=0)$ (solid line) along the reaction coordinate φ of the model of nonadiabatic *cis*–*trans* photoisomerization under consideration. Various initial states of the problem are considered, the energy distribution of which is shown in the left panel. The case $E=0$ refers to the symmetric preparation of the system at $\varphi=0$ without initial kinetic energy. This case is also illustrated by a Gaussian wave packet on the upper potential-energy curve. Furthermore, the case $E>0$ represents a wave packet starting at $\varphi=0$ with an additional kinetic energy of $T \approx 0.15$ eV and the case $E<0$ represents a wave packet starting at $\varphi=0.4\pi$ with a kinetic energy of $T \approx 0.15$ eV.

packet centered around φ_0 with average momentum p_0 and width $\alpha = \sqrt{I\omega/2} \approx 45$, corresponding to the ground state of the torsional potential in the harmonic approximation, i.e.,

$$\phi_r(\varphi) = \frac{\langle \varphi | \varphi_0 p_0 \rangle}{\sqrt{\langle \varphi_0 p_0 | \varphi_0 p_0 \rangle}}, \quad (6)$$

where

$$\langle \varphi | \varphi_0 p_0 \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(\varphi - \varphi_0 - 2\pi n)^2 + ip_0(\varphi - \varphi_0 - 2\pi n)} \quad (7)$$

are coherent states on the circle.^{40–43} The sum in Eq. (7) ensures the correct periodicity of the wave function. The coherent states (7) are not normalized but form a (over)complete basis set. The normalization factor is given by

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0 p_0 | \varphi_0 p_0 \rangle &= \int_{-\pi/2}^{3\pi/2} d\varphi |\langle \varphi | \varphi_0 p_0 \rangle|^2 \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2 \pi^2 n^2} \cos(2\pi n p_0). \end{aligned} \quad (8)$$

If the width parameter α is sufficiently large (i.e., $\alpha \gg 1$), the different images of the Gaussian do not overlap and the normalization factor is close to unity. For a detailed discussion of the properties of these states we refer to Refs. 40 and 42. For $\varphi_0=0$, $p_0=0$, the initial state (5) corresponds to photoexcitation from the electronic and vibrational ground state. Initial states with nonzero values for φ_0 and p_0 can be prepared experimentally—at least in principle—by using pulse-shaping techniques.⁴⁴

As an illustration of the photoisomerization reaction described by the model, Fig. 1 shows the diabatic potential-energy curves V_{00} and V_{11} along the reaction coordinate φ . We note that the excited-state potential V_{11} is inverted, i.e., the upper diabatic electronic state for $\varphi=0$ (*cis* configuration) becomes the lower one for $\varphi=\pi$ (*trans* configuration).

Furthermore, the initial state $|\Psi(0)\rangle$ of the system is indicated by a Gaussian envelope on the upper potential-energy curve, assuming that at time $t=0$ the system has been excited from its electronic and vibrational ground state in the *cis* configuration by an ultrashort laser pulse⁴⁵ [i.e., $\varphi_0=0$, $p_0=0$ in Eq. (5)]. Following the excitation, the wave packet bifurcates in two parts, which—due to the periodicity of the potential—subsequently meet each other around $\varphi = \pm\pi$. As a consequence, already a simple one-dimensional periodic problem may reveal a wealth of coherent quantum phenomena such as interferences and tunneling.⁴⁶ Considering a vibronically coupled system, however, matters may become much more complicated. This is because the corresponding adiabatic potential-energy surfaces

$$V_{0/1}^{\text{ad}} = \frac{1}{2}(V_{00} + V_{11}) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{00})^2 + 4V_{01}^2} \quad (9)$$

exhibit two conical intersections at $x_c=0$ and $\varphi \approx \pm\pi/2$, which again may affect a splitting of the wave packet.

To characterize the time evolution of the nonadiabatic photoisomerization process, it is helpful to introduce various time-dependent observables.^{32,34} Let us first consider the electronic dynamics of the system, which may be described via the time-dependent population probability of a given electronic state. Projecting the time-dependent state vector $|\Psi(t)\rangle$ on the diabatic state $|\psi_k\rangle$, we obtain the diabatic population probability

$$P_k^{\text{di}}(t) = \langle \Psi(t) | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \Psi(t) \rangle, \quad (10)$$

which represents a key quantity in the discussion of internal-conversion processes.³² For interpretational purposes, it is often advantageous to change to the adiabatic representation with basis states $|\psi_k^{\text{ad}}\rangle = \sum_m S_{km} |\psi_m\rangle$, where S_{km} denotes the adiabatic to diabatic transformation matrix,³³ and consider the corresponding adiabatic population probability

$$P_k^{\text{ad}}(t) = \langle \Psi(t) | \psi_k^{\text{ad}} \rangle \langle \psi_k^{\text{ad}} | \Psi(t) \rangle. \quad (11)$$

The isomerization dynamics of the system may be described via the probability of finding the system in either the *cis* or *trans* conformation. These probabilities are given as the expectation value of the projectors

$$\hat{P}_{\text{trans}} = \Theta(|\varphi| - \pi/2), \quad (12)$$

$$\hat{P}_{\text{cis}} = 1 - \hat{P}_{\text{trans}}, \quad (13)$$

where Θ denotes the Heaviside step function and φ is restricted to $-\pi/2 \leq \varphi \leq 3\pi/2$. To visualize both electronic and isomerization dynamics of the system, one may consider the probability density

$$P_k^{\text{ad}}(\varphi, t) = \langle \Psi(t) | \psi_k^{\text{ad}} \rangle |\varphi\rangle \langle \varphi | \psi_k^{\text{ad}} \rangle \langle \Psi(t) |, \quad (14)$$

which is obtained by projecting the state vector $|\Psi(t)\rangle$ on the adiabatic state $|\psi_k^{\text{ad}}\rangle$ and on the reaction coordinate φ .

B. Quantum wave-packet dynamics

To obtain a first impression of the *cis*–*trans* photoisomerization dynamics of the above-introduced three-mode model, Fig. 2 shows the quantum-mechanical probability density [Eq. (14)] of the system, plotted as a function of time t and the isomerization coordinate φ . To clearly show the

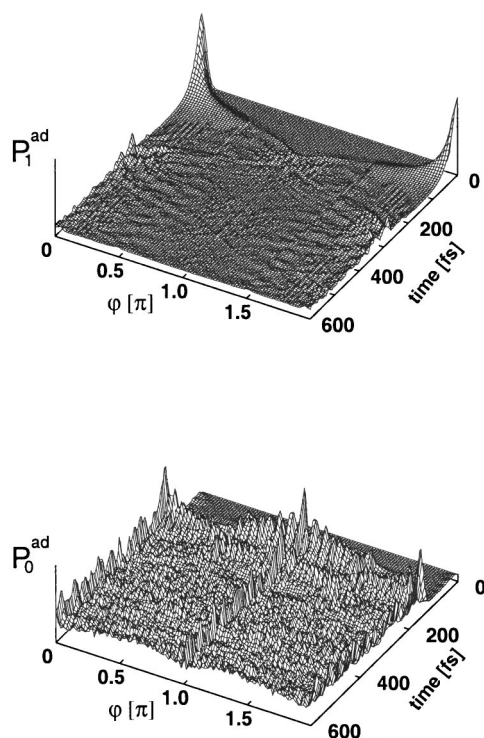


FIG. 2. Quantum-mechanical probability densities [Eq. (14)] of the nonadiabatic *cis*–*trans* photoisomerization model for the case $E=0$, plotted as a function of time t and the isomerization coordinate φ . To clearly show the $S_1 \rightarrow S_0$ internal-conversion process, the wave function has been projected on the S_1 (upper panel) and S_0 (lower panel) adiabatic electronic state, respectively.

$S_1 \rightarrow S_0$ internal-conversion process, the wave function has been projected on the S_1 (upper panel) and S_0 (lower panel) adiabatic electronic state, respectively. Starting at time $t=0$ as a Gaussian wave packet localized at $\varphi_0=0$ with $p_0=0$ (see Fig. 1), the system follows the gradient of the potential-energy surface (PES) to reach the conical intersections at $\varphi \approx \pm \pi/2$, and decays almost completely into the electronic ground state on a time scale of 100 fs.

While the initial excited-state dynamics of the system is described by a localized wave packet, the subsequent time evolution in the electronic ground state is much harder to characterize. Reaching the lower adiabatic electronic state via the “photochemical funnel” represented by the intersection, the wave function rapidly spreads out over the entire PES and remains completely delocalized for larger times. Obviously, the diffuseness of the vibrational wave function hampers a simple intuitive understanding of the dynamics in terms of specific nuclear motion. We thus have the curious situation that, even though the complete quantum-mechanical wave function of the system is available, it is far from obvious how to characterize the nuclear motion on coupled PESs in simple physical terms.

In an attempt to obtain additional information on the dynamics exhibited by our model, we have also considered further time-dependent observables of the system. As an example, Fig. 3 shows the population probabilities $P_1^{\text{ad}}(t)$ and $P_1^{\text{di}}(t)$ pertaining to the initially excited adiabatic and diabatic electronic states, respectively, as well as the probability

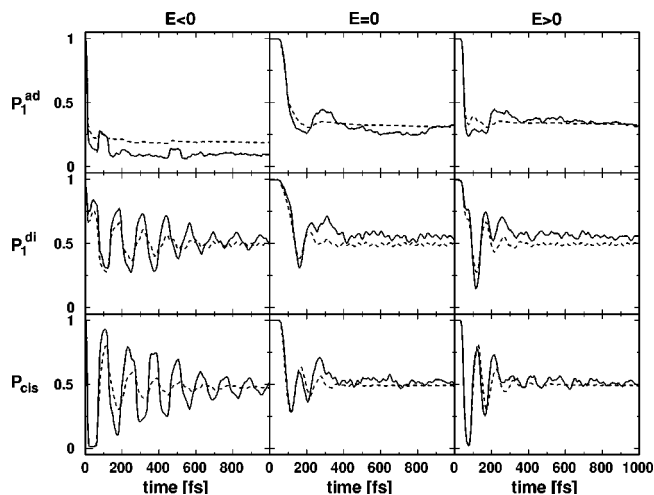
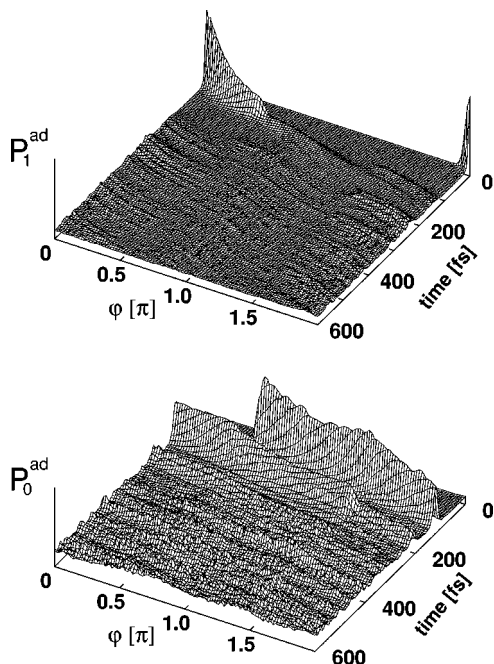


FIG. 3. Comparison of quantum (solid lines) and classical (dashed lines) results obtained for the adiabatic population $P_1^{\text{ad}}(t)$, the diabatic population $P_1^{\text{di}}(t)$, and the probability $P_{\text{cis}}(t)$ to remain in the *cis* configuration. Shown are the cases $E<0$ (left), $E=0$ (middle), and $E>0$ (right).

$P_{\text{cis}}(t)$ to remain in the *cis* configuration. Besides reconfirming the overall findings described earlier, the data highlight various features of the nonadiabatic photoisomerization process. For example, it is found that the coherent motion along the tuning and coupling modes shows up as a high-frequency beating of the diabatic population probability. Moreover, the probability $P_{\text{cis}}(t)$ as well as the diabatic population $P_1^{\text{di}}(t)$ are seen to fluctuate for large times around ≈ 0.5 , thus reflecting the symmetry of the diabatic isomerization potentials V_{00} and V_{11} . We have also studied additional quantities such as the autocorrelation function and various expectation values of the nuclear degrees of freedom (data not shown). However, none of the quantum-mechanical observables considered was suited to disentangle the complex nuclear motion on coupled PESs shown in Fig. 2.

From general experience with wave-packet motion in periodic potentials,⁴⁶ it may be expected that the complexity of the dynamics is partially caused by the symmetric excitation of the system (i.e., at $\varphi_0=0$ and zero initial momentum), which results in a bifurcation of the wave function right from the beginning. To simplify the analysis, it is therefore helpful to invoke an initial preparation which results in a preferred direction of motion of the system. With this end in mind, we have considered various initial states, the energy distributions of which are shown at the left-hand side of Fig. 1.⁴⁷ The distribution labeled by “ $E>0$ ” represents a wave packet initially centered at $\varphi_0=0$ with a dimensionless average momentum of $p_0=23.24$, corresponding to an additional kinetic energy of $T \approx 0.15$ eV, “ $E<0$ ” represents a wave packet starting at $\varphi_0=0.4\pi$ with momentum $p_0=23.24$, corresponding to a kinetic energy of $T \approx 0.15$ eV, while “ $E=0$ ” refers to the symmetric preparation of the system at $\varphi_0=0$ and $p_0=0$, i.e., without initial kinetic energy.

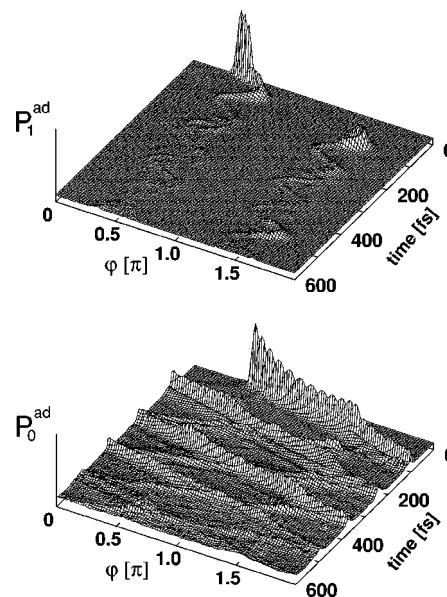
Figure 4 shows the time-dependent probability densities $P_0^{\text{ad}}(\varphi, t)$ and $P_1^{\text{ad}}(\varphi, t)$ for the case $E>0$. As a consequence of the initial momentum, the wave packet is seen to move in one direction only, that is, toward increasing values of φ .

FIG. 4. Same as in Fig. 2, but for the case $E > 0$.

Within ≈ 100 fs, the system reaches the conical intersection at $\varphi \approx \pi/2$ and decays almost completely into the electronic ground state. The next two encounters with conical intersections at $\varphi \approx 3/2 \pi$ and $5/2 \pi$ only minorly affect the wave packet, hence its unidirectional motion on the lower adiabatic PES is continued for almost two periods. For larger times, however, smaller parts of the population recur via the intersections to the upper PES, thus rendering the overall appearance of the wave function again rather diffuse. Nevertheless, for $E > 0$ the splitting of the wave packet at conical intersections is much clearer to see than in the symmetric case discussed earlier, although the effect is expected there as well.

Let us finally consider the case $E < 0$, where the wave packet starts at $\varphi = 0.4\pi$ with a kinetic energy of ≈ 0.15 eV. As shown in Fig. 5, this case provides the most detailed description of the nuclear motion on vibronically coupled PESs. Following the initial decay, it is seen that at every encounter of a conical intersection the wave packet splits up in several parts: (i) the main ground-state component, which continues in the initial direction on the lower potential-energy surface, (ii) a reflected ground-state component which, following the reflection at a surface-crossing, propagates into the opposite direction on the lower PES, and (iii) an excited-state component, which is localized in the vicinity of the conical intersection and seems to oscillate on the upper adiabatic PES.

The latter example suggests that, at least in principle, it should be possible to explain complex nuclear motion on vibronically coupled PESs in terms of several interfering but localized wave trains. However, as shown in the above-given examples, in most cases it is not clear how to extract these wave trains from a standard quantum-mechanical calculation, because the various components rapidly become too delocalized to be separated. In Sec. III, it is shown that a

FIG. 5. Same as in Fig. 2, but for the case $E < 0$.

classical description of nonadiabatic photoisomerization dynamics may yield a simple physical picture of the nuclear motion on coupled PESs.

III. CLASSICAL DESCRIPTION

A. Mapping formulation

The mapping formulation has been described in detail in Refs. 3–6 and is only briefly reviewed here. The basic idea is to represent a discrete N -state system quantum-mechanically exactly by a system of N oscillators and subsequently treat the mapped system by standard classical methods. The mapping relations for the operators and basis states read⁴

$$|\psi_n\rangle\langle\psi_m| \rightarrow \frac{1}{2}(X_n - iP_n)(X_m + iP_m), \quad (15)$$

$$|\psi_n\rangle \rightarrow |0_1, \dots, 1_n, \dots, 0_N\rangle, \quad (16)$$

where X_n , P_n are position and momentum operators of the n th oscillator with commutation relations $[X_n, P_m] = i\delta_{nm}$, and $|0_1, \dots, 1_n, \dots, 0_N\rangle$ denotes a harmonic-oscillator eigenstate with a single quantum excitation in the n th mode. Note that the image of the N -level Hilbert space is the subspace of the N -oscillator Hilbert space with a single quantum excitation. This “physical” subspace is invariant under the action of any operator which results by the mapping (15) from an arbitrary N -level system operator. It is easy to show that the mapping of the operators (15) preserves the commutation relations and leads to the exact identity of the electronic matrix elements of the propagator.

According to Eq. (15), the oscillator representation of the Hamiltonian (1) is given by

$$H = h_0 + \frac{1}{2} \sum_{n,m=0,1} V_{nm}(X_n X_m + P_n P_m - \delta_{nm}), \quad (17)$$

which obviously has a well-defined classical limit. The transition to classical mechanics is simply performed by changing from the Heisenberg operators X_n, P_n obeying Heisenberg’s equations of motion to the corresponding classical

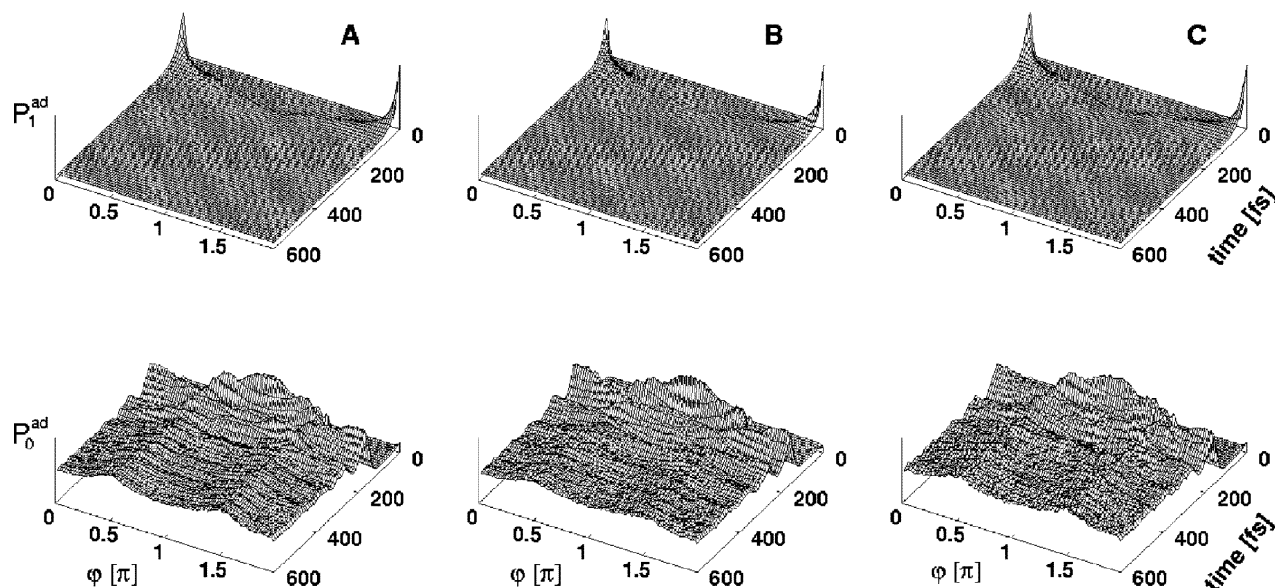


FIG. 6. Classical probability densities P_1^{ad} (upper panels) and P_0^{ad} (lower panels) for the case $E=0$, plotted as a function of time t and the isomerization coordinate φ . (A) The complete quasiclassical average, (B) the results for rotating orbits only (i.e., no turns), and (C) the results for orbits with one and more turns.

functions obeying Hamilton's equations.⁵ As has been discussed in detail elsewhere,^{5,6} this classical limit of the mapping formulation is equivalent to the classical electron analog model of Meyer and Miller⁸ and also closely related to the mean-field trajectory method.¹⁻³ The latter model can be derived from Eq. (17) by neglecting the term δ_{nm} which accounts for the zero-point energy of the electronic oscillators in the mapping formulation [cf. Eq. (16)]. This difference arises because the mean-field trajectory method is a mixed quantum-classical method that is based on a *partial* classical limit for the nuclear degrees of freedom, while in the mapping approach the classical approximation is performed for the *complete* system.

To calculate the above-introduced observables within a quasiclassical trajectory approach, we consider the classical expectation value of an observable A , given by²⁸

$$A^C(t) = \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)). \quad (18)$$

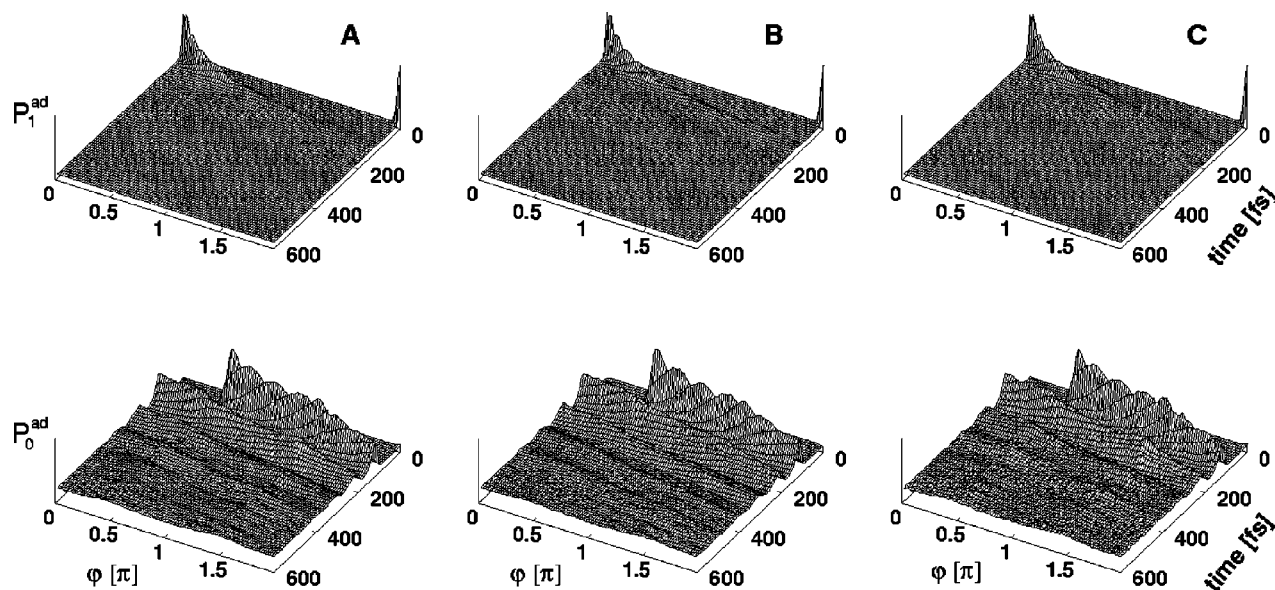
Here the quantity A is considered as a function of the classical trajectory $\{\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)\}$ with initial conditions $\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$ and ρ represents a phase-space distribution function describing the quantum-mechanical initial state of the system. For example, in order to obtain the quasiclassical approximation to the diabatic electronic population probability (10), we calculate the expectation value of the corresponding diabatic projection operator (15), thus yielding

$$P_k^C(t) = \int d\mathbf{x} d\mathbf{p} \int d\mathbf{X} d\mathbf{P} \rho_{\text{el}}(\mathbf{X}, \mathbf{P}) \rho_{\text{nuc}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \frac{1}{2}(X_k^2 + P_k^2 - 1). \quad (19)$$

To sample the electronic and the nuclear initial distributions ρ_{el} and ρ_{nuc} , we have introduced classical action-angle variables $(\mathbf{n}, \boldsymbol{\phi})$ via the transformation $p_j + iq_j = \sqrt{(2n_j + 1)} e^{i\phi_j}$ and performed an average over the initial angles ϕ_j while keeping the initial actions n_j constant.⁴⁸ For example, the

ground state of a one-dimensional harmonic oscillator is represented by $\rho(n) = \delta(n - \frac{1}{2})$, where the term $\frac{1}{2}$ reflects its zero-point energy.

