

Quantenchemische Behandlung von elektronischem Energietransfer

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

von

Claudia Roos, geb. Hafner
geboren in Mainz

Mainz, 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juni 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2008 bis März 2014 am Institut für Physikalische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz angefertigt.

D77

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Elektronischer Energietransfer in bichromophoren Systemen	5
2.1.1	Darstellung der Transferrate über eine Zustandsdichte	6
2.1.2	Elektronische Kopplung	8
2.1.3	Förstertheorie	10
2.2	Das vibronische Kopplungsmodell	12
2.2.1	Vibronisches Spektrum eines Einzelmoleküls	12
2.2.2	Vibronische Kopplung in Dimeren	14
2.2.3	Berechnung vibronischer Spektren	17
2.2.4	Grenzfälle des Kopplungsverhaltens	19
2.3	Das System-Bad-Modell	21
2.3.1	Die spektrale Dichte	22
2.3.2	Die Zustandsdichte für Brownsche Oszillatoren	25
3	Temperaturabhängigkeit von Schwingungsübergängen	28
3.1	Theoretische Grundlagen	29
3.1.1	Die Zustandsdichte für Schwingungsübergänge	29
3.1.2	Lineare Elektron-Phonon-Kopplung	31
3.1.3	Die Zustandsdichte für lineare Elektron-Phonon-Kopplung	35
3.1.4	Modelle zur Beschreibung linearer Elektron-Phonon-Kopplung	38
3.2	Vibronische Spektren verschiedener Modelle und Spektraldichten	41
3.2.1