Although it is clear from the derivation of the mapping formulation that an appropriate theory should include the zero-point energy excitation of the electronic oscillators, it has been found to possibly lead to artifacts in quasiclassical calculations because of the so-called zero-point energy problem of classical mechanics.⁴⁹ As a remedy, it has been proposed to invoke quantum corrections, which at the simplest level of the theory correspond to including only a fraction γ ($0 \leq \gamma \leq 1$) of the full zero-point energy into the classical calculation.^{3,6,50-52} That is, $\gamma=1$ corresponds to the original mapping formulation which takes into account the full amount of zero-point energy, while for $\gamma=0$ all electronic zero-point energy is neglected and the mapping approach becomes equivalent to the mean-field trajectory method. In the mapping description, the electronic zero-point energy appears in (i) the quasiclassical description of the initial electronic state $\rho_{\text{el}} = \delta(n_0 - \gamma/2) \delta[n_1 - (1 + \gamma/2)]$, (ii) in the electronic projectors $\frac{1}{2}(P_n^2 + X_n^2 - \gamma)$, and (iii) in the Hamiltonian (17) where δ_{nm} is replaced by $\gamma\delta_{nm}$. A number of ways have been discussed to determine the value of the correction γ for a given problem,^{3,6,50-52} which are all based on the idea that an appropriate classical theory should correctly reproduce long-time limits of the electronic population. In particular, it was demonstrated that if the long-time limit of an observable is known *a priori*, the value of the correction γ can be determined without quantum mechanical reference calculation. For the example considered in this work, we adopt the value of $\gamma=0.5$, which has been determined this way in Ref. 3 for a photoisomerization model very similar to the reaction considered in the present work.

FIG. 7. Same as in Fig. 6, but for the case $E > 0$.

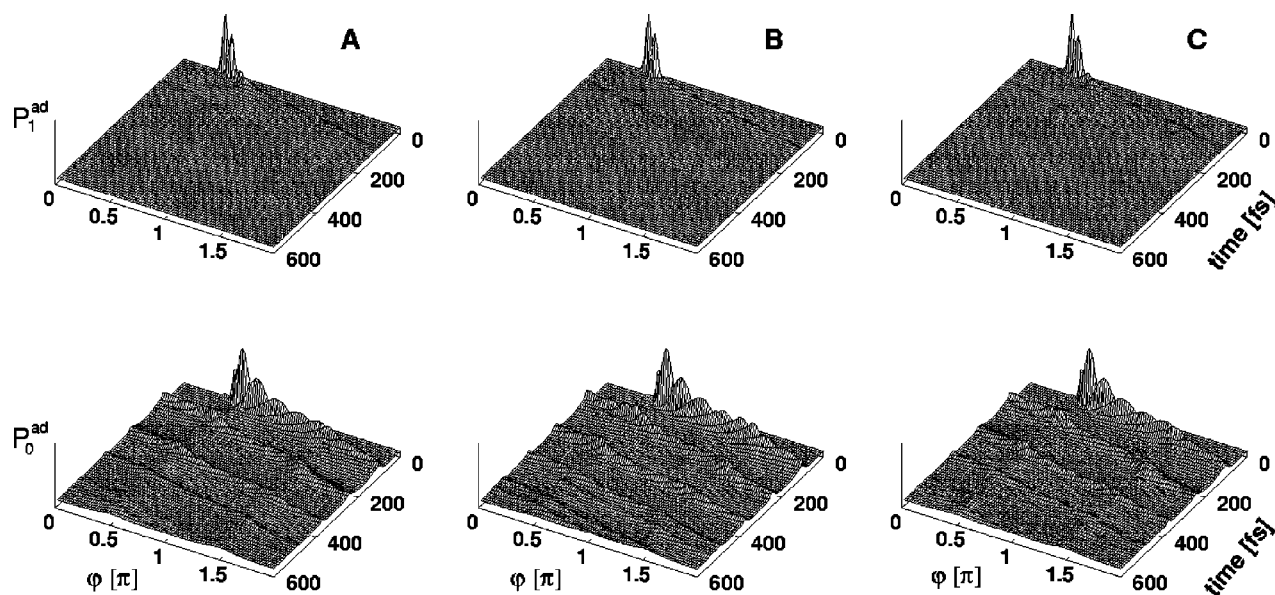
B. Classical wave-packet dynamics

Let us first investigate to what extent the quasiclassical mapping approach is able to reproduce the quantum results obtained in Sec. II B. To this end, we consider Fig. 6(A), which shows the quasiclassical probability densities $P_k^{\text{ad}}(\varphi, t)$ for the case $E=0$. The classical calculation is seen to accurately match the initial decay of the quantum-mechanical wave packet (cf. Fig. 2) as well as the appearance of the wave function on the lower PES. Although the classical ground-state probability density does not include the finer details of the quantum calculation, it nevertheless reproduces the overall structure of the wave function remarkably well. Since we use a simple quasiclassical approach that does not account for possible quantum effects such as interference and tunneling, this finding indicates that—within the

mapping formulation—the dynamics underlying the nonadiabatic photoisomerization is essentially of classical nature.

It is interesting to note that, in contrast to this result, recent classical and semiclassical studies of a one-dimensional photoisomerization problem have revealed a wealth of coherent quantum phenomena, which were quite difficult to catch by a classical description.⁴⁶ As discussed in Refs. 39, 53, and 54, it is the strong vibrational and electronic relaxation of the multidimensional system that affects a rapid randomization of the quantum phases and makes the dynamics amenable to a classical description.

The above-presented discussion has focused on the case without initial kinetic energy ($E=0$), which reveals the strongest distortion of the wave function. Let us next consider the other two cases including kinetic energy, i.e.,

FIG. 8. Same as in Fig. 6, but for the case $E < 0$.

$E > 0$ and $E < 0$ shown in Figs. 7(A) and 8(A), respectively. For $E > 0$, the quasiclassical calculation is almost in quantitative agreement with the quantum result, with the exception that the quantum calculation shows some minor recurrences of the population to the excited state also for larger times. For $E < 0$, interestingly, the agreement between classical and quantum results is not that satisfying. As discussed earlier, at every encounter of a conical intersection the quantum calculation predicts a splitting of the wave packet into a main ground-state component continuing in the initial direction, a reflected ground-state component with reversed direction of motion, and an oscillatory excited-state component. While the classical calculation clearly describes the main ground-state component, it shows only weak indications of the other two features. As discussed in the following, the splitting of a wave packet at a conical intersection includes quantum-mechanical interference phenomena, which get lost in the quasiclassical averaging. This problem appears to be particularly severe in the case $E < 0$, where due to the relatively low excitation energy vibrational and electronic relaxation effects are less effective than in the other two cases and, therefore, quantum phases are more important. Furthermore, it is interesting to note that computational studies employing a semiclassical initial-value representation⁵⁵ have shown that this splitting is also quite difficult to get in a truly semiclassical calculation.⁵⁶

To obtain a more quantitative comparison of classical and quantum results, one may consider the time-dependent observables $P_1^{\text{ad}}(t)$, $P_1^{\text{di}}(t)$, and $P_{\text{cis}}(t)$ shown in Fig. 3. Again, it is seen that the mapping calculations are at least in qualitative agreement with the exact quantum data, although the decay of the recurrences is somewhat exaggerated by the classical description. The latter is particularly evident in the case $E < 0$, which is in accordance with the results shown in Fig. 8.

To summarize, it has been demonstrated that the quasiclassical mapping description is able to reproduce various time-dependent quantities characterizing the nonadiabatic photoisomerization dynamics. Thereby, the overall agreement between quasiclassical and quantum mechanical results was found to be better for higher energies of the initial state (i.e., in the cases $E > 0$, $E = 0$), where vibrational and electronic relaxation effects cause a rapid randomization of the quantum phases and thus make the dynamics more amenable to a classical description. In what follows, we wish to identify and analyze the classical trajectories underlying these observables, in the hope that the trajectories may facilitate an intuitively clear understanding of the complex wave-packet dynamics.

C. Quasiperiodic orbits

Applying the mapping formalism to a one-dimensional spin-boson model, we have recently analyzed the classical phase space of a vibronically coupled molecular system.²⁰ Except for very low or very high energies, the system was found to exhibit mixed classical dynamics: Most of the area of the energetically available phase space belongs to chaotic motion, but there are also some islands of integrability,

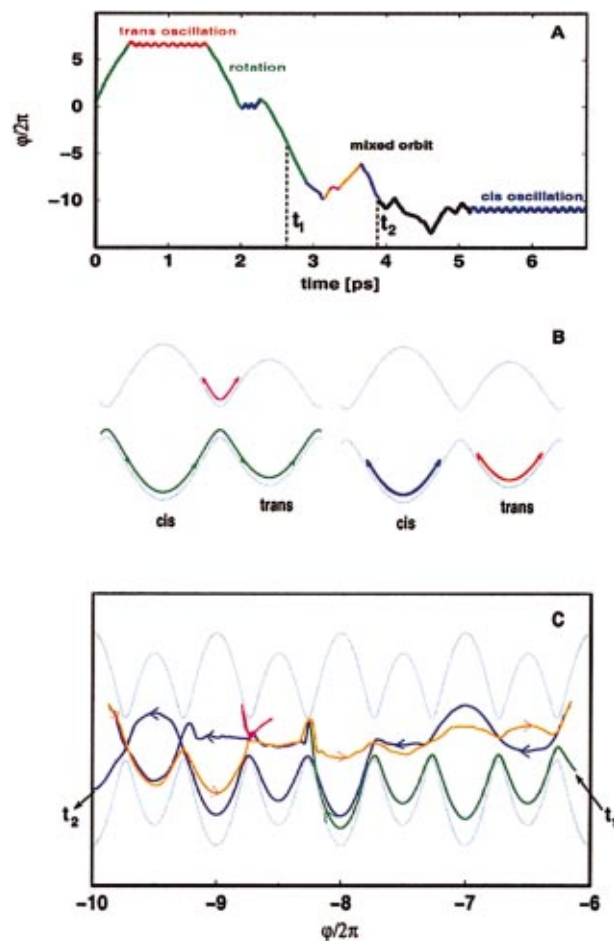


FIG. 9. (Color) (A) Classical time evolution of the reaction coordinate φ as obtained for a representative trajectory describing nonadiabatic photoisomerization. The vibronic motion of the system can be characterized by various quasiperiodic orbits, which are schematically drawn in (B) as colored lines in the adiabatic potentials V_{00}^{ad} and V_{11}^{ad} . As an example of a mixed orbit, the time evolution between $t_1 = 2.7$ ps and $t_2 = 3.9$ ps is shown in more detail in (C).

which contain fixed points associated with the periodic orbits of the system. We have identified the shortest of these periodic orbits, which were also found to be most important for the interpretation of nonadiabatic quantum dynamics.^{19–21} Adopting the adiabatic electronic representation, these vibronic periodic orbits could be characterized in a simple and physically appealing way. First, there are periodic orbits that evolve predominantly on a single (either the lower or the upper) Born–Oppenheimer surface. Furthermore, we have identified numerous periodic orbits that propagate “in between” adiabatic PESs or perform Rabi-type oscillations between the two coupled potentials. Finally, a number of periodic orbits were found that combine several of these features in a single periodic orbit.

For the photoisomerization problem defined by Eq. (1), however, the situation is much more complicated. First of all, this is because the mapping Hamiltonian (17) of the system comprises two electronic and three nuclear degrees of freedom, thus resulting in a ten-dimensional phase space. Although several methods have been proposed to find periodic orbits in a many-dimensional phase space,^{24,57} so far the vast

majority of studies has been restricted to systems with two nuclear degrees of freedom. A second complication arises from the fact that the molecular system contains several time scales: The observed period of ≈ 150 fs of the torsional mode φ corresponds to the slowest motion of the system,⁵⁸ the two vibrational modes with frequencies $\omega_i=0.1$ eV and $\omega_c=0.085$ eV oscillate with periods around 40 fs, and the fastest time scale of ≈ 2 fs corresponds to the energy gap $W_0=2.5$ eV between the two electronic states. Since a vibronic periodic orbit by definition describes both vibrational and electronic motions, the shortest possible periodic orbit with a single period in the torsional mode therefore contains almost one hundred oscillations of the electronic oscillators.⁵⁹ Last, but not least, a straightforward search for vibronic periodic orbits is hampered by the fact that the phase space of the vibronically coupled molecular system in Eq. (17) is largely irregular. Employing Poincaré surfaces-of-section and Ljapunov-exponent analyses, we have studied several types of vibronically coupled isomerization problems under various conditions.⁶⁰ Only for energies below the surface crossing, stable orbits could be found. For energies corresponding to photoexcitation, however, most trajectories were found to sample phase space in an ergodic manner and lose the memory of their initial conditions within a few picoseconds. For example, the system may “spontaneously” reverse the direction of torsional motion, even if it starts with a momentum in a specific direction.

As a representative example, Fig. 9(A) shows the time evolution of the torsional coordinate φ of such a trajectory, obtained for the case $E=0$. For further reference, the various types of motion exhibited by the trajectory have been color-coded. Starting out to propagate along the torsional potentials in positive direction (green line), the trajectory is trapped in the *trans* potential for 0.5 ps $\lesssim t \lesssim 1.5$ ps (red line), before it continues to propagate back the torsional potentials in negative direction. Apart from a few oscillations in the *cis* potential (blue line), this direction of motion is kept up to $t \approx 3$ ps. The next two picoseconds the trajectory exhibits a somewhat irregular behavior (various colors, see the following), which is followed by a quite regular oscillation in the *cis* potential.

Although the phase space of the nonadiabatic photoisomerization system is largely irregular, Fig. 9(A) demonstrates that the time evolution of a long trajectory can be characterized by a sequence of a few types of “quasiperiodic” orbits. The term quasiperiodic refers here to orbits that are close to an unstable periodic orbit and are, over a certain time scale, exactly periodic in the slow torsional mode and approximately periodic in the high-frequency vibrational and electronic degrees of freedom.⁶¹ In Fig. 9(B), these orbits are schematically drawn as colored lines in the adiabatic potential-energy curves V_0^{ad} and V_1^{ad} . The first class of quasiperiodic orbits we wish to consider are orbits that predominantly evolve on the ground-state adiabatic PES. For example, there are orbits that oscillate in the ground-state potential well of the *cis* configuration [blue line in Fig. 9(B)] and the *trans* configuration [red line in Fig. 9(B)], respectively. These orbits will be referred to as “*cis* oscillations” and “*trans* oscillations.” Furthermore, there are orbits that

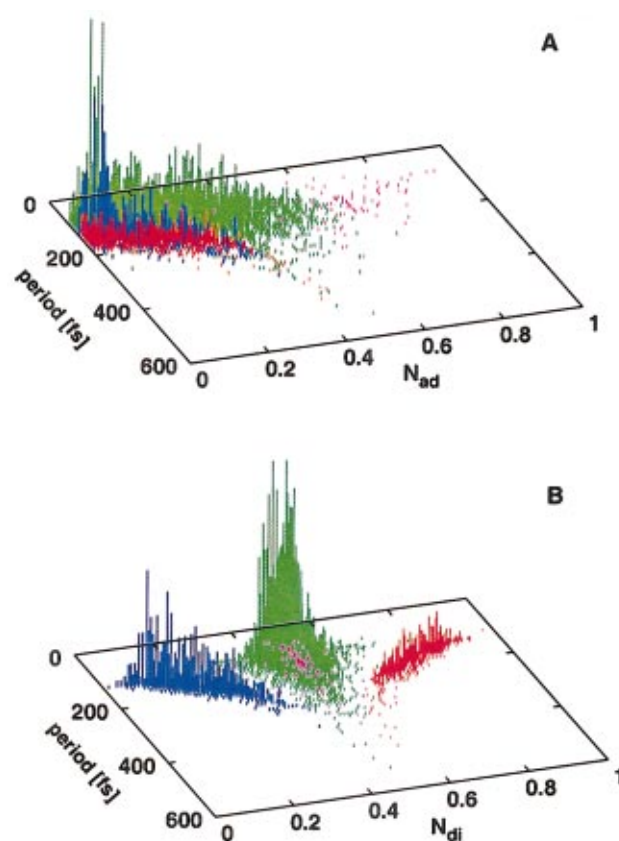


FIG. 10. (Color) Distribution of rotating orbits (green) as well as of *cis* (blue), *trans* (red), and excited state (magenta) oscillating orbits. The data are drawn as a function of the period and the average (A) adiabatic and (B) diabatic electronic population probability N_{ad} and N_{dia} , respectively.

propagate along the ground-state torsional potential in a single direction [green line in Fig. 9(B)]. As this motion corresponds to an internal rotation of the molecule, these orbits will be referred to as “rotating orbits.” The next class of quasiperiodic orbits to consider are orbits that predominantly propagate on the excited-state potential-energy surface. The most common kind here is an orbit that oscillates in the excited-state potential well between the *cis* and *trans* configuration [magenta line in Fig. 9(B)]. Interestingly, we hardly found rotating orbits on the upper PES for the model system and energies considered. The last class of quasiperiodic orbits consists of various “mixed orbits,” i.e., trajectories that propagate “in between” two potentials, that is, on a superposition of the adiabatic PESs. Although mixed orbits typically perform rotating motion, they may exhibit quite irregular behavior. As an example of this case, the time evolution of the trajectory between $t_1=2.7$ ps and $t_2=3.9$ ps is shown in more detail in Fig. 9(C) (see the following discussion).

To obtain a more quantitative description of these orbits, one may consider the diabatic electronic population variable $N_{\text{dia}}=(X_1^2+P_1^2)/4$, which by construction varies between 0 (system is in $|\psi_0\rangle$) and 1 (system is in $|\psi_1\rangle$). Alternatively, we may introduce the adiabatic population variable $N_{\text{ad}}=(\tilde{X}_1^2+\tilde{P}_1^2)/4$, where \tilde{X}_k, \tilde{P}_k represent adiabatic electronic variables which are obtained from the corresponding diabatic

variables X_k, P_k via the standard adiabatic–diabatic transformation.⁵⁴ Employing these definitions, a quasiperiodic orbit may be characterized by its type (e.g., oscillating or rotating), its period, and by its average diabatic and adiabatic population probabilities.

With this end in mind, we have performed a statistical analysis of a trajectory of 1 ns duration for the case $E=0$. Plotted as a function of the period and the average electronic population probability, Fig. 10 shows the distribution of rotating orbits (green) as well as of *cis* (blue), *trans* (red), and excited-state (magenta) oscillating orbits. We first consider panel (A), which displays the average adiabatic population probability of the orbits. In accordance with the above-presented qualitative discussion, it is found that most oscillating orbits evolve on the lower adiabatic PES, that is, $N_{\text{ad}} \leq 0.2$. There is a clear correlation between the mean adiabatic population and the period of these orbits, i.e., the orbits with the lowest adiabatic population $N_{\text{ad}}=0$ have the largest kinetic energy and therefore the shortest periods of ≈ 120 fs, while orbits with $N_{\text{ad}} \approx 0.2$ may exhibit periods up to 250 fs. A large part of the rotating orbits is also located on the lower adiabatic PES and exhibits periods of typically 80–150 fs. However, there are numerous mixed rotating orbits with $N_{\text{ad}} \approx 0.3$ –0.8 and periods up to 300 fs. Finally, at $N_{\text{ad}} \approx 0.8$ we find a small contribution of orbits that oscillate in the excited-state potential well.

The diabatic representation shown in panel (B) highlights further properties of the quasiperiodic orbits. First, the *cis* and *trans* oscillating orbits are readily distinguished, since in the electronic ground state the *cis* and *trans* configurations correspond to the $|\psi_0\rangle$ and $|\psi_1\rangle$ diabatic state, respectively. On the other hand, the rotating orbits exhibit an average diabatic population probability $N_{\text{dia}}=0.5$, which reflects the fact that they propagate to equal parts in both configurations. Finally, Fig. 10(B) gives an impression about the relative contribution of the various types of orbits. In the present case, there are 45% rotating orbits, 16% *cis* oscillations, 10% *trans* oscillations, and about 1% excited-state oscillations. During the remaining 28% of the time, the trajectory could not easily be assigned to an oscillatory motion with a well-defined period. This is the case, for example, for highly irregular motion associated with spontaneous turns and electronic transitions of the trajectory.

As an example of the latter case, Fig. 9(C) shows the vibronic time evolution of the sample trajectory during the time $t_1=2.7$ ps $< t < t_2=3.9$ ps. To provide an intuitive picture of the vibronic trajectory, the orbit is represented as a curve $N_{\text{ad}}V_1^{\text{ad}} + (1 - N_{\text{ad}})V_0^{\text{ad}}$ between the coupled potentials, i.e., for $N_{\text{ad}}=0$ the orbit moves along the lower adiabatic PES V_0^{ad} and for $N_{\text{ad}}=1$ the orbit moves along the upper adiabatic PES V_1^{ad} . Starting at $\varphi/2\pi \approx -6$ as a ground-state rotating orbit (green line), the system exhibits at $\varphi/2\pi \approx -8.2$ a rapid nonadiabatic transition to the upper PES and continues as a mixed rotating orbit. This mixed orbit (i) propagates to the left (blue line), (ii) is reflected at $\varphi/2\pi \approx -10$ and propagates back to the right (orange line), and (iii) is reflected at $\varphi/2\pi \approx -6$ and again propagates to the left (blue line). It is interesting to note that reflections of the trajectory always occur at a surface crossing. In particular, at

$\varphi/2\pi \approx -8.75$ the system is briefly trapped around the conical intersection in the excited-state potential well between the *cis* and *trans* configuration (magenta line).

To summarize, we have identified several types of quasiperiodic orbits that describe nonadiabatic photoisomerization dynamics. Similar to previous studies of a one-dimensional electron-transfer system,¹⁹ there are various orbits that predominantly evolve on a single adiabatic PES: Rotating orbits and *cis* and *trans* oscillating orbits in the electronic ground state, as well as orbits oscillating in the excited-state potential well between the *cis* and *trans* configuration. Furthermore, we have discussed various orbits that propagate in between adiabatic PESs. These are mostly rotating orbits and various irregular orbits. It is noted that no orbits along the upper adiabatic PES or along the two diabatic PESs could be observed. Extending the studies to energies $E>0$ and $E<0$, the general picture remains the same (i.e., we find the same types of orbits), while the details (such as periods, average electronic populations, and relative contribution of the orbit types) change to some extent.

IV. CLASSICAL ANALYSIS OF NONADIABATIC PHOTOISOMERIZATION

In the last two sections, we have presented a quantum and a classical description of nonadiabatic photoisomerization dynamics. On the one hand, we have found the somewhat curious situation that, even though the complete quantum-mechanical wave function of the system is available, it is far from obvious how to characterize the diffuse and largely delocalized nuclear motion on coupled PESs in simple physical terms. On the other hand, it has been shown that the quasiclassical mapping formulation is able to reproduce at least qualitatively the nonadiabatic photoisomerization process. Furthermore, the classical description has facilitated the identification of the quasiperiodic orbits underlying this dynamics. Hence, we are now in a position to analyze the quantum wave-packet dynamics presented in Sec. II in terms of the quasiperiodic orbits introduced in Sec. III.

With this end in mind, we consider again the time evolution of classical trajectories following the three initial preparations $E=0$, $E>0$, and $E<0$ shown in Figs. 6–8. The simplest way to characterize the trajectories in terms of the quasiperiodic orbits is to count the number of turning points in φ . For example, there are no turns for a rotating orbit, and two turns during a single period of a oscillating orbit. In contrast to Sec. III, where the analysis was based on a single long trajectory, here we consider all trajectories that contribute in the quasiclassical sampling procedure over a timescale of 600 fs. Let us begin with the case $E>0$ shown in Fig. 7. Due to the finite initial momentum, the classical motion is clearly dominated by rotating orbits. Indeed, the analysis reveals that a large part (46%) of the trajectories perform continuous rotating motion (i.e., no turns) during the first 600 fs. About 30% of the trajectories exhibit a single turn, 14% two turns, and only 10% three and more turns. To elucidate the effect of the turns on the classical wave-packet motion, Fig. 7 shows the results for rotating orbits only [no turns, panel (B)] and for orbits with one and more turns [panel (C)]. As is expected from the above-presented discussion, the rotating

orbits show up as diagonally moving wave trains with a recurrence time of ≈ 100 fs. As a consequence of the broad distribution of periods shown in Fig. 10, the width of the wave trains becomes larger in the course of time. Considering the trajectories with one and more turns, the excited-state distribution indicates a reflection of the orbits at the conical intersections at $\varphi = 0.5\pi$ and 1.5π , occurring at times ≈ 100 and 150 fs. At larger times, the system predominately evolves on the lower PES. Again, the turning points of the orbits at the conical intersections can be seen clearly. Furthermore, it is noted that these “turning orbits” result in quite diffuse structures, which may explain the increasing diffuseness of the quantum-mechanical wave function at larger times.

In the case $E < 0$, the quantum calculation shown in Fig. 5 has exhibited prominent oscillatory wave-packet motion on both adiabatic PESs. In agreement with this finding, the analysis of the underlying trajectories reveals that during the first 600 fs only 22% of the trajectories perform continuous rotating motion, 24% exhibit a single turn, and 18%, 12%, 7%, and 17% perform two, three, four, and more turns, respectively. Considering first the orbits without turns shown in Fig. 8(B), the traversing motion of the rotating orbits on the ground-state PES is again seen clearly. There is also a weak signature of rotating motion on the upper adiabatic PES which, however, is most likely an artifact due to the averaged potential energy in the classical description.⁶ The turning orbits are shown in panel (C). On the excited-state PES, only the first oscillation and a weak feature at ≈ 500 fs is reproduced by the classical description. Similarly, there is only a weak indication of the counter-motion of the reflected orbits on the lower PES. Nevertheless, the classical calculations indicate the origin of these effects. To correctly reproduce these coherent phenomena in a classical framework, one would need to invoke a semiclassical approach which includes quantum interferences and affords a correct weighting of the various orbits.⁵⁶

In the case $E = 0$, the quantum-mechanical wave function shown in Fig. 2 was found to be quite delocalized and diffuse. To explain this result, Fig. 6 displays the corresponding classical distributions, again obtained for trajectories with and without turns. Since there are no classical recurrences of the population to the upper PES, this classification cannot be useful to explain the excited-state dynamics. Considering the electronic ground state, however, it is seen that the prominent broad appearance of the quantum-mechanical wave function is already caused by continuously rotating orbits (32% relative contribution). In other words, the clear signature of the rotating motion, which was found for the preparations $E > 0$ and $E < 0$ is hardly visible in this case. This somewhat surprising effect arises because the energy $E = 0$ corresponds to a preparation of the system right at the turning point, i.e., on top of the torsional barrier. As a consequence, we obtain a large contribution of irregular orbits, in particular mixed rotating orbits. The latter exhibit a broad distribution of periods (see Fig. 10), and thus lead to a rapid delocalization of the resulting wave trains. Adding the orbits containing one and more turns, moreover, yields the quite structureless appearance of the total distribution. Again, the

turns mostly occur in the vicinity of the conical intersections at $\varphi = 0.5\pi$ and 1.5π .

We note in passing that we have hardly found oscillating orbits during the first 600 fs of the photoisomerization reaction. This is because these orbits have only very little phase-space overlap with the initial states considered, and therefore hardly contribute to the short-time dynamics of the system.¹⁹

V. CONCLUSIONS

In this paper we have presented a quantum-mechanical and a classical description of the ultrafast nonadiabatic wave-packet dynamics associated with a *cis-trans* photoisomerization reaction. Employing quantum wave-packet dynamics, it has been demonstrated that, even though the complete quantum-mechanical wave function of the system is available, it is far from obvious how to characterize the diffuse and largely delocalized nuclear motion on coupled PESs in simple physical terms. The quantum-mechanical analysis may be simplified by considering various initial states, which affect a preferred direction of motion of the system. In this way, characteristic elements of the short-time quantum dynamics, such as the initial wave-packet motion along the gradient of the PES toward the conical intersection and the splitting of the wave-packet into different ground- and excited-state components, could be identified. For longer times, however, the diffuse and delocalized nature of the wave function hampers an intuitive physical understanding.

We have made some effort to understand the largely delocalized wave functions of this process in terms of the classical nuclear motion on coupled PESs. Employing a quasi-classical implementation of the mapping formulation, we were able to reproduce at least qualitatively the exact quantum-mechanical reference data. In addition, the mapping approach allows us to characterize the nonadiabatic photoisomerization dynamics in terms of a few quasiperiodic orbits. These orbits are close to an unstable periodic orbit but are exactly periodic only with respect to the slow reaction coordinate of the system and only over a certain time scale. Although the phase space of the nonadiabatic photoisomerization system was found to be largely irregular, only a few types of quasiperiodic orbits were shown to be of importance for the time evolution of the system. There are various orbits that predominantly evolve on a single adiabatic PES: Rotating orbits, orbits that oscillate in the *cis* or *trans* configuration of the electronic ground state, as well as orbits oscillating in the excited-state potential well between the *cis* and *trans* configuration. Furthermore, there are numerous, mostly irregular, orbits that propagate in between the adiabatic PESs. Interestingly, these findings are quite similar to previous periodic-orbit studies of an electron-transfer system,¹⁹ thus indicating that this classification may be quite generic.

Analyzing the contribution of the various types of orbits, we have shown that rotating orbits represent the most important type of vibronic motion of the system. The signature of these orbits can be found in the time-dependent quantum probability distributions of all three cases considered. While the majority of rotating orbits evolve on the lower adiabatic PES, there also are mixed rotating orbits, which evolve in between the coupled PESs. Since the latter are mostly irregu-

lar orbits that exhibit a broad distribution of periods, mixed orbits lead to a rapid delocalization of the resulting wave trains. The wave-packet dynamics associated with a nonadiabatic photoreaction therefore represents a beautiful example of the well-known correspondence of diffuse quantum-mechanical wave functions and irregular classical trajectories.^{22–29} In the case of nonadiabatic photoisomerization, the chaotic behavior is mainly caused by (i) the relatively high energies corresponding to photoexcitation, (ii) the large anharmonicity of the isomerization potentials, and (iii) the reflection of the trajectory at surface crossings. We note that in the presence of a conical intersection, the latter effect is particularly prominent because of the divergence of the nonadiabatic couplings at the seam of the intersection.

Finally, it should be noted that the present work can only be regarded as a first attempt to employ the ideas of periodic-orbit theory to nonadiabatic photodynamics in complex molecular systems. Since the majority of these systems is presumably irregular, quasiperiodic orbits may present a suitable concept to analyze the complex quantum dynamics in terms of classical trajectories without explicitly going through the cumbersome search of unstable periodic orbits.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Rainer Hegger for numerous inspiring and helpful discussions. This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie.

- ¹ *Quantum and Classical Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Cicciotti, and D. F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998).
- ² J. C. Tully, *Faraday Discuss.* **110**, 407 (1998).
- ³ G. Stock and M. Thoss, in Ref. 33.
- ⁴ G. Stock and M. Thoss, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 578 (1997).
- ⁵ M. Thoss and G. Stock, *Phys. Rev. A* **59**, 64 (1999).
- ⁶ U. Müller and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **108**, 7516 (1998).
- ⁷ W. H. Miller and C. W. McCurdy, *J. Chem. Phys.* **69**, 5163 (1978).
- ⁸ H.-D. Meyer and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **70**, 3214 (1979).
- ⁹ H.-D. Meyer and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **71**, 2156 (1979).
- ¹⁰ J. R. Klauder and B.-S. Skagerstam, *Coherent States* (World Scientific, Singapore, 1985).
- ¹¹ A. Lucke, C. Mak, and J. Stockburger, *J. Chem. Phys.* **111**, 10843 (1999).
- ¹² M. Pletyukhov, C. Amann, M. Mehta, and M. Brack, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 116601 (2002).
- ¹³ X. Sun and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **106**, 6346 (1997).
- ¹⁴ F. Grossmann, *Phys. Rev. A* **60**, 1791 (1999).
- ¹⁵ E. Rabani, S. A. Egorov, and B. J. Berne, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9539 (1999).
- ¹⁶ M. Thoss, W. H. Miller, and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **112**, 10282 (2000).
- ¹⁷ S. Bonella and D. Coker, *J. Chem. Phys.* **114**, 7778 (2001).
- ¹⁸ H. Wang, D. E. Manolopoulos, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **115**, 6317 (2001).
- ¹⁹ S. Dilthey and G. Stock, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 140404 (2001).
- ²⁰ S. Dilthey, B. Mehlig, and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **116**, 69 (2002).
- ²¹ S. Dilthey and G. Stock, *J. Phys. Chem. A* **106**, 8483 (2002).
- ²² M. C. Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Springer, New York, 1990).
- ²³ E. J. Heller, *Chaos and Quantum Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- ²⁴ J. M. Gomez Llorente and E. Pollak, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 91 (1992).

- ²⁵ B. Eckhardt, in *Periodic Orbit Theory*, in Proceedings of the International School of Physics, Course CXIX, edited by G. Casati, I. Guarneri, and U. Smilansky (North-Holland, Amsterdam, 1993).
- ²⁶ O. Hahn and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **96**, 5915 (1992).
- ²⁷ M. P. Jacobson, C. Jung, H. S. Taylor, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **111**, 600 (1999).
- ²⁸ R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- ²⁹ M. Joyeux, S. C. Farantos, and R. Schinke, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5407 (2002).
- ³⁰ J. Michl and V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry* (Wiley, New York, 1990).
- ³¹ F. Bernardi, M. Olivucci, and M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* **25**, 321 (1996).
- ³² W. Domcke and G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* **100**, 1 (1997).
- ³³ *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, edited by W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel (World Scientific, Singapore, 2003).
- ³⁴ L. Seidner and W. Domcke, *Chem. Phys.* **186**, 27 (1994).
- ³⁵ L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **103**, 3998 (1995).
- ³⁶ S. Hahn and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **116**, 1085 (2002).
- ³⁷ S. Hahn and G. Stock, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1146 (2000).
- ³⁸ S. Hahn and G. Stock, *Chem. Phys.* **259**, 297 (2000).
- ³⁹ G. Stock, *J. Chem. Phys.* **103**, 10015 (1995).
- ⁴⁰ J. R. Reimers and E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **83**, 511 (1985).
- ⁴¹ K. Kowalski, J. Rembielinski, and L. C. Papaloucas, *J. Phys. A* **29**, 4149 (1996).
- ⁴² J. A. Gonzales and M. A. del Olmo, *J. Phys. A* **31**, 8841 (1998).
- ⁴³ N. T. Maitra, *J. Chem. Phys.* **112**, 531 (2000).
- ⁴⁴ For a recent review see, e.g., T. Brixner, N. Damrauer, and G. Gerber, *Adv. At., Mol., Opt. Phys.* **46**, 1 (2001).
- ⁴⁵ The computational methods employed for the numerical wave-packet propagations have been described in detail in Ref. 32. In short, the time-dependent Schrödinger equation is converted into a numerically tractable problem by expanding the state vector in a direct-product basis constructed from two diabatic electronic states, 150 free-rotor states for the torsional degree of freedom, and 20² harmonic-oscillator states for the remaining two vibrational degrees of freedom. This results in a system of 240 000 coupled first-order differential equations, which are solved using a Runge-Kutta-Merson scheme with adaptive step size.
- ⁴⁶ B. Balzer, S. Dilthey, G. Stock, and M. Thoss, *J. Chem. Phys.* (in press).
- ⁴⁷ In the case $E=0$, the vibrational bands of the energy distribution are due to the tuning mode, while the low-energy part of the distribution for $E < 0$ is caused by vibronic intensity borrowing.
- ⁴⁸ The population probabilities shown in Fig. 3 are converged for a sample of 2000 trajectories, while the high resolution of the distribution functions shown in Figs. 6–8 requires about 10⁵ trajectories. Details of the classical computational methods can be found, e.g., in Refs. 3 and 28.
- ⁴⁹ For a general discussion and an overview of existing methods see, for example, Y. Guo, D. L. Thompson, and T. D. Sewell, *J. Chem. Phys.* **104**, 576 (1996).
- ⁵⁰ G. Stock and U. Müller, *J. Chem. Phys.* **111**, 65 (1999).
- ⁵¹ U. Müller and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **111**, 77 (1999).
- ⁵² S. Dilthey and G. Stock, *Isr. J. Chem.* **42**, 203 (2002).
- ⁵³ G. Stock, *J. Chem. Phys.* **103**, 1561 (1995).
- ⁵⁴ G. Stock, *J. Chem. Phys.* **103**, 2888 (1995).
- ⁵⁵ W. H. Miller, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2942 (2001).
- ⁵⁶ M. Thoss and G. Stock (unpublished).
- ⁵⁷ S. C. Farantos, *Int. Rev. Phys. Chem.* **15**, 345 (1996).
- ⁵⁸ Interestingly, the frequency ω_φ corresponding to this time scale is well estimated in a harmonic approximation of the torsional potentials, i.e., $\omega_\varphi = \sqrt{W_0/2I} = 0.026$ eV.
- ⁵⁹ Note that the obvious ansatz of a separation of time scales does not help here, since this would correspond to a Born-Oppenheimer-type of approximation, which cannot account for the nonadiabatic dynamics of the system.
- ⁶⁰ S. Dilthey and G. Stock (unpublished).
- ⁶¹ Although not a true periodic orbit, some quasiperiodic orbits were found to persist for hundreds of periods.

Veröffentlichung [O3]

**Mechanism of a photochemical funnel: a dissipative
wave-packet dynamics study**

B. Balzer, S. Hahn, and G. Stock

Chemical Physics Letters 379 (2003), 351-358



Mechanism of a photochemical funnel: a dissipative wave-packet dynamics study

Birgit Balzer, Susanne Hahn, Gerhard Stock *

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, J. W. Goethe University, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt, Germany

Received 9 July 2003; in final form 4 August 2003

Published online: 16 September 2003

Abstract

The ultrafast internal conversion and isomerization dynamics of nonadiabatic *cis* → *trans* photoreactions are studied. The isomerizing molecule is described by a two-mode two-state model, which involves either an avoided crossing (AC) or a conical intersection (CI, the ‘funnel’) of the potential-energy surfaces. To account for the localization in the *cis* and *trans* configuration due to vibrational cooling of the photoproducts, the system is coupled to a harmonic bath via Redfield theory. Although the two models are – except for the topology of the crossing surface – identical, the CI model isomerizes about an order of magnitude faster than the AC model. This high reaction speed and efficiency of the photochemical funnel is caused by a subtle interplay of the highly localized nonadiabatic coupling of the CI and the dissipative dynamics of the molecular system.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ultrafast laser spectroscopy has shown that photochemical processes may occur on a femto-second time scale, even in complex molecular systems [1,2]. A prime example is the 11-*cis* → all-*trans* photoisomerization of retinal in rhodopsin, representing the first step in vision. Femtosecond time-resolved experiments have revealed that the initial photoproduct of rhodopsin is formed in the electronic ground state within only 200 fs [3], thus

raising the question on the underlying mechanism of this ultrafast nonadiabatic photoreaction.

Adopting a time-dependent view, a photochemical reaction can be represented in terms of a photoinduced vibrational wave packet evolving on an adiabatic potential-energy surface (PES), thereby defining a reaction path of the molecule from the reactants to the photoproduct (see Fig. 1). Due to the noncrossing rule, the internal-conversion process associated with the photochemical reaction has traditionally been discussed in terms of an *avoided crossing* (AC) of the excited and ground-state adiabatic PESs [4]. It was recognized early, however, that the noncrossing rule is rigorously valid only for diatomic molecules, and that in polyatomic molecules the adiabatic PESs may exhibit a true surface

* Corresponding author. Fax: +49-69-798-29709.

E-mail address: stock@theochem.uni-frankfurt.de
(G. Stock).

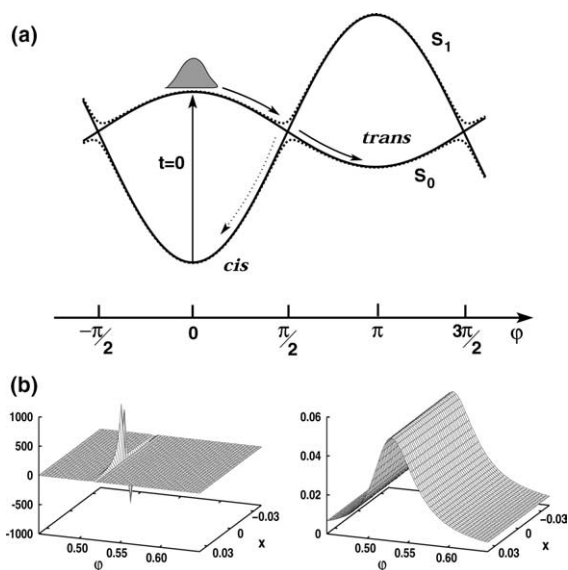


Fig. 1. (a) Adiabatic potential-energy curves $W_0(\varphi, x=0)$ and $W_1(\varphi, x=0)$ of the two molecular models under consideration, involving either avoided (dashed curves) or true (solid curves) surface crossings. Following photoexcitation of the system at time $t=0$, the system may undergo *cis* \rightarrow *trans* isomerization (solid arrows) as well as a back-reaction to the *cis*-configuration (dotted arrow). (b) Nonadiabatic coupling $T_{01} = \langle \psi_0^{\text{ad}} | \partial / \partial x | \psi_1^{\text{ad}} \rangle$ plotted as a function of φ and x as obtained for conically intersecting (left) and avoided-crossing (right) potential-energy surfaces. Note the different scales of the axes in the two cases.

crossing, a so-called *conical intersection* (CI) or *photochemical funnel* [5,6]. Meanwhile, numerous quantum-chemical calculations have established that CIs are a quite common phenomenon in polyatomic molecules [7–9]. Furthermore, a number of time-dependent (numerically) exact wavefunction [10–12] and reduced density-matrix [13,14] simulations have shown that models involving conically intersecting PESs may exhibit femtosecond internal conversion, thus suggesting that CIs are responsible of numerous ultrafast photoreactions in nature. The latter conclusion is somewhat questionable, however, since similar relaxation dynamics has also been found for multidimensional AC models [15]. This raises the question to what extent the *topology* of the PESs (i.e., avoided or true crossing) indeed results in a qualitatively different *dynamical mechanism* of a nonadiabatic photochemical reaction.

To answer this question, we adopt a system-bath approach and perform time-dependent re-

duced density-matrix studies of a nonadiabatic *cis* \rightarrow *trans* photoreaction. The isomerizing molecule is described by a previously proposed two-state two-mode model [16,17], which involves either a true or an avoided surface crossing. To account for the localization of the molecule in a specific configuration due to vibrational cooling of the photoproducts, the system is coupled to a harmonic bath employing Redfield theory [18,19]. The simulations demonstrate that the CI model indeed localizes about an order of magnitude faster in the photoproduct configuration than the AC model.

2. Model system

Following earlier work [16,17], we assume that the main aspects of the *cis* \rightarrow *trans* photoisomerization can be described by an electronic two-state model comprising two nuclear modes, the reaction coordinate φ and the vibrational mode x that collectively accounts for all vibronically active modes. In a diabatic electronic representation with the diabatic electronic ground state $|\psi_0\rangle$ and the first excited state $|\psi_1\rangle$, the system Hamiltonian is given as the sum of the kinetic energy T and the diabatic potential matrix $\{V_{nm}\}$

$$H_S = \sum_{n,m=0,1} |\psi_n\rangle (T\delta_{nm} + V_{nm}) \langle \psi_m|. \quad (1)$$

Expressing the isomerization potentials in terms of cosine functions and employing the harmonic approximation for the vibrational mode x , the matrix elements of the Hamiltonian are given as [16]

$$T = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\omega}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

$$V_{nm} = E_n + (-1)^n \frac{1}{2} \tilde{V}_n (1 - \cos \varphi) + \frac{\omega}{2} x^2 + \delta_{1n} \kappa x, \quad (2)$$

where $\hbar \equiv 1$ and dimensionless coordinates φ and x are employed. The dynamics along the reaction coordinate φ is determined by the moment of inertia I and the energies E_n and \tilde{V}_n . The vibrational mode x is characterized by its frequency ω and the intrastate coupling κ , which represents the gradient of the excited-state potential along this

coordinate at $x = 0$. As explained above, we consider two models, which differ only in their diabatic coupling $V_{01} = V_{10}$: in the AC model, the diabatic coupling is constant, $V_{01} = \lambda_0$, in the CI model, the diabatic coupling is coordinate-dependent, $V_{01} = \lambda x$. Following [17], the parameters of the model are in [eV]: $I^{-1} = 4.84 \times 10^{-4}$, $E_0 = 0.0$, $E_1 = 2.48$, $\tilde{V}_0 = 3.6$, $\tilde{V}_1 = 1.09$, $\omega = 0.19$, $\kappa = 0.1$, $\lambda = 0.19$, and $\lambda_0 = 0.14$.

While diabatic electronic basis states are convenient to define the model (1), for interpretative purposes it is instructive to change to the adiabatic representation with the electronic states $|\psi_0^{\text{ad}}\rangle$ and $|\psi_1^{\text{ad}}\rangle$. The system Hamiltonian in the adiabatic representation can be written as

$$H_S^{\text{ad}} = \sum_{n,m=0,1} |\psi_n^{\text{ad}}\rangle [(T + W_n)\delta_{nm} + A_{nm}] \langle \psi_m^{\text{ad}} |, \quad (3)$$

$$W_{0/1} = \frac{1}{2}(V_{00} + V_{11}) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{00})^2 + 4V_{01}^2}, \quad (4)$$

where W_n denote the adiabatic Born–Oppenheimer PESs and A_{nm} represents the nonadiabatic coupling operator [10,11]. As an illustration, Fig. 1 shows the adiabatic PESs of the CI and the AC models along the reaction coordinate φ . It is clear from Eq. (4) that the adiabatic PESs W_0 and W_1 intersect if $V_{11}(\varphi, x) - V_{00}(\varphi, x) = 0$ and $V_{01}(x) = 0$. The latter condition can only be fulfilled by the CI model for $x = 0$. Furthermore, Fig. 1 displays the first-order nonadiabatic coupling $A_{01} \propto T_{01}$ between the adiabatic electronic states $|\psi_0^{\text{ad}}\rangle$ and $|\psi_1^{\text{ad}}\rangle$. For the mode x , it is of the form [10,11]

$$T_{01} = \langle \psi_0^{\text{ad}} | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_1^{\text{ad}} \rangle \propto 1/[(V_{11} - V_{00})^2 + 4V_{01}^2], \quad (5)$$

that is, T_{01} diverges at a true crossing, whereas it remains finite at an avoided crossing. While in the latter case the vibronic coupling appears to be delocalized, the divergence of the nonadiabatic coupling at a CI results in a highly localized interaction region of the internal-conversion process.

3. Dissipative dynamics

Employing the usual system–bath approach, we have the total Hamiltonian

$$H = H_S + H_B + H_{SB}, \quad (6)$$

where the system Hamiltonian H_S defined in Eq. (1) is meant to include the most important degrees of freedom of the isomerizing molecule, the bath Hamiltonian H_B comprises the remaining degrees of freedom of the molecule and the environment, and the coupling between system and bath is described by H_{SB} . As is common practice, the bath is described within the harmonic approximation

$$H_B = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \left(b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad (7)$$

where b_{α} and b_{α}^{\dagger} represent the annihilation and creation operator pertaining to the α th vibrational mode, respectively. For the system–bath coupling, we choose the form [20,21]

$$H_{SB} = |\psi_1\rangle \langle \psi_1| \sum_{\alpha} g_{\varphi\alpha} (1 - \cos \varphi) (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha}) + g_{x\alpha} (a b_{\alpha}^{\dagger} + a^{\dagger} b_{\alpha}), \quad (8)$$

where a and a^{\dagger} represent the annihilation and creation operator of the harmonic system mode, respectively. Since $(1 - \cos \varphi)$ is maximal for $\varphi = \pm\pi$, the first term couples the bath predominantly to the *trans* configuration and therefore affects a high quantum yield of the *cis* \rightarrow *trans* photoreaction. The second term in Eq. (8) describes within the rotating wave approximation the bilinear interaction of the vibrational mode x with the bath. The coupling constants $g_{\varphi\alpha}$ and $g_{x\alpha}$ are chosen according to an Ohmic spectral density

$$J_i(\omega) = 2\pi \sum_{\alpha} g_{i\alpha}^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) = \eta_i \omega e^{-\omega/\omega_{ci}} \quad (i = \varphi, x). \quad (9)$$

Here the overall strength of the system–bath coupling is given by the dimensionless parameters η_i , while the cutoff frequencies ω_{ci} describe the time-scale distribution of the bath. If not indicated otherwise, we assume that $\eta_{\varphi} = 0.05$, $\omega_{c\varphi} = 0.035$ eV, $\eta_x = 0.025$, and $\omega_{cx} = 0.19$ eV.

To describe the dissipative dynamics of the system, we have employed the Redfield approach, that is, a second-order perturbation theory with respect to the system–bath interaction combined with a Markov approximation for the relaxation operators [18,19]. Adopting the system eigenstate representation, $H_S |l\rangle = E_l |l\rangle$, the Redfield equation is given as

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} = -i\omega_{ij}\sigma_{ij} + \sum_{k,l} R_{ijkl}\sigma_{kl}, \quad (10)$$

where σ denotes the reduced density-matrix, $\omega_{ij} = E_i - E_j$, and R_{ijkl} represents the Redfield relaxation tensor, which describes the interaction of the quantum system with the bath. As a further simplification, we employ the secular approximation, which only considers the resonant terms of the Redfield tensor R_{ijkl} , that is, terms satisfying $\omega_{ij} - \omega_{kl} = 0$ [18,19]. The secular approximation affects a decoupling of the diagonal and off-diagonal elements of σ , and therefore leads to a N^2 scaling of the reduced density-matrix propagation (N being the dimension of the eigenvector matrix of the system Hamiltonian). Various studies have shown that the secular approximation tends to suppress coherent transients of the electronic populations [14,20,22]. In this work, however, we are concerned with general features of the photoisomerization dynamics which are only minorly affected by this approximation.

In all calculations, the initial density operator of the system is given by

$$\sigma(0) = |\psi_1\rangle|0_\varphi\rangle|0_x\rangle\langle 0_x|\langle 0_\varphi|\langle \psi_1|, \quad (11)$$

where $|0_\varphi\rangle$ and $|0_x\rangle$ denote the ground states of the vibrational modes φ and x in the harmonic approximation. This initial condition corresponds to an instantaneous excitation of the system in the *cis* configuration by an ultrashort laser pulse at time $t = 0$ from its electronic and vibrational ground state, see Fig. 1. The temperature of the bath was in all calculations set to zero. Several test calculations for a temperature $T = 300$ K showed that the results change only in details but not qualitatively. The system Hamiltonian has been expanded in two diabatic electronic states, 150 free-rotor states for the isomerization coordinate, and 24 harmonic oscillator states for the harmonic mode. To achieve numerical convergence, it was sufficient to take into account the lowest $N = 800$ eigenstates.

4. Results

The significant difference of the nonadiabatic couplings in Fig. 1 (divergent in the CI case vs.

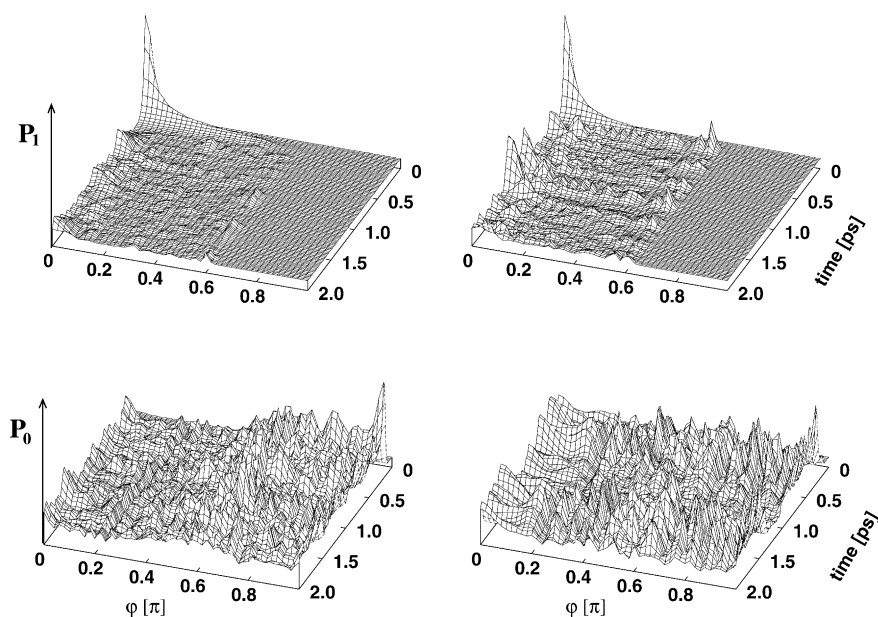


Fig. 2. Nonadiabatic photoisomerization dynamics as obtained for the undamped systems ($\eta_\varphi = \eta_x = 0$), involving either a conical intersection (left) or an avoided crossing (right). Shown are the time-dependent probability densities along the reaction coordinate φ in the S_1 (top) and S_0 (bottom) adiabatic electronic states. Due to the symmetry of the torsional potentials and the initial condition, the probability density is only shown for $0 \leq \varphi \leq \pi$.

delocalized in the AC case) suggests that already the bare two-mode two-state model H_S should exhibit a qualitatively different overall behavior in the case of an avoided or a true surface crossing. To check on this idea, Fig. 2 compares the non-adiabatic photoisomerization dynamics of the CI and AC models, which may be described by the time-dependent probability density along the reaction coordinate φ , defined by

$$P_k(\varphi, t) = \text{Tr}\{\sigma(t)|\psi_k^{\text{ad}}\rangle|\varphi\rangle\langle\varphi|\langle\psi_k^{\text{ad}}|\}. \quad (12)$$

To clearly show the $S_1 \rightarrow S_0$ internal-conversion process, the density has been projected on the $|\psi_1^{\text{ad}}\rangle$ (upper panel) and $|\psi_0^{\text{ad}}\rangle$ (lower panel) adiabatic electronic state, respectively. Starting at time $t = 0$ as a Gaussian wave packet localized at $\varphi = 0$ (see Fig. 1), the system follows the gradient of the PES to reach the surface crossings at

$\varphi \approx \pm\pi/2$, and decays almost completely into the electronic ground state on a time scale of 150 fs. Following this initial decay, the density rapidly spreads out over the entire ground-state PES and remains delocalized for larger times. As a consequence of the coherent wave-packet motion, several recrossings on the excited-state PES can be observed [23]. Interestingly, the dynamics of the undamped CI and AC systems are not as different as anticipated. Even though the excited-state recurrences are somewhat more pronounced for the AC model and the ground-state density is somewhat more unsymmetric for the CI model, the overall relaxation behavior appears to be quite similar.

The situation changes drastically, once the complete model including dissipation is studied, see Fig. 3. Let us first consider the time evolution

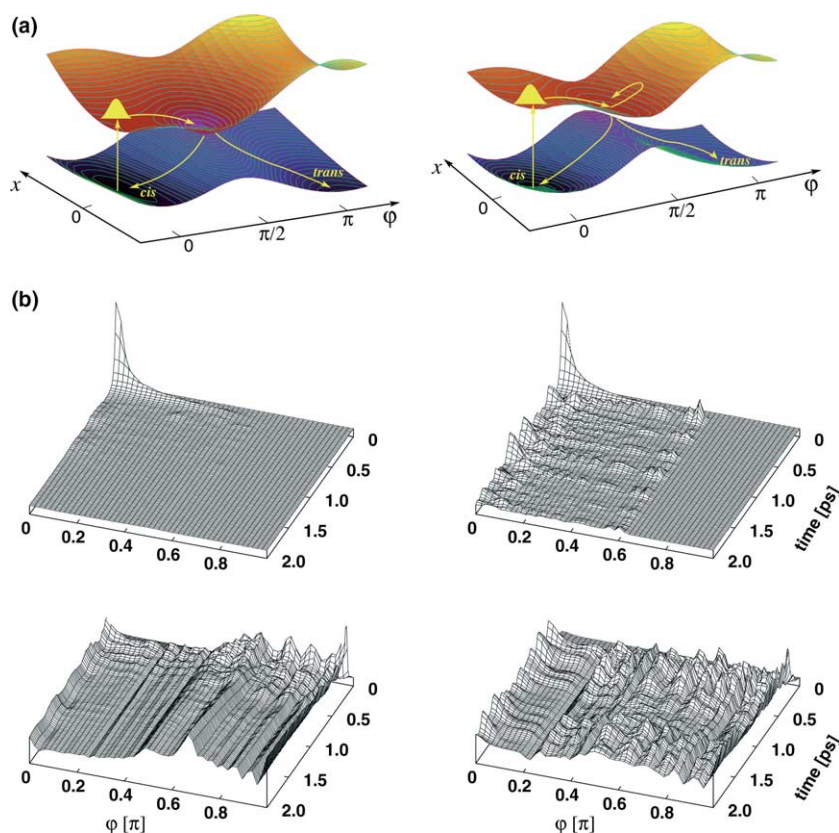


Fig. 3. Illustration of the mechanisms of a photochemical funnel (left) and an avoided crossing (right). Shown are (a) the crossing regions of the two adiabatic potential-energy surfaces and (b) the time-dependent probability densities $P_{0/1}(\varphi, t)$ on the upper and lower adiabatic potentials, respectively.

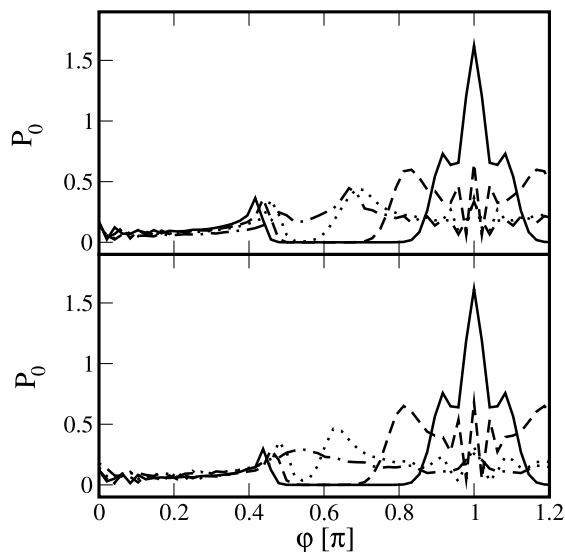


Fig. 4. Cuts of the probability density $P_0(\varphi, t)$ for the conical-intersection (upper panel) and avoided-crossing (lower panel) model, shown for the times $t = 10$ ps (dotted-dashed), 100 ps (dotted), 1 ns (dashed), and 10 ns (solid).

of the AC model, shown in the right panels. The comparison of the probability densities of the damped (Fig. 3b) and undamped (Fig. 2) system reveals that, on a picosecond timescale, the coupling to the bath causes only minor changes. In particular, the dissipation causes a weak damping of the excited-state recurrences and makes the ground-state density look somewhat smoother. The time evolution of the dissipative CI model, on the other hand, looks quite different. Upon reaching the point of intersection at ≈ 150 fs, the excited-state population decays irreversibly and almost completely into the electronic ground state. Following a short period of transient wave-packet motion on the ground-state PES, for times $\gtrsim 1$ ps the ground-state probability density becomes quasistationary. The striking difference in the time evolution of the CI and AC models is also reflected in the time-dependent isomerization probability $P_{\text{trans}}(t)$, which is obtained from the density $P_0(\varphi, t)$ via a φ -integration in the *trans* ($\pi/2 \leq \varphi \leq 3\pi/2$)

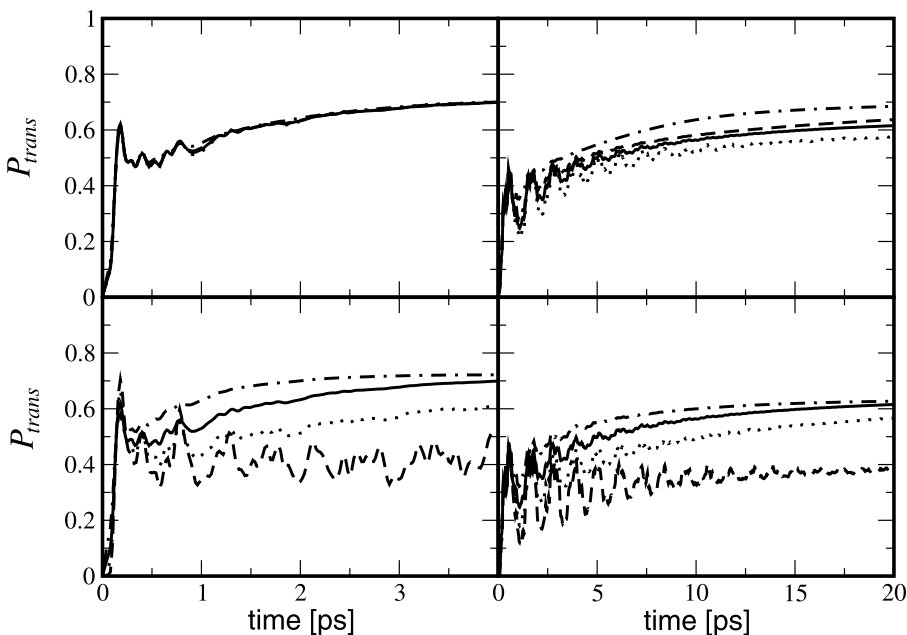


Fig. 5. Time-dependent isomerization probability $P_{\text{trans}}(t)$ for the conical-intersection (left) and avoided-crossing (right) models, studied as a function of the system–bath couplings η_x and η_φ . The upper panels show results for constant $\eta_x = 0.025$ and $\eta_\varphi = 0.0$ (dotted), 0.05 (solid), 0.1 (dashed), and 0.3 (dotted-dashed), the lower panels show results for constant $\eta_\varphi = 0.05$ and $\eta_x = 0.0$ (dashed), 0.01 (dotted), 0.025 (solid), and 0.05 (dotted-dashed). Note the different scales of the time axes in the two cases.

configuration. As displayed in Fig. 5 in solid lines, the photoisomerization process takes about 1 ps for the CI model (left), whereas the AC model (right) exhibits coherent oscillation and localizes only for times $\gtrsim 10$ ps.

While the photoisomerization reaction is completed after 1 ps (CI model) and 10 ps (AC model), respectively, the vibrational cooling of the hot photoproducts occurs on a much longer time scale. Displaying cuts of the density $P_0(\varphi, t)$ for the times $t = 10$ ps, 100 ps, 1 ns, and 10 ns, Fig. 4 reveals that this cooling process takes place within nanoseconds, at least for the simple model of dissipation considered. Because at long times the system remains below the crossing regions, the distributions $P_0(\varphi, t)$ are qualitatively similar for the CI and the AC models. In both cases, the quantum yield of the photoreaction $P_{\text{trans}}(\infty)$ is about 70%. It should be noted, however, that in general further reaction channels may exist, which compete with the isomerization reaction. In this case, the larger reaction speed of the CI model may result in a significantly higher quantum yield as obtained for the slower AC model.

5. Discussion and conclusions

Adopting two models of nonadiabatic photoisomerization which – except for the topology of the crossing surface – are identical, we have found qualitatively different behavior. The photoisomerization dynamics obtained for the CI model (Fig. 3a) represents the paradigm of a highly effective photoreaction via a photochemical funnel: The shape of the excited-state PES (Fig. 3a) affects a *focusing* of the wavefunction in the crossing point, followed by a *deflection* of the wavefunction on the barrier of the ground-state PES, thus yielding an ultrafast and irreversible decay of the excited-state population. To explain the unidirectionality of the internal-conversion process, several authors have shown that in the case of a CI the ground-state double minimum along the vibrational coordinate x supports the rapid delocalization of the ground-state wavefunction [10,12,14]. Being concerned with a isomerization reaction, however, Fig. 3a illustrates that both the excited-

state focusing and the ground-state deflection occurs as well for the AC model. Nevertheless, in the latter case there are numerous recurrences of the excited-state population, indicating the reflection of the wavefunction on the excited-state PES, while the excited-state decay through the CI is essentially irreversible.

As the irreversibility only occurs when the isomerizing system is coupled to a bath, it may be instructive to study the dependence of the photoisomerization dynamics on the system–bath coupling. In particular, we wish to investigate the effects of the coupling type [i.e., whether the bath couples to the reaction mode φ or to the vibrational mode x , see Eq. (8)] and the overall coupling strengths η_φ and η_x . To this end, Fig. 5 compares the isomerization probability $P_{\text{trans}}(t)$ obtained for varying $\eta_\varphi = 0.0, \dots, 0.3$ and constant $\eta_x = 0.025$ (upper panels) as well as for varying $\eta_x = 0.0, \dots, 0.05$ and constant $\eta_\varphi = 0.05$ (lower panels). The results obtained for the AC model exhibit the typical behavior of a coherently oscillating system coupled to a bath: Increasing the system–bath coupling, the transient coherences disappear, the vibrational cooling becomes more efficient, and hence the localization occurs more rapidly [20]. As may be expected, this behavior is observed for both kinds of system–bath couplings, η_φ and η_x .

In the case of the CI model, on the other hand, we obtain the intriguing result that the photoisomerization dynamics is virtually independent of the η_φ system–bath coupling but depends exclusively on the system–bath coupling via the vibrational mode x . To explain this finding, we note that due to the highly localized nonadiabatic coupling of the CI, an efficient electronic $S_1 \rightarrow S_0$ relaxation is only possible in close vicinity of the intersection point. As shown earlier, two conditions need to be fulfilled at the intersection, $V_{11}(\varphi, x) - V_{00}(\varphi, x) = 0$ and $V_{01}(x) = 0$. While the former equation is satisfied for an infinite number of points (φ, x) , the latter is only fulfilled for the single point $x = 0$. This observation directly leads to the explanation of the mechanism: Although during the initial decay the system is focused at $x = 0$ through the CI, on the lower adiabatic PES the system–bath coupling pulls the wave packet away from the intersection point. Since the transition probability decays rap-

idly with increasing distance from the crossing point, the molecular system is trapped on the electronic ground-state PES. We note that this mechanism should also prevail in the case of a general system with n vibrational modes [and therefore a $(n - 2)$ -dimensional intersection space], because the vibronically active modes again pull the system away from this subspace.

In conclusion, we have shown that the high speed and efficiency of photoreactions associated with a photochemical funnel is caused by a subtle interplay of the highly localized nonadiabatic coupling of the CI and the dissipative dynamics of the molecular system. The large quantum yield of the photoreaction is a consequence of: (i) the efficient trapping mechanism of the CI and (ii) the high reaction speed which assures that the process is dominant even in the presence of competing (but slower) reaction channels. The qualitative agreement of the above-shown dissipative wave-packet studies with the results of femtosecond time-resolved experiments on a number of photoisomerizing systems indicates that CIs indeed represent an important mechanism of ultrafast photochemical reactions.

Acknowledgements

We thank Michael Thoss for numerous inspiring and helpful discussions. This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie.

References

- [1] J. Manz, L. Wöste (Eds.), *Femtosecond Chemistry*, VCH, New York, 1995.
- [2] A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 5660.
- [3] R.W. Schoenlein, L.A. Peteanu, Q. Wang, R.A. Mathies, C.V. Shank, *Science* 254 (1991) 412.
- [4] W.T.A.M. Van der Lugt, L.J. Oosteroff, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6042.
- [5] E. Teller, *J. Phys. Chem.* 41 (1937) 109.
- [6] G. Herzberg, H.C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* 35 (1963) 77.
- [7] J. Michl, V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley, New York, 1990.
- [8] F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 321.
- [9] W. Domcke, D.R. Yarkony, H. Köppel (Eds.), *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, World Scientific, Singapore, 2003.
- [10] W. Domcke, G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* 100 (1997) 1.
- [11] H. Köppel, W. Domcke, L.S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* 57 (1984) 59.
- [12] U. Manthe, H. Köppel, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 345.
- [13] T. Gerdts, U. Manthe, *Chem. Phys. Lett.* 295 (1998) 167.
- [14] U. Manthe, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* 116(2002)263.
- [15] B. Wolfseder, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* 235 (1995) 370.
- [16] L. Seidner, W. Domcke, *Chem. Phys.* 186 (1994) 27.
- [17] S. Hahn, G. Stock, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1146.
- [18] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum, New York, 1981.
- [19] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH, Berlin, 2000.
- [20] S. Hahn, G. Stock, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 1085.
- [21] O. Brackhagen, H. Busse, J. Giraud-Girard, J. Manz, M. Oppel, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 8819.
- [22] A.M. Walsh, R.D. Coalson, *Chem. Phys. Lett.* 198 (1992) 293.
- [23] B. Balzer, S. Dilthey, S. Hahn, M. Thoss, G. Stock, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 4204.

Veröffentlichung [O4]

Modeling of decoherence and dissipation in nonadiabatic photoreactions by an effective-scaling nonsecular Redfield algorithm

B. Balzer and G. Stock

Chemical Physics 310 (2005), 33-41

Modeling of decoherence and dissipation in nonadiabatic photoreactions by an effective-scaling nonsecular Redfield algorithm

Birgit Balzer, Gerhard Stock *

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, J.W. Goethe University, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt, Germany

Received 26 May 2004; accepted 29 September 2004

Available online 30 October 2004

Abstract

Nonadiabatic photoisomerization dynamics in a condensed-phase environment is studied within the framework of Redfield theory. Considering several measures of decoherence and dissipation, the relaxation behavior of various models of nonadiabatic *cis–trans* photoisomerization is investigated. Several levels of relaxation theory are compared: The full Redfield theory (including all terms of the relaxation tensor), the secular approximation to it (including only the resonant terms) and the popular Bloch model (which also neglects terms that are resonant by accident). Although these approximations are shown to work well for the single-mode model, they are found to lead to significant deviations for various two-mode models. The latter behavior is expected to be generic for multidimensional systems, which typically exhibit numerous near-degeneracies of the level spacings. To correctly describe the relaxation dynamics, while still retaining the advantageous N^2 scaling of the Bloch model, a “nonsecular” algorithm is proposed that systematically includes the most important nonsecular terms. The algorithm correctly reproduces the results of the full Redfield theory, while the numerical effort is reduced by typically an order of magnitude for the examples considered.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, there has been considerable interest in photoinduced ultrafast reactions in a condensed-phase environment. Experimentally, the reactions can be investigated by femtosecond nonlinear spectroscopy techniques and include, for instance, electron-transfer processes on surfaces and biological systems [1], proton-transfer reactions in biomolecules [2,3], or photoisomerizations like the isomerization of the retinal molecule in rhodopsin upon irradiation [4]. The theoretical description of photochemical reactions in terms of direct ab initio or semiempirical molecular-dynamics simulations has become possible just recently, see [5] for a recent review. Employing a level of theory that is appropriate for excited electronic states, however,

the calculations are quite tedious and still restricted to short times. Alternatively, a suitable model of the photoinduced dynamics may be employed in order to gain an understanding of the essential physics involved.

One widely used method to describe an ultrafast photoreaction in a condensed phase environment is the so-called Redfield theory, which was originally developed in the context of nuclear magnetic resonance [6]. This theory is based on the partitioning of the overall system into a relevant part (the “system”) and the remaining degrees of freedom (the “bath”). The system comprises the electronic states involved in the reaction and those molecular modes that are most important for the photoreaction, while the remaining intramolecular and solvent degrees of freedom constitute the bath. The interaction between system and bath is treated perturbatively up to second order and the bath degrees of freedom are traced out within the Markov approximation for the

* Corresponding author. Fax: +49 69 798 29709.

E-mail address: stock@theochem.uni-frankfurt.de (G. Stock).

relaxation operators. The resulting equation of motion for the reduced density matrix of the system scales as N^3 (N being the dimension of the reduced density matrix of the system) and represents a computationally straight-forward method for the quantum description of dissipative reaction dynamics. It has been successfully applied to a variety of systems describing ultrafast energy- and electron-transfer reactions [7–14], to conical-intersection models [15], and to photoisomerization models [16,17].

For large molecular systems with several vibrational modes, however, the N^3 -scaling for the propagation of the Redfield equation is despite the nowadays available computer power still time-consuming. An elegant way to circumvent the N^3 -scaling are stochastic wavefunction methods, which replace a density-matrix calculation by an statistical average over wave-packet propagations [18–22]. Alternatively, one may invoke further approximations to Redfield theory such as the secular approximation [6,23] or the diabatic damping approximation [20,24]. In the secular approximation, only the secular elements of the relaxation tensor are considered. This leads to a decoupling between the diagonal (the “populations”) and the off-diagonal (the “coherences”) elements of the density matrix (Bloch model). The resulting equation of motion is computationally very attractive since only the populations need to be propagated numerically and it thus scales as N^2 . The neglect of the nonsecular terms, however, may lead to severe artifacts such as the suppression of coherent transients [11,15,25–27].

In the present work, we develop an algorithm that in addition to the secular terms systematically includes the most important nonsecular terms of the relaxation tensor. The scaling of this algorithm is $f \cdot N^2$ with $f \ll N$. The performance of this so-called nonsecular algorithm is demonstrated for a previously proposed model of nonadiabatic *cis-trans* photoisomerization, which is coupled to a harmonic bath [16,17]. Furthermore, we study the effects of the secular approximation and the systematic consideration of nonsecular terms on the decoherence behavior of a molecular system. To this end, we introduce several measures of decoherence and discuss the decoherence time. It is shown that this time crucially depends on the type of crossing between the electronic states of the system.

The rest of this paper is as follows: In Section 2, we give a brief review of Redfield theory and introduce the photoisomerization model. Special attention is given to the secular approximation and, furthermore, the nonsecular algorithm is developed. The performance of the nonsecular algorithm is demonstrated in Section 3 and the effects of the nonsecular terms on the dissipation and decoherence behavior at potential-energy crossings is discussed. Section 4 summarizes and concludes.

2. Theory

2.1. Redfield theory

In Redfield theory, the overall system is divided into a system part and a heat bath. Thus we have the total Hamiltonian

$$H = H_S + H_B + H_{SB}, \quad (1)$$

where the system Hamiltonian H_S is meant to include the most important degrees of freedom of the system, the bath Hamiltonian H_B comprises the remaining system modes and the environment, and the coupling between system and bath is described by H_{SB} . As is common practice, the bath is described within the harmonic approximation ($\hbar \equiv 1$ throughout),

$$H_B = \sum_x \frac{\omega_x}{2} (x_x^2 + p_x^2), \quad (2)$$

where x_x and p_x represent the position and momentum operator pertaining to the x th vibrational mode, respectively. Furthermore, we assume for the general system–bath interaction

$$H_{SB} = \sum_a Q_a F_a, \quad (3)$$

where the sum runs over the system degrees of freedom, the operator Q_a depends only on the corresponding system mode, and

$$F_a = \sum_x g_{ax} x_x \quad (4)$$

acts only on the bath modes. The coupling constants g_{ax} are chosen according to an Ohmic spectral density

$$J_a(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_x g_{ax}^2 \delta(\omega - \omega_x) = \eta_a \omega e^{-\omega/\omega_{c,a}}, \quad (5)$$

where the overall strength of the system–bath coupling is given by the dimensionless parameters η_a , while the cutoff frequencies $\omega_{c,a}$ describe the timescale distribution of the bath.

To describe the dissipative dynamics of the system, we have employed the Redfield approach, that is, a second-order perturbation theory with respect to the system–bath interaction combined with a Markov approximation for the relaxation operators [23,28]. Adopting the system eigenstate representation, $H_S|l\rangle = E_l|l\rangle$, the Redfield equation is then given as

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} = -i\omega_{ij} \sigma_{ij} + \sum_{k,l} R_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (6)$$

where σ denotes the reduced density-matrix characterizing the relevant system, $\omega_{ij} = E_i - E_j$, and R_{ijkl} represents the Redfield relaxation tensor, which describes the interaction of the quantum system with the bath. The Redfield tensor can be expressed as

$$R_{ijkl} = \Gamma_{ljk}^+ + \Gamma_{ljk}^- - \delta_{lj} \sum_m \Gamma_{immk}^+ - \delta_{ik} \sum_m \Gamma_{lmmj}^-, \quad (7)$$

and for the system–bath interaction (3) its elements can be written as

$$\Gamma_{ljk}^+ = \sum_a (Q_a)_{lj} (Q_a)_{ik} \int_0^\infty dt e^{-i\omega_{ik}t} \langle F_a F_a(t) \rangle_B, \quad (8)$$

$$\Gamma_{ljk}^- = \sum_a (Q_a)_{lj} (Q_a)_{ik} \int_0^\infty dt e^{-i\omega_{ij}t} \langle F_a(t) F_a \rangle_B, \quad (9)$$

where $(Q_a)_{ik} = \langle i|Q_a|k \rangle$, $F_a(t) = e^{iH_B t} F_a e^{-iH_B t}$, and $\langle \dots \rangle_B$ denotes the thermal average over the bath.

Since Redfield theory is based on a second-order perturbation description of the system–bath coupling and the Markov approximation is invoked for the Redfield tensor, its applicability is limited to certain physical parameter regimes. In order not to violate the perturbative treatment, it is sufficient to have $\eta_a \ll 1$ for $T = 0$ K [29]. The Markov approximation, on the other hand, requires that the bath correlation time τ_c is short compared to the relaxation time of the system, i.e., $\tau_c \cdot |\text{Re}(R_{ijkl})| \ll 1$. It should be noted, however, that both criteria can only be considered as qualitative conditions. More quantitative criteria can be given for systems that can be solved analytically, such as the damped harmonic oscillator [30–32] and the dissipative two-level system [33], or for systems for which numerically exact results as comparison exist [29]. For the systems in the present work, neither an analytical solution nor numerically exact results are available, that is, we have to resort to the qualitative criteria mentioned above.

2.2. Secular approximation

The right-hand side of the Redfield equation (6) can be evaluated without explicit construction of the Redfield tensor (7) by using a matrix multiplication scheme [34], which reduces the scaling of the numerical time propagation from N^4 to N^3 (N being the dimension of the reduced density matrix). A further reduction of the scaling can be achieved by employing the secular approximation to Redfield theory, which only considers the resonant terms of the Redfield tensor R_{ijkl} , that is, terms satisfying

$$\omega_{ij} - \omega_{kl} = 0. \quad (10)$$

The neglect of the coupling between σ_{ij} and σ_{kl} for $\omega_{ij} - \omega_{kl} \neq 0$ is a good approximation as long

$$|\omega_{ij} - \omega_{kl}| \gg |R_{ijkl}| \quad (11)$$

holds for these nonsecular terms, what can be rationalized as follows: In the interaction picture, the Redfield equation (6) is given by [6]

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\sigma}_{ij} = \sum_{kl} e^{i(\omega_{ij} - \omega_{kl})t} R_{ijkl} \tilde{\sigma}_{kl}, \quad (12)$$

where $\tilde{\sigma}$ denotes the density matrix in the interaction picture and is connected to the density matrix in the Schrödinger picture via $\tilde{\sigma}_{ij} = \sigma_{ij} e^{i\omega_{ij}t}$. Eq. (12) shows, that the effect of R_{ijkl} averages to zero over a period of time $1/|\omega_{ij} - \omega_{kl}|$ as long relation (11) is fulfilled, i.e., as long the density matrix can be considered unperturbed by relaxation during this time. The same argument emphasizes also the importance of the secular terms for the equation of motion (12).

The condition $\omega_{ij} - \omega_{kl} = 0$ for the secular terms is satisfied in any of the following cases: (i) $i = j$, $k = l$ and $i \neq k$, (ii) $i = k$, $j = l$ and $i \neq j$, and (iii) $i = j = k = l$. Moreover, further secular terms satisfying Eq. (10) may exist in systems with degenerate or regularly spaced levels. If one assumes that secular terms only exist in the first three cases, which might apply for rather anharmonic systems, we obtain the so-called Bloch model [23,28]. The Bloch model affects a decoupling of the diagonal and off-diagonal elements of σ , where the populations obey the Pauli master equation,

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ii}(t) = \sum_j R_{ijj} \sigma_{jj}(t), \quad (13)$$

while the coherences show an exponential decay,

$$\sigma_{ij}(t) = \sigma_{ij}(0) e^{(-i\omega_{ij} + R_{ijj})t}. \quad (14)$$

Since only the populations need to be propagated numerically, the Bloch model scales as N^2 and is therefore computationally attractive. If, however, secular terms in addition to cases (i) to (iii) exist, the Bloch model is not a valid approximation. The secular approximation (10) by itself, on the other hand, should not be applied if several nonsecular terms exist, for which the relation (11) does not hold. The neglect of these nonsecular terms overestimates the relaxation rate and suppresses coherent transients of the electronic populations as is demonstrated in Section 3.

2.3. Nonsecular algorithm

Our intention is to develop a nonsecular algorithm that improves upon the secular approximation and avoids at the same time the N^3 scaling of Eq. (6). This “nonsecular algorithm” has to include in addition to the secular terms satisfying (10) the terms that do not fulfill relation (11) [35]. The crux here is to decide, which relaxation tensor elements R_{ijkl} for a given density matrix element σ_{ij} have to be considered. Starting from (11), the criterion

$$\frac{|R_{ijkl}|}{|\omega_{ij} - \omega_{kl}|} \geq \gamma \quad (15)$$

can be derived, with improving results the smaller γ is chosen. For our model systems, $\gamma = 0.003$ turned out to be a good compromise between computational speed on the one hand and correctness on the other hand, yet the time saving was not as much as anticipated. Therefore, we switched to a condition, which focuses on the energy difference $|\omega_{ij} - \omega_{kl}|$ but neglects the value of $|R_{ijkl}|$. That is, all R_{ijkl} are taken into account, for which

$$|\omega_{ij} - \omega_{kl}| \leq \alpha \quad (16)$$

is fulfilled. It should be clear that $\alpha = 0$ is identical to the secular approximation (but not with the Bloch model) and that for $\alpha \rightarrow \infty$ the full Redfield equation (6) follows. For our models, $\alpha = 0.01$ eV turned out to be a good compromise between computational speed and correctness. If not indicated otherwise, this value will be used in the following.

In the implementation of this algorithm we save at time $t = 0$ for every pair of indices $\{i, j\}$ the relevant indices $\{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}$, for which (16) is fulfilled. The Redfield equation in the nonsecular algorithm then reads

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} = -i\omega_{ij}\sigma_{ij} + \sum_{k,l \in \{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}} R_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (17)$$

The multiplication scheme applied to evaluate Eq. (6) leading to a N^3 scaling can no longer be utilized within the present nonsecular algorithm, thus yielding a N^4 scaling in the limit of $\alpha \rightarrow \infty$. But as is shown in Section 3, one typically needs to include only relatively few nonsecular terms in order to get correct results. In fact, α can be chosen as small that an overall scaling of $f \cdot N^2$ with $f \ll N$ for the propagation of Eq. (17) is achieved.

The computational problem of the nonsecular algorithm is, that a large N requires a lot of computer main memory, because the indices $\{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}$ have to be saved for every pair of indices $\{i, j\}$. Therefore, two further conditions for the choice of $\{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}$ have been tested. First, we consider only those R_{ijkl} for which

$$|R_{ijkl}| \geq \delta \quad (18)$$

is fulfilled. Numerical studies reveal, however, that δ has to be chosen relatively small in order to get the same results as for $\delta = 0$ and thus the number of R_{ijkl} to be considered is not significantly decreased. Moreover, the relaxation tensor needs to be constructed explicitly to check on Eq. (18), which is not necessary in Eq. (17). Rather than checking on the value of R_{ijkl} , it turns out to be much more effective to reduce the number of coherences taken into account by requiring that

$$|\sigma_{kl}|(t) \geq \beta. \quad (19)$$

In numerical studies, $\beta = 10^{-4}$ was determined to be a good parameter, which, on the one hand, significantly decreases the number of tensor elements R_{ijkl} taken into account and, on the other hand, does not change the numerical result compared to $\beta = 0$. Since the density

matrix changes with time, now the actual choice of $\{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}$ has to be rechecked after a certain time of propagation. For our systems, it is sufficient to readjust it every 100 fs. Since the criterion (19) significantly reduces the overall number of R_{ijkl} taken into account, i.e.,

$$N_R = \sum_{ij} \sum_{k,l \in \{k_{\text{rel}}, l_{\text{rel}}\}_{ij}} R_{ijkl}, \quad (20)$$

the computational time as well as the required main memory are also reduced. Another major advantage of this criterion is the progressive speed-up of the computational propagation, because the coherences σ_{ij} decay with time.

2.4. Model system

To study the effects of the systematic inclusion of nonsecular terms, we consider a previously proposed model of nonadiabatic *cis-trans* photoisomerization [16,17,36]. We assume that the main aspects of the isomerizing system can be described by a model comprising two electronic states and the reaction coordinate φ . In addition, a vibrational mode q is included, that collectively accounts for all vibronically active modes. In the following, the model including only the reaction coordinate will be referred to as single-mode model and the latter one as two-mode model. In a diabatic electronic representation with the diabatic electronic ground state $|\psi_0\rangle$ and the first excited state $|\psi_1\rangle$, the system Hamiltonian is given as the sum of the kinetic energy T and the diabatic potential matrix $\{V_{nm}\}$,

$$H_S = \sum_{n,m=0,1} |\psi_n\rangle (T\delta_{nm} + V_{nm}) \langle\psi_m|. \quad (21)$$

Expressing the isomerization potentials in terms of cosine functions and employing the harmonic approximation for the vibrational mode q , the matrix elements of the Hamiltonian are given as [36]

$$T = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\omega}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2}, \quad (22)$$

$$V_{nm} = E_n + (-1)^n \frac{1}{2} \tilde{V}_n (1 - \cos \varphi) + \frac{\omega}{2} q^2 + \delta_{1n} \kappa q. \quad (23)$$

For the single-mode model, all terms containing q in Eqs. (22) and (23) are neglected. Note that the torsional potentials are inverted, i.e., the upper diabatic potential for $\varphi = 0$ (*cis* configuration) becomes the lower one for $\varphi = \pi$ (*trans* configuration). The electronic coupling $V_{01} = V_{10}$ is different for the various models. In the single-mode model, the diabatic coupling is constant, $V_{01} = \lambda_0$, which leads to an avoided crossing of the corresponding adiabatic potential-energy curves. For the two-mode model, two different diabatic couplings are considered: The constant coupling $V_{01} = \lambda_0$, as well as the coordinate dependent coupling $V_{01} = \lambda q$. The mod-

els will be referred to as avoided-crossing and conical-intersection model, respectively. Although the two-mode models are constructed to be identical except for the topology of the crossing surface, the conical-intersection model isomerizes about an order of magnitude faster than the avoided-crossing model [17]. The parameters of the three models are given in Table 1.

For the single-mode model, the system Hamiltonian has been expanded in two diabatic electronic states and 150 free-rotor states for the isomerization coordinate. In the case of both two-mode models, we used two diabatic electronic states, 58 free-rotor states for the isomerization coordinate and 18 harmonic oscillator states for the harmonic mode. To achieve numerical convergence, it is sufficient to take into account the lowest $N = 110$ eigenstates for the single-mode model, $N = 400$ for the avoided-crossing model, and $N = 450$ for the conical-intersection model. (Due to its higher level density, the latter model requires more eigenstates.)

In what follows, we assume that initially the system density operator is given by

$$\sigma(0) = |\psi_1\rangle|\phi\rangle\langle\phi|\langle\psi_1|, \quad (24)$$

where $|\phi\rangle$ denotes the vibrational ground state of the system Hamiltonian (21). This initial condition corresponds to an impulsive excitation of the system in the *cis* configuration by an ultrashort laser pulse at time $t = 0$.

The system–bath coupling is chosen to affect a high quantum yield of the *cis* \rightarrow *trans* photoisomerization and the system operators Q_a in Eq. (3) are hence of the form:

$$Q_\varphi = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|(1 - \cos \varphi), \quad (25)$$

$$Q_q = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|q. \quad (26)$$

Following Ref. [17], for the bath parameters η_a and $\omega_{c,a}$ we assume in the case of the single-mode model $\eta_\varphi = 0.45$, $\omega_{c,\varphi} = 0.035$ eV and for both two-mode models $\eta_\varphi = 0.15$, $\omega_{c,\varphi} = 0.08$ eV, $\eta_q = 0.1$, $\omega_{c,q} = 0.19$ eV. The temperature of the bath was in all calculations set to zero. Several test calculations for a temperature

Table 1
Parameters of the models (AC, avoided crossing and CI, conical intersection), given in [eV]

| | Single-mode model | Two-mode models | |
|---------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| Γ^{-1} | 4.84×10^{-4} | 1.43×10^{-3} | |
| E_1 | 2.48 | 2.0 | |
| \tilde{V}_0 | 3.6 | 2.3 | |
| \tilde{V}_1 | 1.09 | 1.5 | |
| ω | | 0.19 | |
| κ | | 0.1 | |
| | | AC | CI |
| | $\lambda_0 = 0.065$ | $\lambda_0 = 0.08$ | $\lambda = 0.19$ |

The energy E_0 is always set to zero.

$T = 300$ K showed that the results change only in details but not qualitatively.

3. Results and discussion

To discuss a nonadiabatic isomerization reaction, it is first helpful to introduce time-dependent observables that account for this process. A key quantity in the discussion of nonadiabatic *cis*–*trans* photoisomerization dynamics is the population probability [36]

$$P_k^{trans}(t) = \text{Tr}\{\sigma(t)P_{trans}|\psi_k^{ad}\rangle\langle\psi_k^{ad}|\}, \quad (27)$$

where

$$P_{trans} = \Theta(|\varphi| - \pi/2), \quad -\pi/2 \leq \varphi < 3\pi/2 \quad (28)$$

denotes the projection operator onto the *trans* configuration and $|\psi_k^{ad}\rangle\langle\psi_k^{ad}|$ represents the projection operator onto the k th adiabatic state, which can be calculated from the diabatic states $|\psi_k\rangle$ through a unitary transformation [37]. Similarly, we may define the population probability $P_k^{cis}(t)$ via the operator $P_{cis} = 1 - P_{trans}$.

3.1. Performance of the nonsecular algorithm

The gradual improvement of the nonsecular algorithm with increasing α is demonstrated for the conical

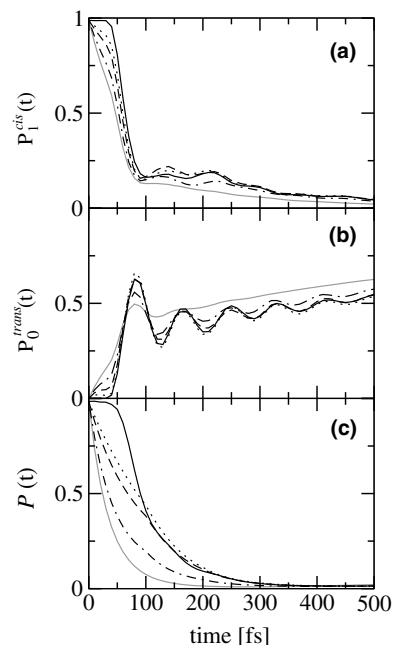


Fig. 1. The gradual improvement of the nonsecular algorithm due to increasing α is shown for the two-mode conical-intersection model. The results for the populations $P_1^{cis}(t)$, $P_0^{trans}(t)$ and the purity $\mathcal{P}(t)$ are compared for the full Redfield tensor (black solid), the nonsecular algorithm with $\alpha = 0.015$ eV (dotted), $\alpha = 0.01$ eV (dashed), $\alpha = 0.005$ eV (dotted-dashed), and the Bloch model (grey solid).

intersection model in Fig. 1. The population dynamics of $P_1^{cis}(t)$ and $P_0^{trans}(t)$ is shown for the first 500 fs in panels (a) and (b), respectively, and it is compared for the nonsecular algorithm with $\alpha = 0.005$ eV, $\alpha = 0.01$ eV, and $\alpha = 0.015$ eV, as well as for the Bloch model and the full-Redfield calculation. Starting at $P_1^{cis}(0) = 1$ due to initial condition (24), the excited-state *cis* population probability exhibits a rapid initial decay followed by several partial repopulations, until it approaches zero. The ground-state *trans* population, on the other hand, displays the build-up of photoproduct, which again reflects coherent wave-packet motion on coupled potential energy surfaces [17,38].

The results given in Fig. 1 show, that for times $t \gtrsim 100$ fs it is sufficient to take $\alpha = 0.01$ eV to describe the dynamics correctly (within the Redfield approach). The early dynamics ($t < 100$ fs), however, is less satisfactorily described by the nonsecular algorithm. The initial decay of $P_1^{cis}(t)$ and the initial rise of $P_0^{trans}(t)$ are even for $\alpha = 0.015$ eV still overestimated compared to the full-Redfield result. This is because at time $t = 0$ the system is in complete coherence. The coupling of the populations and the coherences as well as the coherence–coherence coupling are thus of great importance at early propagation times and their complete or partial neglect as in the Bloch model and the nonsecular algorithm with small α , respectively, leads to a wrong description of the dynamics. The coherence-to-population transfer given by R_{iikl} with $k \neq l$ as well as the population-to-coherence transfer as represented by R_{ijkk} with $i \neq j$ affect a retarded initial population decay of $P_1^{cis}(t)$. The coherence–coherence couplings given by R_{ijkl} with $i \neq j \neq k \neq l$, on the other hand, cause the system to stay in coherence for a certain time and in turn affects the population dynamics.

To study the decay of the coherence in some more detail, it is instructive to introduce the purity of a state [39],

$$\mathcal{P}(t) = \text{Tr}\{\sigma^2(t)\}, \quad (29)$$

which ranges from 1 for a pure state to $1/N$ for a completely mixed state. The entropy of a system shows the reverse behavior as $\mathcal{P}(t)$, which is easily to be seen from the linear entropy $S(t) = 1 - \mathcal{P}(t)$ [39]. Fig. 1(c), which shows the initial decay of $\mathcal{P}(t)$, confirms the finding that at early times the coherences need to be adequately considered in the master equation. As for the initial decay of $P_1^{cis}(t)$, the Bloch model and all the calculations based on the nonsecular algorithm lead to a too fast decay of $\mathcal{P}(t)$. Due to the high degree of coherence in the beginning, more tensor elements R_{ijkl} would be necessary to describe the early dynamics correctly. Since for times later than 100 fs, $\alpha = 0.01$ eV yields satisfying results and we are particularly interested in the long-time dynamics of the system, we decided to choose $\alpha = 0.01$ eV in the remainder of this paper.

3.2. Dissipation at potential-energy crossings

It is interesting to study the performance of the nonsecular algorithm obtained for the various molecular models introduced above. To this end, Fig. 2 shows the results for the (a) single-mode, (b) avoided-crossing, and (c) conical-intersection models, again comparing the nonsecular algorithm ($\alpha = 0.01$ eV) with the Bloch model, the secular approximation, and the full-Redfield calculation. Shown is the dynamics of the population $P_0^{trans}(t)$ for the first three picoseconds. All three models are, apart from the initial dynamics, well described by the nonsecular algorithm, whereas the Bloch model and the secular approximation fail in the case of both two-mode models. For the single-mode model, on the other hand, the full-Redfield result is satisfactorily reproduced by both the secular approximation and the Bloch model. The findings for the single-mode model confirm that it is safe to employ the Bloch model instead of the computationally more demanding secular approximation (i.e., nonsecular algorithm with $\alpha = 0$) whenever the system is rather anharmonic. Interestingly, also the crossing of the diabatic torsional curves does not lead to a failing of the Bloch model, which could be caused by (almost) degenerate eigenvalues. Due to the irregular level spacing in such anharmonic systems, the number of nonsecular terms that violate relation (11) is almost negligible and thus allows for the application of the Bloch

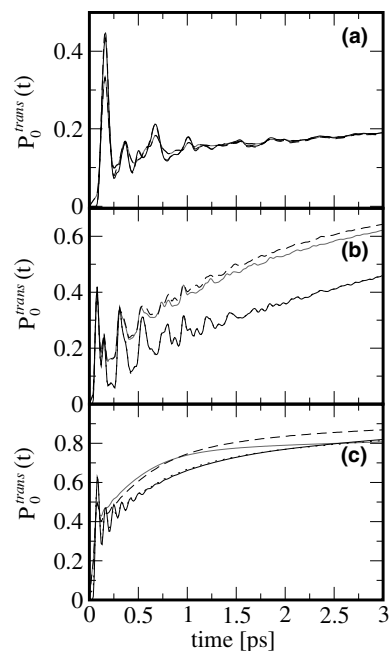


Fig. 2. Comparison between the full Redfield tensor (solid), nonsecular algorithm with $\alpha = 0.01$ eV (dotted), secular approximation (dashed), and Bloch model (grey solid) for (a) the single-mode model, (b) the two-mode avoided-crossing model, and (c) the two-mode conical-intersection model.

model instead of the nonsecular algorithm or full-Redfield calculation.

The inclusion of a harmonic mode in addition to the anharmonic reaction coordinate introduces regularities into the level spacing of the two-mode models. This does not only lead to a breakdown of the Bloch model, also the secular approximation by itself is no longer a valid approximation. The results for the two-mode models show that the secular approximation is not necessarily an improvement compared to the Bloch model. Only the consideration of the most important secular terms can predict the same dynamics as the full-Redfield calculation, while the computational speed is enhanced by an order of magnitude compared to the full-Redfield calculation. Using an AMD Opteron Processor 242 machine with 4 GByte main memory and a NAG Runge–Kutta–Merson integrator, representative numbers for the computational time needed for a 3 ps propagation of a two-mode model are: 6 days for the full-Redfield calculation, 12 hours for the nonsecular method, and 1 minute for the Bloch model.

It should be noted that the secular approximation may also affect the dynamics at long times. For example, the quantum yield of the *cis* → *trans* photoreaction [i.e., $P_0^{trans}(t \rightarrow \infty)$] obtained for both two-mode models is $\approx 5\%$ lower for the Bloch model than for the nonsecular and full Redfield calculation (data not shown). The different relaxation behavior is caused by the system–bath coupling in Eqs. (25) and (26), which force the system to localize in a thermodynamically nonequilibrium state, that is, the energetically higher-lying *trans* configuration. If instead a system–bath coupling is chosen which affects the localization in the thermodynamic equilibrium state of the system (i.e., the *cis* ground state), all methods under consideration obtain the same long-time limit $P_0^{cis}(t \rightarrow \infty) = 1$. These findings suggest that the relaxation behavior is susceptible to transient coherences, whenever the system is forced to localize in a nonequilibrium state. In such cases, the proper treatment of the nonsecular terms is important.

3.3. Decoherence at potential-energy crossings

In [17], it was found that a system involving a conical intersection (CI) (the “photochemical funnel”) isomerizes an order of magnitude faster than a system with an avoided crossing (AC), although the two models are – except for the topology of the crossing surface – identical. This high reaction speed of the photochemical funnel could be explained by a subtle interplay of the highly localized nonadiabatic coupling of the CI and the dissipative dynamics of the system. In the present work we wish to study the different timescales of decoherence caused by the two kinds of surface crossings.

The Redfield equation (6) and the master Eq. (17) for the nonsecular algorithm describe the decoherence as

well as the dissipation of a system. The timescales of these processes are different, with decoherence dominating the dynamics at early times and dissipation as the major process at later times. The decoherence time t_d may be defined as the time around which the decoherence dominated time evolution turns into dissipation dominated dynamics [39]. It can be estimated from the purity $\mathcal{P}(t)$, which decreases rapidly until the time $t = t_d$, where also the modulus of the derivative of $\mathcal{P}(t)$ decreases significantly [40]. For times $t > t_d$, the purity is only a slowly varying function and it changes on a timescale, which is characteristic for the dissipation of the energy of the system. The decoherence times t_d for the AC and CI models can be deduced from the time evolution of $\mathcal{P}(t)$, which is shown in Fig. 3(a) by dashed lines (obtained from nonsecular-algorithm calculations with $\alpha = 0.01$ eV). Marked as vertical lines, the decoherence times $t_d \approx 1250$ fs for the AC model and $t_d \approx 250$ fs for the CI model differ by a factor of five. Due to the relatively large decoherence time in the case of the AC model, the change from decoherence to dissipation as dominating process is not as sharp as for the CI model. Here, the fast decoherence and the in turn efficient energy dissipation leads to an increase of $\mathcal{P}(t)$ for $t > 500$ fs, which reflects the relaxation of the system to the electronic ground state. Note that the complete relaxation to the vibrational ground state would again yield a completely pure state. For the AC model, this relaxation has not yet progressed so far that $\mathcal{P}(t)$ starts to increase

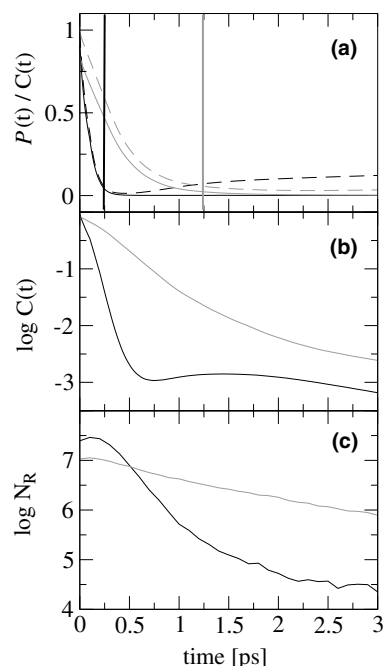


Fig. 3. Comparison of the two-mode conical-intersection (black) and avoided-crossing (grey) models. Shown are (a) the purity $\mathcal{P}(t)$ (dashed) and a measure of coherence $C(t)$ (solid), (b) the decadic logarithm of $C(t)$, and (c) the decadic logarithm of N_R .

again. The comparison of $\mathcal{P}(t)$ for the AC and CI models shows that the slower decoherence in the case of the AC causes an overall less efficient energy relaxation of the system, although the Redfield tensor elements R_{ijkl} mediating the dissipation are about the same for the AC and CI models.

Since the purity starts to increase with ongoing relaxation, we introduce another measure of coherence of the system given by

$$C(t) = \mathcal{P}(t) - \sum_i \sigma_{ii}^2(t), \quad (30)$$

which solely accounts for the coherences of the density matrix, yet has the drawback to be basis-set dependent. In Fig. 3(a), the dynamics of $C(t)$ is shown as solid lines for both models. It is a decreasing function that at $t \geq t_d$ approaches zero. To explore the time evolution of $C(t \geq t_d)$, in panel (b) the decadic logarithm of $C(t)$ is shown. For the CI model it is interesting to note, that after an initial decay of $\log C(t)$ it passes through a minimum at $t \approx 700$ fs followed by a slight increase, until it starts to decrease again, yet much slower compared to the initial decay. The increase of $\log C(t)$ between 750 fs and 1.5 ps is due to the fact that the dissipation leads to a transient coherent state in the electronic ground state, which in turn relaxes to its vibrational ground state and thereby destroying the coherences. For much later times, the same finding is made for the AC model (data not shown).

To demonstrate the positive side effect of the decoherence within the nonsecular algorithm, in Fig. 3(c) the decadic logarithm of N_R as defined in Eq. (20) is shown for the two-mode models. In both cases, $\log N_R$ is apart from a slight initial rise a decreasing function. The comparison with panel (b) reveals, that the different slopes of the curves $\log C(t)$ implies a similar difference in the slopes of the curves $\log N_R$. For the CI model, $\log N_R$ decreases over three orders of magnitude, whereas for the AC model the decrease is only about one order of magnitude. The decrease of N_R with time leads to a significant speed-up during a nonsecular-algorithm computation.

4. Conclusions

Employing various models of nonadiabatic *cis-trans* photoisomerization, we have studied the effects of nonsecular terms of the Redfield tensor on the relaxation dynamics of the system. It has been shown that the popular Bloch model as well as the secular approximation work well in the case of the single-mode model, but fail for the two-mode models under consideration. The latter behavior is expected to be generic for multidimensional systems which typically exhibit numerous near-degeneracies of the level spacings. To correctly describe

the relaxation dynamics while still retaining the advantageous N^2 scaling of the Bloch model, we have developed a nonsecular algorithm that systematically includes the most important nonsecular terms. Various cut-off criteria were considered which exploit the properties of the stationary relaxation tensor as well as the time-dependent decoherence of the system. The resulting algorithm is in good agreement with the results of full Redfield theory, while the numerical effort is reduced by typically an order of magnitude.

Application of the nonsecular algorithm to the two-mode models has revealed a different decoherence behavior at the two kinds of surface crossing. To study the decay of decoherence, various measures of coherence have been introduced and a decoherence time has been defined. It has been found that the decoherence time of the avoided-crossing model is about a factor of five larger than for the conical-intersection model, which in turn leads to a less efficient energy relaxation of the avoided crossing system. The nonsecular algorithm is designed to make use of the decoherence and provides a progressive speed-up during computation. As multidimensional systems typically exhibit quite short decoherence times, this property of the nonsecular algorithm opens the way to treat large molecular systems beyond the secular approximation.

Acknowledgment

We thank Michael Thoss, Dassia Egorova, and Igor Uspensky for numerous inspiring and helpful discussions. This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

References

- [1] J. Jortner, M. Bixon (Eds.), *Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules*, Advances in Chemical Physics, vols. 106–107, Wiley, 1999.
- [2] G. Gutman, E. Nachliel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 329.
- [3] P. Brzezinski, *Biochim. Biophys. Acta* 1458 (2000) 1.
- [4] G.G. Kochendoerfer, R.A. Mathies, *Israel J. Chem.* 35 (1995) 211.
- [5] N.L. Doltsinis, D. Marx, *J. Theor. Comp. Chem.* 1 (2002) 319.
- [6] A.G. Redfield, *Adv. Magn. Reson.* 1 (1965) 1.
- [7] J.M. Jean, R.A. Friesner, G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 5827.
- [8] O. Kühn, V. May, M. Schreiber, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10404.
- [9] A.K. Felts, W.T. Pollard, R.A. Friesner, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2929.
- [10] J.M. Jean, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7549.
- [11] D. Egorova, A. Kühn, W. Domcke, *Chem. Phys.* 268 (2001) 105.
- [12] M. Yang, G.R. Fleming, *Chem. Phys.* 275 (2002) 355.
- [13] U. Kleinekathöfer, I. Kondov, M. Schreiber, *Chem. Phys.* 268 (2001) 121.
- [14] I. Kondov, U. Kleinekathöfer, M. Schreiber, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 6635.

- [15] A. Khl, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 263.
- [16] S. Hahn, G. Stock, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 1085.
- [17] B. Balzer, S. Hahn, G. Stock, *Chem. Phys. Lett.* 379 (2003) 351.
- [18] J. Dalibard, Y. Castin, K. Mlmer, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 580.
- [19] R. Dum, P. Zoller, H. Ritsch, *Phys. Rev. A* 45 (1992) 4879.
- [20] B. Wolfseder, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* 259 (1996) 113.
- [21] L. Diosi, N. Gisin, W.T. Strunz, *Phys. Rev. A* 58 (1998) 1699.
- [22] U. Kleinekathfer, I. Kondov, M. Schreiber, *Phys. Rev. E* 66 (19) (2002) 037701.
- [23] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York, 1981.
- [24] V. May, O. Khn, M. Schreiber, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12591.
- [25] A.M. Walsh, R.D. Coalson, *Chem. Phys. Lett.* 198 (1992) 293.
- [26] V. Capek, I. Barvik, P. Herman, *Chem. Phys.* 270 (2001) 141.
- [27] O. Khn, V. Sundstrm, T. Pullerits, *Chem. Phys.* 275 (2002) 15.
- [28] V. May, O. Khn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH, Berlin, 2000.
- [29] D. Egorova, M. Thoss, W. Domcke, H. Wang, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 2761.
- [30] F. Haake, R. Reibold, *Phys. Rev. A* 32 (1985) 2462.
- [31] H. Grabert, P. Schramm, G.L. Ingold, *Phys. Rep.* 168 (1988) 115.
- [32] R. Karrlein, H. Grabert, *Phys. Rev. E* 55 (1997) 153.
- [33] H.-P. Breuer, K. Bernd, F. Petruccione, *Phys. Rev. A* 59 (1999) 1633.
- [34] W.T. Pollard, R.A. Friesner, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5054.
- [35] D. Egorova, Ph.D. thesis, Technische Universitt Mnchen, 2003.
- [36] L. Seidner, W. Domcke, *Chem. Phys.* 186 (1994) 27.
- [37] W. Domcke, G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* 100 (1997) 1.
- [38] B. Balzer, S. Dilthey, S. Hahn, M. Thoss, G. Stock, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 4204.
- [39] H.-P. Breuer, F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*, Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [40] P. Fldi, A. Czirjk, M.G. Benedict, *Phys. Rev. A* 63 (2001) 033807.

Veröffentlichung [O5]

Transient Spectral Features of a cis-trans Photoreaction in the Condensed Phase: A Model Study

B. Balzer and G. Stock

Journal of Physical Chemistry A 108 (2004), 6464-6473

Transient Spectral Features of a cis–trans Photoreaction in the Condensed Phase: A Model Study

Birgit Balzer and Gerhard Stock*

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, J. W. Goethe University, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt, Germany

Received: March 8, 2004; In Final Form: May 4, 2004

A theoretical description to calculate transient absorption spectra of photoreactive systems in the condensed phase is developed. The formulation comprises a multidimensional model of nonadiabatic photoisomerization, a Redfield treatment of the environment within the secular approximation, and a doorway–window formulation to calculate transient pump–probe spectra. Employing the eigenstate representation and assuming Gaussian laser pulses, we derive explicit expressions for the doorway and window operators. The formalism scales with N^2 (N being the dimension of the system Hamiltonian matrix) and therefore allows us to handle multidimensional molecular models. Detailed computational studies of the dynamics and transient absorption are presented for various cis–trans photoisomerization models. It is shown that only the two-mode model involving a conical intersection yields short-time transients, as expected for a condensed-phase system. Problems in the interpretation of transient spectra associated with the competition (and cancellation) of the various spectroscopic contributions in a photoreaction are discussed in some detail. The computational studies demonstrate the need for theoretical modeling in order to achieve a microscopic interpretation of femtosecond experiments.

1. Introduction

Ever since femtosecond lasers became available to researchers in chemical physics, ultrafast laser pulses have been employed as a “real-time camera” to observe elementary photochemical processes.¹ Most of these experiments are of the pump–probe type; that is, at time $t = 0$ the molecular system is prepared by the first pulse (the pump) into a nonstationary state, the time evolution of which is interrogated by a second pulse (the probe) at time $t = \Delta t$. An important class of photoreactions, which has successfully been investigated by femtosecond spectroscopy, is cis–trans photoisomerization.^{2,3} Examples include small molecules in the gas phase such as ethene⁴ and organic photo-switches such as azobenzene⁵ up to photoactive proteins such as rhodopsin.⁶ To illustrate the spectroscopic response of a cis–trans photoisomerization reaction, Figure 1 schematically shows the potential-energy curves of such a system, plotted as a function of the torsional reaction coordinate φ . Following the photoexcitation of the molecule at time $t = 0$, the system may undergo cis \rightarrow trans isomerization (solid arrows) as well as back-reaction to the cis configuration (dotted arrow). Employing a time-delayed laser pulse to probe the dynamics, we find that at early times the photoinduced excited-state population gives rise to stimulated emission (SE), excited-state absorption (ESA), and a bleach of the ground state. However, the reduced population in the electronic ground state causes a bleach of the cis absorption band as well as stimulated impulsive Raman scattering. At later times, the transient spectrum is dominated by the absorption of the photoproduct in the trans configuration and by the absorption of the recovered reactant in the cis configuration. Because the spectral bands associated with the various processes typically overlap (at least partly) and because the positive (by convention) absorption signal and the negative emission signal cancel each other, the interpretation of transient transmission experiments is a nontrivial problem that strongly depends on theoretical support. Moreover, the interpretation may be supported by complementary experimental

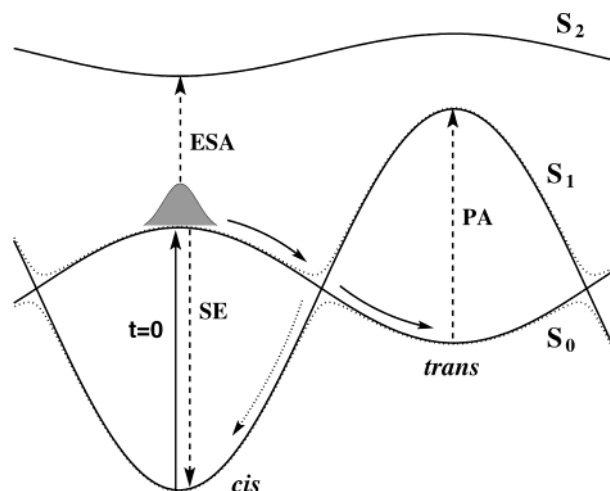


Figure 1. Scheme of the diabatic (solid line) and adiabatic (dotted line) potential-energy curves of the cis–trans photoisomerization model under consideration. Following photoexcitation of the system at a wavelength of 500 nm, the system may undergo cis \rightarrow trans isomerization (solid arrows) as well as a back reaction to the cis configuration (dotted arrow). Probing the system by a second time-delayed laser pulse initially gives rise to stimulated emission (SE), excited-state absorption (ESA), and a bleach of the ground state. At later times, the transient spectrum exhibits photoproduct absorption (PA) at a wavelength of ~ 570 nm as well as the absorption of the recovered reactant at 500 nm.

techniques including (for the example of bacteriorhodopsin) time-resolved fluorescence⁷ and Raman⁸ spectroscopy, infrared probing,⁹ multipulse techniques,¹⁰ and photon echo experiments¹¹ as well as ultrafast spectroscopy on modified chromophores.¹² In particular, the detection of the fluorescence allows to study the emission from the excited electronic state exclusively and therefore monitors directly the decay of the excited-state population.

A suitable theoretical description of the time-resolved spectroscopy of cis–trans photoreactions has to take into account

* Corresponding author. E-mail: stock@theochem.uni-frankfurt.de.

several issues. First, it is well established that the twisting of a double bond typically leads to an electronic curve crossing, which causes nonadiabatic relaxation of the system from the electronic excited-state back to the ground state.^{2,3} Extensive *ab initio* studies have shown that this ultrafast internal conversion process typically involves several accepting modes (say, one to three apart from the reaction coordinate), which need to be considered in the calculation.^{13,14} Second, an appropriate description needs to account for the subsequent vibrational cooling of the photoproducts (i.e., the vibrational energy redistribution between the initially excited modes and the remaining degrees of freedom). This is because vibrational cooling stops the system from oscillating between the coupled states and is responsible for the localization of the molecule in a specific configuration. Finally, the interaction of the system with the laser pulses should be described explicitly (i.e., either by perturbative calculations,¹⁵ with respect to matter–field coupling, or by a nonperturbative simulation of the experiment¹⁶).

Although there have been numerous works in each of the topics listed above, it is difficult to account for all three issues in the same formulation (i.e., to combine a multidimensional nonadiabatic molecular system with dissipative coupling to the environment and an explicit treatment of the laser–molecule interaction). On one hand, a multidimensional model system results in a large dimension N of the Hamiltonian matrix. On the other hand, the numerical effort of a Redfield treatment of dissipation (i.e., a reduced density-matrix description that assumes weak system–bath coupling and the Markov approximation for the bath response^{17,18}) scales with N^3 , which in practice means that $N \lesssim 10^3$. Similarly, a standard nonperturbative treatment of the matter–field interaction scales with N^3 , and eigenstate-free perturbative expressions that contain multiple-time response functions are usually even more cumbersome to evaluate.¹⁴ For this reason, explicit calculations of pump–probe spectra for dissipative systems have so far been performed only for a few systems, including the damped harmonic oscillator (which gives analytic response functions)¹⁹ and various exciton and electron-transfer systems.^{20–24}

To facilitate a generally applicable description of nonlinear spectroscopy for a system requiring a large dimension N of the system Hamiltonian, it would be clearly advantageous to invoke suitable approximations such that the resulting method merely scales with N^2 . In the Redfield formulation, for example, one may adopt the secular approximation,^{17,18} which retains only the secular (i.e., resonant) terms of the Redfield tensor. As a consequence of this assumption, only the diagonal elements of the reduced density matrix need to be evaluated numerically (i.e., the propagation of the Redfield equation scales with N^2).²⁵ To reduce the numerical effort of the spectroscopic calculations, it is often assumed that the pump and probe laser pulses do not overlap in time. On the basis of this assumption, several formulations to calculate nonlinear spectra have been proposed, including the semiclassical Franck–Condon principle,²⁶ a convolution scheme,¹⁴ and the so-called doorway–window representation.²⁷ Whereas the first two methods are wave function formulations that allow for an eigenstate-free evaluation, the latter represents a density-operator formulation that facilitates the inclusion of dissipation. Moreover, assuming exponential pulse shapes and introducing the eigenstates of the system Hamiltonian, it has recently been shown that the evaluation of the doorway and window operators also scales with N^2 .²⁴ Because the numerical propagation of the Redfield equation is usually performed in the eigenstate representation

anyway, there is no major additional effort when combining the doorway–window and secular Redfield formulations.

In this work, a theoretical study of the femtosecond transient absorption of a cis–trans photoreaction is presented. The formulation consists of the following parts: (i) A recently proposed model of nonadiabatic isomerization that takes into account two coupled electronic states, one reaction coordinate, and one vibronically active mode;^{28,29} (ii) a Redfield treatment of dissipation within the secular approximation; and (iii) a doorway–window formulation to calculate transient pump–probe spectra. Employing the eigenstate representation and assuming Gaussian laser pulses, we derived explicit expressions for the doorway and window operators. The validity and accuracy of the formulation are checked by a comparison to (numerically) exact nonperturbative reference calculations. The remainder of the paper is concerned with a detailed numerical study of the transient spectral features of cis–trans photoisomerization as monitored in a femtosecond pump–probe experiment. The analysis considers both the short- and the long-time evolution of the spectra. Problems with the interpretation of transient spectra due to the competition (and cancellation) of the various spectroscopic contributions in a photoreaction are discussed in some detail.

2. Theoretical Formulation

2.1. Model System. To describe the dissipative dynamics of a photoisomerization reaction, the usual system–bath approach is employed in which the molecular Hamiltonian

$$H_M = H_S + H_B + H_{SB} \quad (2.1)$$

is partitioned into the system Hamiltonian H_S representing the isomerizing chromophore including the vibrational modes directly involved in the reaction, the bath Hamiltonian H_B comprising the remaining modes of the chromophore and the environment, and the coupling H_{SB} between the system and the environment.

Following earlier work,^{28,29} we assume that the main aspects of the cis–trans photoisomerization can be modeled by an electronic two-state system. Adopting a diabatic electronic representation with the diabatic electronic ground state $|\psi_0\rangle$ and the first excited state $|\psi_1\rangle$, the system Hamiltonian is given as the sum of the kinetic energy T and the diabatic potential matrix $\{V_{nm}\}$

$$H_S = \sum_{n=0,1,2} |\psi_n\rangle (T + V_{nn}) \langle \psi_n| + \{|\psi_0\rangle V_{01} \langle \psi_1| + \text{h.c.}\} \quad (2.2)$$

where the second excited electronic state $|\psi_2\rangle$ is included to account for the $|\psi_1\rangle \rightarrow |\psi_2\rangle$ excited-state absorption. In this paper, results will be given for two models of nonadiabatic photoisomerization: the simplest case including a single reaction coordinate φ as well as a more realistic two-mode model that additionally contains a vibrational coordinate q that collectively accounts for all vibronically active modes. The models differ also in the diabatic coupling $V_{01} = V_{10}$. For the single-mode model, the diabatic coupling is constant, $V_{01} = \lambda_0$, but the coupling of the two-mode model is coordinate-dependent, $V_{01} = \lambda q$. As a consequence, the adiabatic potential-energy curves of the single-mode model exhibit an avoided crossing at $\varphi = \pi/2$, whereas the potential-energy surfaces of the two-mode model exhibit a conical intersection, also called a “photochemical funnel”, which causes a fast and efficient isomerization process.³ It is noted that the latter model was originally designed to reproduce the transient absorption of retinal in rhodopsin.²⁸

Representing the torsional motion along the reaction coordinate in terms of cosine functions and employing the harmonic approximation for the vibrational mode q , the matrix elements of the Hamiltonian are given as²⁹

$$T = -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\omega}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \quad (2.3a)$$

$$V_{mn} = E_n + \frac{1}{2} \tilde{V}_n (1 - \cos \varphi) + \frac{\omega}{2} q^2 + \delta_{1n} \kappa q \quad (2.3b)$$

where dimensionless coordinates and $\hbar \equiv 1$ are employed. In the case of the single-mode model, all terms containing q in eq 2.1 are neglected. Following refs 28 and 30, the parameters of the models are (in eV) $I^{-1} = 4.84 \times 10^{-4}$, $E_0 = 0.0$, $E_1 = 2.48$, $E_2 = 4.91$, $\tilde{V}_0 = 3.6$, $\tilde{V}_1 = -1.09$, $\tilde{V}_2 = 2.0$, $\omega = 0.19$, $\kappa = 0.095$, $\lambda = 0.19$, and $\lambda_0 = 0.065$.

2.2. Dissipative Dynamics. As is common practice, the bath is described within the harmonic approximation

$$H_B = \sum_{\alpha} \frac{\omega_{\alpha}}{2} (x_{\alpha}^2 + p_{\alpha}^2) \quad (2.4)$$

where x_{α} and p_{α} represent the position and momentum operators pertaining to the α th vibrational mode, respectively. For the system–bath coupling, we choose³⁰

$$H_{SB}^T = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| \sum_{\alpha} g_{\varphi,\alpha} (1 - \cos \varphi) x_{\alpha} + g_{q,\alpha} q x_{\alpha} \quad (2.5a)$$

$$H_{SB}^C = |\psi_0\rangle\langle\psi_0| \sum_{\alpha} g_{\varphi,\alpha} (1 + \cos \varphi) x_{\alpha} + g_{q,\alpha} q x_{\alpha} \quad (2.5b)$$

$$H_{SB}^S = \frac{1}{2} (H_{SB}^T + H_{SB}^C) \quad (2.5c)$$

Because $(1 - \cos \varphi)$ is maximal for $\varphi = \pm\pi$, for H_{SB}^T the bath couples predominantly to the trans configuration. Furthermore, the projection onto the diabatic state $|\psi_1\rangle$ affects the coupling to the adiabatic ground state in the trans configuration. (Remember that the diabatic potential-energy surfaces are inverted in eq 2.3b.) Hence, H_{SB}^T predominantly affects the localization of the system in its ground-state trans configuration. Similarly, H_{SB}^C leads to a preferred localization of the system in its ground-state cis configuration. As a third case, a symmetric coupling H_{SB}^S is considered, in which the bath couples to both the cis and the trans configurations, respectively. The coupling constants $g_{\varphi,\alpha}$ and $g_{q,\alpha}$ are chosen according to an Ohmic spectral density

$$J_i(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{\alpha} g_{i,\alpha}^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) = \eta_i \omega e^{-\omega/\omega_{c,i}} \quad (i = \varphi, q) \quad (2.6)$$

Here the overall strength of the system–bath coupling is given by the dimensionless parameter η_i , and the cutoff frequency $\omega_{c,i}$ describes the time-scale distribution of the bath. The parameters for the single-mode model are chosen as $\eta_{\varphi} = 0.45$ and $\omega_{c,\varphi} = 0.035$ eV, and for the two-mode model, we assume that $\eta_{\varphi} = 0.025$, $\omega_{c,\varphi} = 0.035$ eV, $\eta_q = 0.025$, and $\omega_{c,q} = 0.19$ eV.³¹

To describe the dissipative dynamics of the system, we employ the Redfield approach, that is, a second-order perturbation theory with respect to the system–bath interaction combined with a Markov approximation for the relaxation operators.^{17,18} Adopting the system eigenstate representation, $H_S|l\rangle = E_l|l\rangle$, the Redfield equation is given as

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} = -i\omega_{ij} \sigma_{ij} + \sum_{k,l} R_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (2.7)$$

where σ denotes the reduced density matrix, $\omega_{ij} = E_i - E_j$, and R_{ijkl} represents the Redfield relaxation tensor, which describes the interaction of the molecular system with the bath. As a further simplification, we employ the secular approximation, which considers only the resonant terms of the Redfield tensor R_{ijkl} , that is, terms satisfying $\omega_{ij} - \omega_{kl} = 0$.^{17,18} The secular approximation affects a decoupling of the diagonal and off-diagonal elements of σ and therefore leads to an N^2 scaling of the reduced density-matrix propagation. Various studies have shown that this approximation tends to suppress vibrational coherences at early propagation times.^{30,32,33} As shown in ref 30, however, the secular approximation is well justified for the present single-mode model. In the case of the two-mode model, the secular approximation underestimates the oscillations at early times, yet the long-time dynamics is still described correctly. Because we are especially interested in monitoring the cooling process to a preferred molecular configuration after photoexciting the molecule, it is therefore justifiable to employ the secular approximation. A more detailed discussion of the validity of the secular approximation for various multidimensional isomerization models is given in ref 25.

2.3. Definition of Spectroscopic Signals. To describe a spectroscopic experiment, the total Hamiltonian is written as

$$H(t) = H_M + H_{\text{int}}(t) \quad (2.8)$$

where

$$H_{\text{int}}(t) = -\mu E(t) \quad (2.9)$$

accounts for the interaction of the molecular system with the radiation field within the dipole approximation. The electronic transition dipole moment operator can be written as

$$\mu = \sum_{i \neq j} |i\rangle \mu_{ij} \langle j| \quad (2.10)$$

where μ_{ij} is the Franck–Condon factor for the electronic transition between eigenstates $|i\rangle$ and $|j\rangle$ associated with different electronic states. The external electric field $E(t)$ is defined by

$$E(t) = E_1(t) + E_2(t) + \text{c.c.} \quad (2.11a)$$

$$E_i(t) = \frac{\epsilon_i}{\sqrt{4\pi\alpha\tau_i}} e^{-(t-t_i)^2/(4\alpha\tau_i^2)} e^{-i\omega_i(t-t_i)} \quad (2.11b)$$

with $\alpha = 1/(16 \ln 2)$. Gaussian-shaped pump and probe pulses $E_1(t)$ and $E_2(t)$ are characterized by their carrier frequencies ω_1 and ω_2 and their durations τ_1 and τ_2 , respectively. They are centered at times $t = t_i$, where $t_1 = 0$ and $t_2 = \Delta t$, representing the delay time of the probe pulse.

The key quantity in the calculation of spectroscopic signals is the electric polarization of the system, which is given as the expectation value of the electronic transition dipole operator

$$P(t) = \text{Tr}\{\sigma(t)\mu\} \quad (2.12)$$

In this work we are concerned with the differential absorption spectrum that is calculated from the polarization induced by both the pump and probe pulses minus the polarization induced by the probe pulse. Usually, two different detection schemes are employed to measure the probe absorption. In the first scheme, the total (i.e., frequency-integrated) intensity of the

probe field is measured as a function of the probe center frequency ω_2 and the delay time Δt . Employing the rotating-wave approximation and the slowly varying amplitude approximation,¹⁵ we thus obtain

$$I(\omega_2, \Delta t) = 2\omega_2 \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt E_2(t) P^*(t) \quad (2.13)$$

which will be referred to as integral pump–probe signal. The sign convention is such that the signal is positive for absorption (gain of energy by the system) and negative for emission and bleach (loss of energy by the system). Alternatively, the probe center frequency ω_2 is fixed, and the probe field is dispersed after the sample by a monochromator. Considered to be a function of the dispersed frequency ω and the delay time Δt , the corresponding dispersed pump–probe signal (or transient absorption spectrum) is given by¹⁴

$$S(\omega, \Delta t) = 2\omega \text{Im} E_2(\omega) P^*(\omega) \quad (2.14)$$

where $E_2(\omega)$ and $P(\omega)$ denote the Fourier transforms of the probe pulse and the polarization, respectively. We note that the experimental absorption spectrum is often normalized with respect to the incident probe intensity $|E_2(\omega)|^2$.

2.4. Nonperturbative Calculation of the Polarization. A straightforward approach to simulate femtosecond pump–probe experiments is the direct propagation of the Liouville equation including the total Hamiltonian (eq 2.8):

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma(t) = -i[H(t), \sigma(t)] \quad (2.15)$$

This method is well established for the wave function formalism^{29,16} and was also extended to a density-matrix description.²⁰ In contrast to the commonly applied perturbation theory, this approach is obviously applicable for any strength of the laser fields. Within the Redfield formulation, eq 2.15 becomes

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma_{ij} = -i\omega_{ij} \sigma_{ij} + \sum_{k,l} R_{ijkl} \sigma_{kl} + iE(t) \sum_k (\mu_{ik} \sigma_{kj} - \mu_{kj} \sigma_{ik}) \quad (2.16)$$

The last term in eq 2.16 implies an N^3 scaling, which makes the nonperturbative approach to pump–probe spectra within Redfield theory computationally expensive for large N . Furthermore, a nonperturbative calculation yields the total polarization (eq 2.12), whereas for interpretative purposes one is interested in discriminating the various spectral contributions of the polarization. In the present work, for example, we focus on emission in the direction of the probe pulse and wish to discriminate contributions originating from the ground state (i.e., bleach and stimulated Raman) and from the excited state (i.e., stimulated emission and excited-state absorption). For nonadiabatically coupled systems, an additional complication arises: one needs to distinguish whether an electronic transition is caused by vibronic interactions or via the coupling to the radiation field. In the case of the vibronic-coupling model system (eq 2.2), it is necessary to extend the decomposition scheme developed in ref 16; see Appendix A.

2.5. Doorway–Window Representation. Using time-dependent perturbation theory and assuming nonoverlapping pump and probe pulses, Yan and Mukamel²⁷ showed that the pump–probe signal (eq 2.13) can be written in the form

$$I(\omega_2, \Delta t) = 2\omega_2 \text{Tr} \{ W(\omega_2) e^{-i\mathcal{L}_M \Delta t} D(\omega_1) \} \quad (2.17)$$

Here, $D(\omega_1)$ denotes the doorway operator describing the

preparation of the system at time $t = 0$ by the pump pulse, $\mathcal{L}_M \cdots = [H_M, \cdots]$ is the molecular Liouvillian accounting for the dissipative time evolution of the molecular system during $0 \leq t \leq \Delta t$, and $W(\omega_2)$ represents the window operator describing the interaction of the system with the probe laser at $t = \Delta t$.

To obtain expressions for the doorway and window operators that are useful in practice, it is convenient to neglect the system–bath coupling during the interaction of the system with the laser fields. This approximation is justified for pulses that are short compared to the time scale of the bath-induced relaxation. It is noted, however, that between the interaction with the pump pulse and the interaction with the probe pulse (i.e., during the delay time Δt) system–bath coupling is taken into account by solving the Redfield equation (eq 2.7).

Within these assumptions, the doorway operator can be written as $D(\omega_1) = D_e(\omega_1) + D_g(\omega_1)$, with^{15,27}

$$D_e(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_0^{\infty} dt_1 E_1^*(t') E_1(t' - t_1) \times [e^{iH_s t'} e^{-iH_s t_1} \mu \sigma^{\text{eq}} e^{iH_s t_1} \mu e^{-iH_s t'}] + \text{h.c.} \quad (2.18)$$

$$D_g(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_0^{\infty} dt_1 E_1^*(t') E_1(t' - t_1) \times [e^{iH_s t'} \mu e^{-iH_s t_1} \mu \sigma^{\text{eq}} e^{iH_s t_1} e^{-iH_s t'}] + \text{h.c.} \quad (2.19)$$

where $\sigma^{\text{eq}} = \sigma(-\infty)$ describes the initial system in thermal equilibrium. As is well known, the interaction with the pump pulse creates a “particle” in the excited electronic state described by $D_e(\omega_1)$ and a “hole” in the ground electronic state represented by $D_g(\omega_1)$. In the measured spectroscopic signal (eq 2.13), $D_e(\omega_1)$ leads to stimulated emission, excited-state absorption, and photoproduct absorption, and $D_g(\omega_1)$ gives rise to the ground-state bleach and the stimulated Raman contribution.

The window operator can be written as

$$W(\omega_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt_3 E_2^*(t + t_3) E_2(t) \times [e^{iH_s t} e^{iH_s t_3} \mu e^{-iH_s t_3} \mu e^{-iH_s t} - e^{iH_s t} \mu e^{iH_s t_3} \mu e^{-iH_s t_3} e^{-iH_s t}] + \text{h.c.} \quad (2.20)$$

which is equivalent to the expression given in ref 27, except that the rotating wave approximation was not employed here. Because of the interchange of the diabatic electronic states $|\psi_0\rangle$ and $|\psi_1\rangle$ along the torsional mode (cf. eq 2.3b), both components of the electric field, $e^{+i\omega_2 t}$ and $e^{-i\omega_2 t}$, need to be taken into account.

Adopting the system eigenstate representation and assuming Gaussian laser pulses as described in eq 2.11b, we can perform the time integrations in eqs 2.18 to 2.20 analytically. As is shown in Appendix B, one obtains for the doorway operators

$$D_e(\omega_1) = \sum_{a,b,d} |b\rangle \langle d| \sigma_{aa}^{\text{eq}} \mu_{ba} \mu_{ad} e^{-\alpha \tau_1^2 [(\omega_1 - \omega_{ba})^2 + (\omega_1 - \omega_{da})^2]} \quad (2.21)$$

$$D_g(\omega_1) = \frac{1}{2} \sum_{a,b,c} |c\rangle \langle a| \mu_{cb} \mu_{ba} e^{-\alpha \tau_1^2 [(\omega_1 - \omega_{ba})^2 + (\omega_1 - \omega_{bc})^2]} \times \{ \sigma_{aa}^{\text{eq}} + \sigma_{cc}^{\text{eq}} + (\sigma_{aa}^{\text{eq}} - \sigma_{cc}^{\text{eq}}) \times \text{erf}[i\sqrt{\alpha/2} \tau_1 (2\omega_1 - \omega_{ba} - \omega_{bc})] \} \quad (2.22)$$

where σ_{aa}^{eq} is the equilibrium density matrix element pertaining to the a th eigenstate and $\text{erf}(iy)$ is the error function. The notation is chosen such that eigenstates $|a\rangle$ and $|c\rangle$ are associated with

the diabatic electronic ground state and $|b\rangle$ and $|d\rangle$ are associated with the first excited diabatic electronic state. The Gaussian functions contain the resonance conditions of the electronic transition, which depend on the laser frequencies and pulse durations. It is seen that short laser pulses cause transitions to many final states, thus leading to a spectrally broad signal. An analogous calculation yields for the window operator

$$W(\omega_2) = \sum_{c,b,d} |b\rangle\langle d| \mu_{bc} \mu_{cd} \left\{ e^{-\alpha\tau_2^2[(\omega_2+\omega_{bc})^2+(\omega_2+\omega_{dc})^2]} - e^{-\alpha\tau_2^2[(\omega_2-\omega_{bc})^2+(\omega_2-\omega_{dc})^2]} \right\} \quad (2.23)$$

which contains two resonance conditions because the rotating wave approximation was not employed. By neglecting the system–bath coupling during the field-free propagation and restricting ourselves for simplicity to the stimulated-emission contribution, the combination of eqs 2.17, 2.21, and 2.23 yields³⁴

$$I(\omega_2, \Delta t) = 2\omega_2 \sum_{a,c} \sigma_{aa}^{\text{eq}} \left| \sum_b \mu_{ab} \mu_{bc} e^{-\alpha\tau_1^2(\omega_1 - \omega_{ba})^2} \times e^{-iE_b \Delta t} e^{-\alpha\tau_2^2(\omega_2 - \omega_{bc})^2} \right|^2 \quad (2.24)$$

which reflects the three steps of a pump–probe experiment—preparation, propagation, and probing—in a particularly simple way.

In a similar way, the dispersed signal (eq 2.14) can be written in terms of the doorway–window formalism (eq 2.17). Here the window operator $W(\omega_2)$ is replaced by

$$W(\omega, \omega_2) = \frac{1}{2\pi} E_2^*(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} dt_3 E_2(t) e^{i(\omega t + \omega_2 t_3)} \times [e^{iH_S t} e^{iH_{SB} t_3} \mu e^{-iH_{SB} t_3} \mu e^{-iH_S t} - e^{iH_S t} \mu e^{iH_{SB} t_3} \mu e^{-iH_{SB} t_3} e^{-iH_S t}] + \text{h.c.} \quad (2.25)$$

Adopting the system eigenstate representation and performing all time integrations, we obtain

$$W(\omega, \omega_2) = \frac{i}{2\pi} \sum_{c,b,d} |b\rangle\langle d| \mu_{bc} \mu_{cd} e^{-\alpha(\tau_2 \Delta\omega)^2} \times \left\{ e^{-\alpha\tau_2^2(\omega_{bd} - \Delta\omega)^2} \left(\frac{1}{\omega_2 + \omega_{bc} + i\epsilon} - \frac{1}{\omega_2 - \omega_{dc} + i\epsilon} \right) + e^{-\alpha\tau_2^2(\omega_{bd} + \Delta\omega)^2} \left(\frac{1}{\omega_2 - \omega_{bc} - i\epsilon} - \frac{1}{\omega_2 + \omega_{dc} - i\epsilon} \right) \right\} \quad (2.26)$$

where $\Delta\omega = \omega_2 - \omega$ and ϵ is a positive infinitesimal number.

Equations 2.21 to 2.23 and 2.26 constitute our final expressions for the calculation of pump–probe spectra. It should be noted that operators D_g , D_e , and W need to be calculated only once and that both the Redfield propagation and the spectral calculation scale as N^2 .

3. Numerical Results

3.1. Computational Details. In all calculations, we have assumed that the system density operator is initially given by

$$\sigma(0) = |\psi_0\rangle\langle\phi|\langle\phi|\psi_0\rangle \quad (3.1)$$

where $|\phi\rangle$ denotes the vibrational ground state of the system Hamiltonian (eq 2.2). Furthermore, we have assumed zero

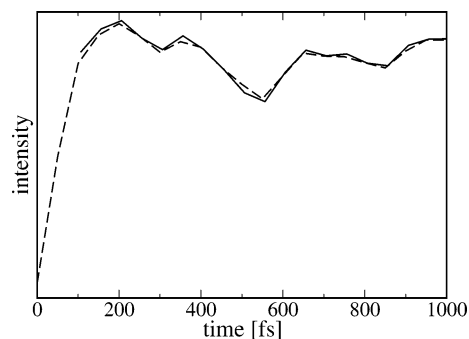


Figure 2. Comparison of the integral stimulated-emission signal at $\lambda_2 = 570$ nm as obtained by the doorway–window approximation (dashed line) and exact nonperturbative reference calculations (solid line). The latter results are shown only for times ≥ 100 fs (i.e., when the pump and probe pulses are well separated in time).

temperature of the bath. Several test calculations for a temperature $T = 300$ K showed that the results change only in details but not qualitatively. The system Hamiltonian of the isomerizing molecule has been expanded in 2 diabatic states $|\psi_0\rangle$ and $|\psi_1\rangle$, 150 free-rotor states for the isomerization coordinate, and 24 harmonic oscillator states for the vibronic coordinate. The third diabatic state $|\psi_2\rangle$ needs to be considered only for the calculation of the window operator representing the excited-state absorption. To achieve numerical convergence for the propagation, it was sufficient to take into account the lowest $N = 110$ and 800 eigenstates for the single- and two-mode models, respectively. For the calculation of the window operators, more (i.e., 250 and 3400, respectively) eigenstates needed to be included to account for all resonant electronic transitions.

To study the validity and accuracy of the doorway–window formulation, we have compared these results to exact nonperturbative simulations. As a representative example, Figure 2 shows the integral stimulated-emission signal at $\lambda_2 = 570$ nm obtained for the cis \rightarrow trans photoisomerization of the single-mode model. The laser pulse durations were chosen as $\tau_1 = 35$ fs and $\tau_2 = 50$ fs, and the system–bath coupling H_{SB}^T was considered. The perfect agreement of the two calculations suggest that the neglect of bath-induced dissipation during the pump and probe process is justified because the pulse durations are short on the time scale of the system–bath relaxation. The probe duration was increased up to 100 fs (data not shown), but no discrepancy between the signals was found. The computations of the data shown in Figure 2 took about 11 CPU days for the nonperturbative calculation and about 3 CPU seconds for the doorway–window calculation.

To be specific, throughout this paper the durations of the laser pulses will be chosen as $\tau_1 = 35$ fs and $\tau_2 = 20$ fs. Furthermore, we focus on the integral pump–probe signal (2.13). Although one usually finds that $I(\omega_2, \Delta t) \approx S(\omega = \omega_2, \Delta t)$, the two signals become different with increasing frequency difference $|\omega - \omega_2|$ because the dispersed spectrum is limited to the Fourier width of the probe pulse. To monitor the cooling process of hot photoproducts, which is reflected by the tails of the transient spectra, the integral pump–probe signal is therefore better suited.

3.2. Spectral Features of the Initial Coherent Photodynamics. As explained in the Introduction, transient transmission spectra typically reflect several spectral processes that often are hard to discriminate experimentally. In a theoretical description, however, this problem does not occur because the various spectral contributions are calculated separately. This is demonstrated in Figure 3, which displays all spectral contributions of the single-mode model with system–bath coupling H_{SB}^T

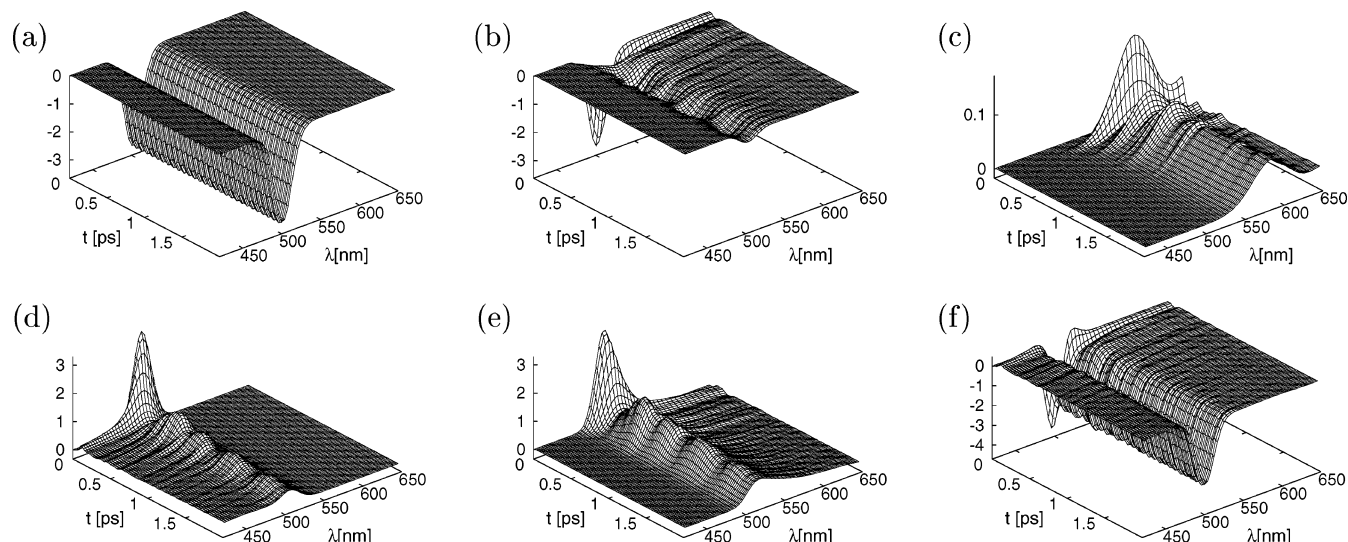


Figure 3. Contributions to the short-time transient absorption spectrum of the single-mode model. Shown are (a) the ground-state bleach, the stimulated emission and absorption arising from (b) the cis and (c) the trans configurations, the excited-state absorption obtained for (d) the standard model ($\tilde{V}_2 > 0$), and (e) an alternative model ($\tilde{V}_2 < 0$) as well as (f) the total transient absorption spectrum obtained as a sum of a–d. Note the different scales of the z axes, which account for the intensities of the various contributions.

shown for the first two picoseconds and wavelengths ranging from 420 to 650 nm.

The ground-state contribution to the signal is shown in Figure 3a. It reflects the bleach of the absorption band due to the reduced population in the ground state after excitation as well as stimulated Raman emission, which gives rise to a slightly coherent oscillation of the signal. Because the recovery of the ground state has hardly started within two picoseconds, the signal appears to be virtually stationary on this time scale.

Panels b and c show the stimulated emission ($S_1 \rightarrow S_0$) and absorption ($S_0 \rightarrow S_1$) occurring in the cis and the trans configurations, respectively. Following the excitation of the system by the pump pulse, the cis signal is dominated by stimulated emission that is centered at a wavelength of 500 nm. The cis signal also contains absorption in the red-shifted region ($\lambda > 550$ nm), reflecting the transient population of vibrationally excited states in the electronic ground state. In a time-resolved fluorescence experiment, the measured signal would solely consist of emission from the excited state. Such an experiment is therefore well suited to investigate the decay of the initially photoexcited chromophore. In the trans configuration, however, the excited electronic state is hardly populated because the excitation energy of the model is higher in the trans than in the cis configuration; see Figure 1. Therefore the trans signal contains only a hot absorption band whose maximum is red shifted to 570 nm. The absorption reaches far into the red ($\lambda > 650$ nm), thus indicating highly excited vibrational states. Similar to the cis signal, the trans absorption shows oscillatory features reflecting the coherent wave packet motion of the system at early times.

Figure 3d shows the excited-state absorption of the model. Assuming for the higher-lying electronic state a vertical excitation energy of $E_2 = 4.91$ eV, we find that the absorption band is centered at 510 nm. Furthermore, we assume a torsional potential with $\tilde{V}_2 = 2.0$ eV, which causes the coordinate-dependent $S_1 - S_2$ energy gap to increase when the wave packet moves out of the Franck–Condon region; see Figure 1. As a consequence, the excited-state absorption signal in Figure 3d exhibits tails toward the blue spectral region. Because the structure of higher-lying electronic states is often known only poorly, it is interesting to investigate the sensitivity of the measured spectrum to the properties of this state. To this end,

we consider an alternative model that gives the same absorption maximum for the $S_1 - S_2$ transition, but where $\tilde{V}_2 = -2.0$ eV. In this case, the $S_1 - S_2$ energy gap decreases when the wave packet leaves the Franck–Condon region. As a consequence, the excited-state absorption shown in Figure 3e exhibits tails toward the red. Apart from that, the excited-state absorption spectra obtained for the two quite different models are surprisingly similar.

Let us now consider the total transient absorption spectrum shown in Figure 3f, which typically is the only information accessible experimentally. We have assumed identical and constant dipole moments for all electronic transitions and for both configurations. Given as the sum of the signals in panels a–d, the total pump–probe spectrum during the first 2 ps is clearly dominated by the ground-state bleach at 500 nm. Only within the initial decay ($t \lesssim 200$ fs) are traces of the excited-state absorption and the stimulated emission readily observable.

A natural question that arises from the above discussion is to what extent the total transient absorption signal can be employed to extract information about the photoisomerization dynamics of the molecule. To answer that question, it is first helpful to introduce time-dependent observables that account for this process. A key quantity in the discussion of nonadiabatic cis–trans photoisomerization dynamics is the population probability²⁹

$$P_k^{\text{trans}}(t) = \text{Tr}\{\sigma(t) P_{\text{trans}} |\psi_k^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_k^{\text{ad}}|\} \quad (3.2)$$

where

$$P_{\text{trans}} = \Theta(|\varphi| - \pi/2) \quad -\pi/2 \leq \varphi < 3\pi/2 \quad (3.3)$$

denotes the projection operator onto the trans configuration and $|\psi_k^{\text{ad}}\rangle\langle\psi_k^{\text{ad}}|$ represents the projection operator onto the k th adiabatic state, which can be calculated from the diabatic states $|\psi_k\rangle$ through a unitary transformation.¹⁴ Similarly, we may define the population probability $P_k^{\text{cis}}(t)$ via the operator $P_{\text{cis}} = 1 - P_{\text{trans}}$. Figure 4a shows the nonadiabatic cis–trans photoisomerization dynamics of the single-mode model as monitored by the observables $P_1^{\text{cis}}(t)$ and $P_0^{\text{trans}}(t)$. Clearly, the population probability $P_1^{\text{cis}}(t)$ reflects the decay of the initially prepared state, whereas $P_0^{\text{trans}}(t)$ monitors the build up of the photoproduct.

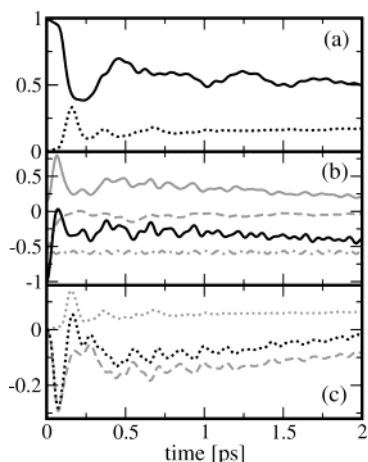


Figure 4. Nonadiabatic cis–trans photoisomerization dynamics of the single-mode model. (a) The population probability $P_1^{\text{cis}}(t)$ (solid line) reflects the decay of the initially prepared state, whereas $P_0^{\text{trans}}(t)$ (dotted line) monitors the build up of the photoproduct. The isomerization dynamics is reflected in the transient absorption of the system obtained at wavelengths of (b) 480 and (c) 570 nm. At 480 nm, the total spectrum (black solid line) is dominated by the excited-state absorption (grey solid line), and the ground-state bleach (grey dotted-dashed line) and the stimulated emission and absorption (grey dashed line) play a minor role. At 570 nm, the total spectrum (black dotted line) mainly reflects the stimulated emission and absorption of the cis configuration (grey dashed line), which cancels the trans absorption (grey dotted line).

uct. The oscillatory structure of the observables results from quasiperiodic wave packet motion along the reaction potential curve.³⁵

From the discussion above, it may be expected that the dynamics of the cis reactant is best monitored at a wavelength of 500 nm (corresponding to the cis $S_0 - S_1$ energy gap) and the dynamics of the trans product is best monitored at a wavelength of 570 nm (corresponding to the trans $S_0 - S_1$ energy gap). Whereas the latter is true, it proves advantageous to choose a wavelength of 480 nm to monitor the cis dynamics. As shown in Figure 4b, this is because at 480 nm the total signal is dominated by excited-state absorption whereas at 500 nm (data not shown) stimulated emission and excited-state absorption cancel each other almost completely. Although similar in its general features, the time evolution of the excited-state absorption directly reflects the delocalized motion of the wave packet around $\varphi = 0$ and therefore shows more oscillatory structure than $P_1^{\text{cis}}(t)$.³⁵ At 570 nm, on the other hand, the total signal shown in Figure 4(c) is seen to be dominated by transient absorption in the cis configuration. Although the trans signal compares well with $P_0^{\text{trans}}(t)$, the total signal at 570 nm hardly reflects the dynamics of the photoproduct as expected.

The above discussion appears to draw a somewhat pessimistic picture of the usefulness of transient pump–probe spectroscopy to interpret nonadiabatic cis–trans photoisomerization dynamics. However, it should be stressed that the example given above, on purpose, represents a worst-case scenario in several aspects for the following reasons. First, we have assumed a large spectral overlap of the various contributing spectroscopic processes. Although the energy gaps of the cis and trans configurations are indeed usually quite similar, the absorption region of higher-lying electronic states may be energetically well separated from the other absorption bands of the molecule. Moreover, because of the restriction of our model to one system mode, there is hardly a Stokes shift of the stimulated emission, which again would facilitate the interpretation. Second, we have assumed

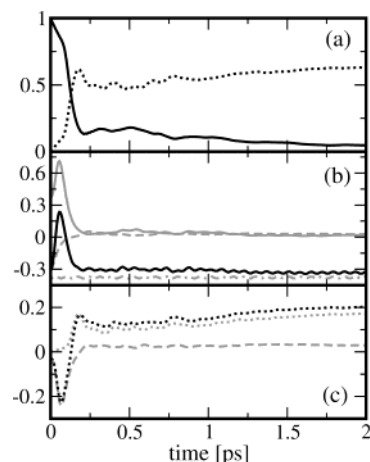


Figure 5. Same as in Figure 4, but for the two-mode model.

identical and constant dipole moments for all electronic transitions and for both configurations. Obviously, the interpretation becomes much easier if a single contribution dominates the spectrum. Whereas in a model calculation it is clearly an easy matter to choose parameters in such a way, it is important to note that there are also real systems that allow for a direct interpretation of the transient absorption signals. As an example, we mention the cis–trans photoisomerization of retinal in rhodopsin, which exhibits well-separated cis and trans spectral bands.⁶

Nevertheless, the data shown in Figure 4 suggest that even the single-contribution signals (e.g., the stimulated emission) only approximately match the corresponding population probability (e.g., $P_1^{\text{cis}}(t)$). In particular, the spectral transients are additionally seen to contain oscillatory features. A closer analysis reveals that this finding is a consequence of long-lived excited-state coherences due to the 1D avoided crossing assumed in the model. The majority of real ultrafast photoisomerization reactions in polyatomic molecules, however, is assumed to occur through a multidimensional conical intersection.³ Compared to avoided-crossing systems, conical intersection cause a significantly more efficient isomerization reaction and also suppress the coherent wave packet motion in the excited electronic state.³⁶ To demonstrate this effect, we have repeated the same analysis of the spectral lines at 480 and 570 nm for a two-mode model including a conical intersection. It should be emphasized that the energetics of the model is almost unchanged compared to that of the single-mode model (i.e., the spectral overlap of the various processes persists).

Figure 5 compares the population probabilities $P_1^{\text{cis}}(t)$ and $P_0^{\text{trans}}(t)$ and the various spectral signals at 480 and 570 nm as obtained for the two-mode model. The population probabilities shown in panel a directly reflect the much faster photoisomerization dynamics due to the conical intersection. The photoreaction is essentially finished within 200 fs. Interestingly, the total pump–probe signals at 480 and 570 nm are seen to follow the time evolution of the population probabilities quite nicely. The total signal at 480 nm is again dominated by the excited-state absorption, which for the two-mode model compares well with $P_1^{\text{cis}}(t)$. From the initial decay of this signal, one may therefore directly draw conclusions on the reaction speed of the photoisomerization. Unlike the single-mode model, the total signal of the two-mode model at 570 nm is hardly affected by the stimulated emission from the cis configuration. The total signal at 570 nm is therefore clearly dominated by the trans absorption signal, which reflects the build up of photoproduct.

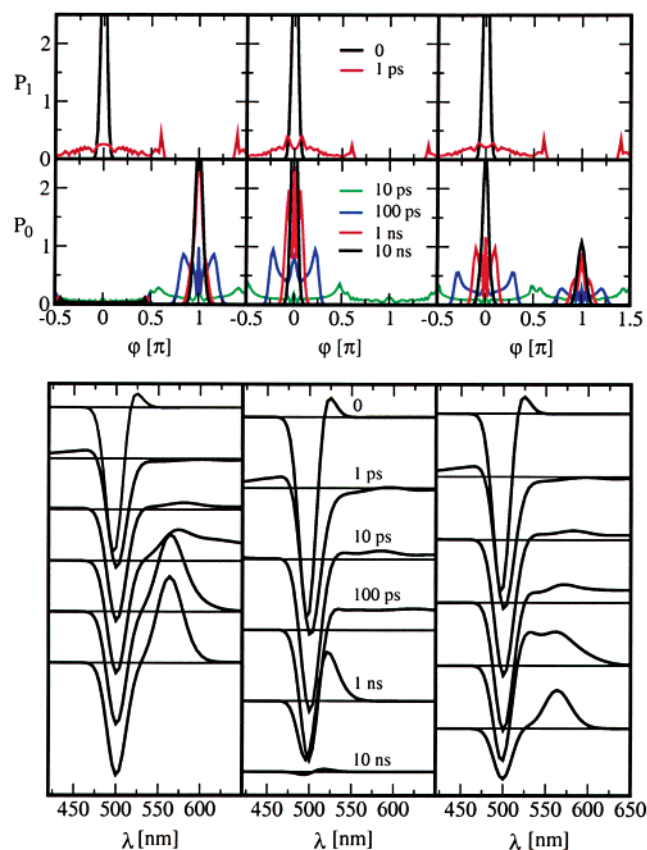


Figure 6. (Upper) Time-dependent probability density along the reaction coordinate in the excited (P_1) and ground (P_0) electronic states as obtained for the single-mode model. Three system–bath couplings are shown, which promote (left) the cis \rightarrow trans reaction, (middle) the cis \rightarrow cis back reaction, and (right) a mixture of the two reactions. (Lower) Corresponding transient absorption spectra.

3.3. Spectral Features of the Vibrational Cooling. During the first few picoseconds, the photoisomerization dynamics depends largely on the strong interactions contained in the system Hamiltonian but is little affected by the comparatively weak coupling to the bath. For example, we have seen a significant difference between the dynamics of the single-mode and two-mode models, but this dynamics change would be minor if a different system–bath coupling is assumed. (See below.) At longer times, the situation is reversed. The system is found in highly excited vibrational states of the adiabatic electronic ground state, and the main dynamical process that occurs is the vibrational cooling of the hot photoproducts due to the bath. In this case, the dynamics depends largely on the kind of the system–bath coupling that causes the cooling but is little affected by the details of the system. Therefore, in the following text, we again adopt the computationally less demanding single-mode model and study the long-time evolution of the system as a function of the system–bath coupling H_{SB} . As introduced in eq 2.5, we employ three types of coupling: H_{SB}^T promotes the cis \rightarrow trans reaction, H_{SB}^C enforces the back reaction, and the symmetric coupling H_{SB}^S results in a mixture of cis and trans molecules and will be denoted as cis \rightarrow cis/trans.

Before discussing the spectroscopic signals, it is instructive to investigate the vibrational relaxation dynamics obtained for the three bath types. This can be done by considering the time-dependent probability density along the reaction coordinate

$$P_k(\varphi, t) = \text{Tr}\{\sigma(t)|\psi_k^{\text{ad}}\rangle\langle\varphi|\langle\psi_k^{\text{ad}}|\} \quad (3.4)$$

which is shown in the upper part of Figure 6. It should be noted that we plot only the density that has been excited by the pump pulse to the S_1 state because the density that remains in the electronic ground state is almost stationary and does not reflect the reaction dynamics.

After the excitation of the system by the pump pulse at time $t = 0$, the density is localized as a Gaussian wave packet around $\varphi = 0$ on the upper adiabatic state. After 1 ps, about half of the density is still in the S_1 state yet completely delocalized between $-0.7 \lesssim \varphi \lesssim 0.7\pi$. A comparison of the probability densities pertaining to the various system–bath couplings shows that in this initial phase the dynamics indeed is hardly influenced by the bath. At times ≥ 10 ps, however, the system has almost completely decayed to the electronic ground state and starts to localize because of its interaction with the bath. As anticipated, the system–bath coupling H_{SB}^T affects the localization of the system in the trans configuration. The density is seen to move from the high-energy regions at the sides of the trans potential well (at $t = 10$ ps) to the middle of the well (at $t = 100$ ps) until the system is virtually in its vibrational ground state (at $t = 1000$ ps). Similarly, for the system–bath coupling H_{SB}^C , the system localizes in the cis configuration. Because the ground-state energy of the cis configuration is lower than the corresponding trans energy, the system is found to localize almost completely in the cis configuration for H_{SB}^C but only 80% in the trans configuration for H_{SB}^T . As may be expected, in the case of the system–bath symmetric coupling H_{SB}^S , the system localizes in both configurations, 60% in cis and 40% in trans.

The lower part of Figure 6 shows the transient absorption spectra as obtained for the three system–bath couplings. At time $t = 0$, the ground-state bleach and stimulated emission give rise to a prominent negative band centered at 500 nm. Furthermore, a small positive band at 520 nm is observed, which is due to excited-state absorption. At time $t = 1$ ps, the 500-nm band has become smaller because of the diminished stimulated emission (Figure 4). The red shift of the stimulated emission is indicated by a weak negative feature between 510 and 560 nm, which directly reflects the delocalization of the density on the excited electronic state. The excited-state absorption now shows up as a broad, blue-shifted band at $\lambda \lesssim 475$ nm. As expected, the transient absorption spectra obtained for the three system–bath couplings are quite similar up to this time.

At time $t = 10$ ps, the stimulated emission and the excited-state absorption have already decayed to zero, but the ground-state bleach is still virtually unaffected. Furthermore, a new absorption band emerges for $\lambda \gtrsim 520$ nm with a peak around 580 nm. This broad absorption band accounts for the vibrational cooling of the hot photoproduct. It is interesting that the overall appearance of the transient absorption spectra still does not reflect the configuration of the photoproduct, although at this time the system is already localized in the cis or trans configuration. The situation becomes clearer at time $t = 100$ ps, when a peak at 575 nm arises, reflecting the hot trans photoproduct in the case of the couplings H_{SB}^T and H_{SB}^S . In the case of cis localization due to H_{SB}^C , however, there is no maximum of the photoproduct absorption band because the ground-state bleach and the absorption of the hot cis molecules overlap to a large extent.

At even later times of the reaction, shown here for 1 and 10 ns, the cooling process affects a narrowing and a blue shift of the photoproduct absorption bands, which make the differences between the various system–bath couplings more pronounced. For the cis \rightarrow trans reaction, for example, a blue shift from 580 nm at $t = 10$ ps to 570 nm at $t = 10$ ns is visible. Because the

quantum yield of the reaction is ~ 0.8 , the remaining 20% cis population causes a remaining ground-state bleach at 500 nm. In the case of the cis \rightarrow cis reaction, virtually all molecules react back to the cis configuration. The cooling process of the hot cis photoproduct is reflected in a decrease of the ground-state bleach on its red edge until it completely vanishes at $t = 10$ ns. For the cis \rightarrow cis-trans reaction, both effects are visible, the narrowing and blue-shifting absorption band of the trans product as well as the partial filling of the ground-state bleach due to the cis product.

4. Conclusions

We have outlined a theoretical formulation that allows us to calculate transient absorption spectra of photoreactive systems in the condensed phase. The formulation comprises a multidimensional model of nonadiabatic photoisomerization, a Redfield treatment of dissipation within the secular approximation, and a doorway-window formulation to calculate transient pump-probe spectra. Employing the eigenstate representation and assuming Gaussian laser pulses, explicit expressions for the doorway and window operators have been derived. The comparison to (numerically) exact nonperturbative reference calculations showed that the assumptions involved are well satisfied for the typical cases under consideration. As emphasized, the formalism scales with N^2 and therefore opens the way to treat multidimensional molecular models.

We have presented detailed computational studies of the dynamics and transient absorption of a number of cis-trans photoisomerization models. The simulations have shown that whereas the individual spectral contributions directly monitor the nonadiabatic photoisomerization process the interpretation of the total transient spectrum often will be complicated by overlapping spectral bands that effect a cancellation of the various spectral contributions. For the initial time evolution, it was found that only the two-mode model involving a conical intersection yields short-time spectral features as expected for a condensed-phase system. At later times, the dynamics is little affected by the details of the system but depends largely on the coupling of the chromophore to the environment. This interaction affects a vibrational cooling of the hot photoproducts that is typically reflected in broad absorption features that, however, only after a while reveal the nature of the photoproduct. In summary, the computational studies demonstrate the need for an appropriate theoretical modeling of femtosecond experiments in order to achieve a microscopic interpretation of transient absorption spectra of ultrafast photoreactions.

Appendix A. Discrimination of Spectral Contributions

In the nonperturbative calculation of the electronic polarization, special care has to be taken to separate the various spectral contributions occurring in the computed pump-probe signals. This is particularly true in the case of a nonadiabatically coupled system, where one needs to distinguish whether an electronic transition is caused by vibronic interactions or via the coupling to the radiation field. In ref 16, a symmetry property of the molecular system was invoked to perform this separation. In the general case, the following decomposition scheme may be employed.³⁷

The principle is most easily explained in the wave function formalism. The basic idea is to decompose the total wave vector of the system into two terms:

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi_g(t)\rangle + |\Psi_e(t)\rangle \quad (\text{A.1})$$

The partition is such that the wave vectors evolve from the interaction Hamiltonian $H_{\text{int}}(t)$ according to

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_g(t)\rangle = H_{\text{int}}(t)|\Psi_e(t)\rangle \quad (\text{A.2a})$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_e(t)\rangle = H_{\text{int}}(t)|\Psi_g(t)\rangle \quad (\text{A.2b})$$

and from the system Hamiltonian H_S according to

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_k(t)\rangle = H_S|\Psi_k(t)\rangle \quad (\text{A.2c})$$

where $k = g, e$. That is, the external field causes transitions between $|\Psi_g(t)\rangle$ and $|\Psi_e(t)\rangle$, and the vibronic coupling causes transitions within $|\Psi_g(t)\rangle$ and $|\Psi_e(t)\rangle$, respectively. The decomposition of the wave function in eq A.1 thus allows us to discriminate between field-induced and vibronic-coupling-induced transitions.

Let us now assume that the system is initially in its vibronic ground state $|\Psi_0\rangle$ and that at this time only the $|\Psi_g\rangle$ state is prepared:

$$|\Psi(-\infty)\rangle = |\Psi_0\rangle = |\Psi_g(-\infty)\rangle \quad (\text{A.3})$$

Following the preparation of the system by the pump laser into the state $|\Psi(t)\rangle$, the partition scheme (eq A.1) then allows us to separate spectral processes originating from the electronic ground state and the excited electronic state. The $|\Psi_e(t)\rangle$ component of $|\Psi(t)\rangle$ accounts for the fraction of molecules that have been prepared by the pump pulse in the excited electronic state. Upon the interaction with the probe pulse, this fraction will give rise to stimulated emission and excited-state absorption. Similarly, the $|\Psi_g(t)\rangle$ term accounts for the fraction of the molecules that are either left in the electronic ground state (yielding the bleach signal) or have been prepared by the pump pulse in the electronic ground state (yielding the stimulated Raman signal).

In the density-matrix formulation, the ideas outlined above lead to the ansatz

$$\sigma(t) = \sigma_g(t) + \sigma_e(t) + \sigma_{ge}(t) \quad (\text{A.4})$$

where $\sigma_k = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$ ($k = g, e$) and $\sigma_{ge} = |\Psi_g\rangle\langle\Psi_e| + |\Psi_e\rangle\langle\Psi_g|$. Assuming that initially $\sigma_g(-\infty) = \sigma^{\text{eq}}$, the equations of motions read as

$$\frac{\partial}{\partial t}\sigma_k(t) = -i[H_{\text{int}}(t), \sigma_{ge}(t)] \quad (k = g, e) \quad (\text{A.5a})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\sigma_{ge}(t) = -i[H_{\text{int}}(t), \sigma_k(t)] \quad (k = g, e) \quad (\text{A.5b})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\sigma_i(t) = -i[H_M, \sigma_i(t)] \quad (i = g, e, ge) \quad (\text{A.5c})$$

which again facilitates the discrimination of field-induced and vibronic-coupling-induced transitions. By direct analogy to the wave function formulation explained above, after the pump pulse density operator $\sigma_g(t)$ accounts for the ground-state contributions, and density operator $\sigma_e(t)$ accounts for the excited-state contributions to the spectrum. Finally, it is interesting that in the limit of a weak laser field and negligible damping during the pulses the density matrices σ_g and σ_e are equivalent to the doorway operators $D_g(\omega_1)$ and $D_e(\omega_1)$.

Appendix B. Derivation of Equations 2.21–2.23

To derive the expression (eq 2.21) for the excited-state doorway operator $D_e(\omega_1)$, we insert system eigenstates in eq

2.18, yielding

$$D_e = \sum_{a,b,d} |b\rangle\langle d| \sigma_{aa}^{\text{eq}} \mu_{ba} \mu_{ad} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_0^{\infty} dt_1 e^{i\omega_{bd}t'} \\ \times [E_1^*(t') E_1(t-t_1) e^{-i\omega_{bd}t_1} + E_1(t') E_1^*(t'-t_1) e^{-i\omega_{da}t_1}] \quad (\text{B.1})$$

By employing Gaussian laser fields (eq 2.11b) and performing the integration over t' , we obtain

$$D_e = (8\pi\alpha\tau_1^2)^{-1/2} \sum_{a,b,d} |b\rangle\langle d| \sigma_{aa}^{\text{eq}} \mu_{ba} \mu_{ad} e^{-\alpha\tau_1^2\omega_{bd}^2/2} \\ \times \int_0^{\infty} dt_1 e^{-\hat{r}_1/(8\alpha\tau_1^2)} [e^{i(\omega_1 - \omega_{ba} + \omega_{bd}/2)t_1} + e^{i(\omega_1 - \omega_{da} - \omega_{bd}/2)t_1}] \quad (\text{B.2})$$

By using the equality $\omega_1 - \omega_{ba} + \omega_{bd}/2 = \omega_1 - \omega_{da} - \omega_{bd}/2$, we can solve the integral over t_1 , which gives

$$D_e = \sum_{a,b,d} |b\rangle\langle d| \sigma_{aa}^{\text{eq}} \mu_{ba} \mu_{ad} e^{-\alpha\tau_1^2\omega_{bd}^2/2} e^{-2\alpha\tau_1^2(\omega_1 - \omega_{ba} - \omega_{bd}/2)^2} \quad (\text{B.3})$$

This expression is readily converted to the final result (eq 2.21) when the exponents are reorganized to give the resonance conditions $(\omega_1 - \omega_{ba})$ and $(\omega_1 - \omega_{da})$.

The window operator (eq 2.23) can be derived from eq 2.20 by complete analogy to the derivation above. The derivation of the ground-state doorway operator (eq 2.22), however, leads to a somewhat more complicated expression. Here, the expansion of eq 2.19 in the system eigenstate basis and integration over t' gives

$$D_g = (8\pi\alpha\tau_1^2)^{-1/2} \sum_{a,b,c} |c\rangle\langle a| \mu_{cb} \mu_{ba} e^{-\alpha\tau_1^2\omega_{cd}^2/2} \int_0^{\infty} dt_1 e^{-\hat{r}_1/(8\alpha\tau_1^2)} \\ \times [\sigma_{aa}^{\text{eq}} e^{i(\omega_1 - \omega_{ba} + \omega_{cd}/2)t_1} + \sigma_{aa}^{\text{eq}} e^{-i(\omega_1 - \omega_{bc} - \omega_{cd}/2)t_1}] \quad (\text{B.4})$$

The analogy to eq B.2 is obvious, but the exponential terms in eq B.4 are weighted differently, which produces the following more elaborate expressions. Using the equality $\omega_1 - \omega_{ba} + \omega_{cd}/2 = \omega_1 - \omega_{bc} - \omega_{cd}/2$, integrating over t_1 with

$$\int_0^{\infty} dt_1 e^{-\hat{r}_1/(8\alpha\tau_1^2) \pm i(\omega_1 - \omega_{ba} + \omega_{cd}/2)t_1} = \\ \frac{1}{2} \sqrt{8\pi\alpha\tau_1^2} e^{-2\alpha\tau_1^2(\omega_1 - \omega_{ba} + \omega_{cd}/2)^2} \{1 - \text{erf}[\mp i\sqrt{2\alpha}\tau_1(\omega_1 - \\ \omega_{ba} + \omega_{cd}/2)]\} \quad (\text{B.5})$$

and applying the symmetry relation $\text{erf}(iy) = -\text{erf}(-iy)$, we obtain

$$D_g = \frac{1}{2} \sum_{a,b,c} |c\rangle\langle a| \mu_{cb} \mu_{ba} e^{-\alpha\tau_1^2\omega_{cd}^2/2} e^{-2\alpha\tau_1^2(\omega_1 - \omega_{ba} + \omega_{cd}/2)^2} \\ \times \{\sigma_{aa}^{\text{eq}} + \sigma_{cc}^{\text{eq}} + \text{erf}[i\sqrt{2\alpha}\tau_1(\omega_1 - \omega_{ba} + \omega_{cd}/2)] [\sigma_{aa}^{\text{eq}} - \sigma_{cc}^{\text{eq}}]\} \quad (\text{B.6})$$

By reorganizing the exponents and using the equality

$$\omega_1 - \omega_{ba} + \frac{\omega_{ca}}{2} = \omega_1 - \frac{1}{2}(\omega_{ba} + \omega_{bc})$$

the final expression (eq 2.22) follows.

Acknowledgment. We thank Susanne Hahn, Michael Thoss, and Josef Wachtveitl for numerous inspiring and helpful discussions. This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie.

References and Notes

- Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5660.
- Michl, J.; Bonačić-Koutecký, V. *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*; Wiley: New York, 1990.
- Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*; Domcke, W., Yarkony, D. R., Köppel, H., Eds.; World Scientific: Singapore, 2004.
- Radloff, W.; Stert, V.; Freudenberg, T.; Hertel, I. V.; Jouvett, C.; Dedonder-Lardeux, C.; Solgadi, D. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 20.
- Nägele, T.; Hoche, R.; Zinth, W.; Wachtveitl, J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 489.
- Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Wang, Q.; Mathies, R. A.; Shank, C. V. *Science* **1991**, *254*, 412.
- Du, M.; Fleming, G. R. *Biophys. Chem.* **1993**, *48*, 101.
- Kochendoerfer, G. G.; Mathies, R. A. *Isr. J. Chem.* **1995**, *35*, 211.
- Herbst, J.; Heyne, K.; Diller, R. *Science* **2002**, *297*, 822.
- Logunov, S. L.; Volkov, V. V.; Braun, M.; El-Sayed, M. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, *98*, 8475.
- Kennis, J. T. M.; Larsen, D. S.; Ohta, K.; Facciotti, M. T.; Glaeser, R. M.; Fleming, G. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6067.
- Ye, T.; Friedman, N.; Gat, Y.; Atkinson, G. H.; Sheves, M.; Ottolenghi, M.; Ruhman, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5122.
- Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 321.
- Domcke, W.; Stock, G. *Adv. Chem. Phys.* **1997**, *100*, 1.
- Mukamel, S. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; University Press: Oxford, U.K., 1995.
- Bludner, L.; Stock, G.; Domcke, W. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3998.
- Blum, K. *Density Matrix Theory and Applications*; Plenum: New York, 1981.
- May, V.; Kühn, O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*; Wiley-VCH: Berlin, 2000.
- Fried, L. E.; Mukamel, S. *Adv. Chem. Phys.* **1993**, *84*, 435.
- Wolfseder, B.; Seidner, L.; Stock, G.; Domcke, W.; Seel, M.; Engleitner, S.; Zinth, W. *Chem. Phys.* **1998**, *233*, 323.
- Yang, M.; Ohta, K.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10243.
- Ohta, K.; Yang, M.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7609.
- Renger, T.; May, V.; Kühn, O. *Phys. Rep.* **2001**, *343*, 137.
- Pisliakov, A. V.; Gelin, M. F.; Domcke, W. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2657.
- In cases where the secular approximation breaks down, one may consider a computational scheme that accounts for the most important nonsecular terms (Balzer, B.; Stock, G. To be submitted for publication), thus retaining the N^2 behavior.
- Braun, M.; Meier, C.; Engel, V. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7907.
- Yan, Y. J.; Mukamel, S. *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 6485.
- Hahn, S.; Stock, G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1146.
- Seidner, L.; Domcke, W. *Chem. Phys.* **1994**, *186*, 27.
- Hahn, S.; Stock, G. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1085.
- Note that the damping constants η_φ given in refs 30 and 36 by mistake are too large by a factor of 2.
- Walsh, A. M.; Coalson, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 293.
- Egorova, D.; Kühl, A.; Domcke, W. *Chem. Phys.* **2001**, *268*, 105.
- Stock, G.; Schneider, R.; Domcke, W. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 7184.
- Balzer, B.; Diltthey, S.; Hahn, S.; Thoss, M.; Stock, G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4204.
- Balzer, B.; Hahn, S.; Stock, G. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 351.
- Hahn, S. Ph.D. Thesis, Freiburg University, 2000.

Danke

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Stock möchte ich für die hervorragende Betreuung und sein stetes Interesse an meiner Arbeit herzlich danken. Seine ständige Gesprächsbereitschaft und freundliche, offene Art sorgten für eine angenehme und motivierende Arbeitsatmosphäre.

Dr. Andreas Dreuw danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt meinen früheren Mitarbeitern Dr. Susanne Hahn und Dr. Stefan Dilthey für die sehr gute Zusammenarbeit und dafür, daß sie gerade zu Beginn dieser Arbeit stets offen für meine Fragen waren.

Der Anlaufpunkt bei Computerproblemen und mathematischen Fragen jeglicher Art war unser hervorragender Systemadministrator Dr. Rainer Hegger. Ihm gilt ein großes Dankeschön.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Rainer Hegger und Martin Lenz für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. Dr. Gerhard Stock, Prof. Dr. Josef Wachtveitl und Dr. Andreas Dreuw danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die entspannenden Tee- und Kaffeerunden, wo ich bei stets guter Stimmung viel über Physik gelernt habe.

Meinen beiden Familien – der eigenen und meiner Schwiegerfamilie – danke ich, daß sie mir durch die Betreuung des kleinen Nathan den nötigen Freiraum zur Vollendung dieses Werks verschafften.

Unendlich viel Dank gebührt meinem Ehemann Paul, der mir nicht nur zu Hause sämtliche Computerprobleme abnahm, diese Arbeit korrekturles und wertvolle Tips gab, der mir vor allem sehr geduldig zuhörte bei allen Problemen, die mir auf dem Wege dieser Arbeit begegneten, und mir Mut machte, wenn es mal nicht ganz so gut lief.

LEBENS LAUF

Birgit Strodel, geb. Balzer
geboren am 16.12.1973 in Osterburg
verheiratet, ein Kind

| | |
|-------------|---------------------------|
| 1980 – 1990 | Polytechnische Oberschule |
| 1990 – 1992 | Gymnasium in Halle/Saale |
| Abschluß | Allgemeine Hochschulreife |

| | |
|-------------------|--|
| 09/1992 – 06/1995 | Ausbildung zur Chemielaborantin bei der Bayer AG Leverkusen |
| Abschluß | Chemielaborantin |

| | |
|------------------|--|
| 10/1995 – 7/1998 | Studium der Chemie (Diplomstudiengang) an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Vordiplom: 10/1997) |
|------------------|--|

| | |
|-----------------|--|
| 8/1998 – 8/1999 | DAAD-Stipendium zum Studium der Chemie an der Universität von North Carolina – Chapel Hill, inklusive einer 9 monatigen Forschungsarbeit bei Prof. T. J. Meyer: <i>Photophysikalische Untersuchungen an Ruthenium- Komplexen in SiO₂-Gelen</i> |
|-----------------|--|

| | |
|-----------------|---|
| 8/1998 – 9/2000 | Stipendiatin der Studienstiftung des deutschen Volkes |
|-----------------|---|

| | |
|------------------|--|
| 9/1999 – 12/2000 | Abschluß des Chemiestudiums an der Universität Düsseldorf, Diplomarbeit in der Theoretischen Chemie bei Prof. G. Jansen: <i>Sphäroidale Multipolentwicklung zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen</i> |
| Abschluß | Diplom-Chemikerin |

| | |
|-------------|--|
| seit 4/2001 | Promotion bei Prof. G. Stock am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Goethe-Universität Frankfurt a.M., Thema: <i>Quantenmechanische Modellierung der Dynamik und Femtosekunden-Spektroskopie von Photoisomerisierungen in kondensierter Phase</i> |
|-------------|--|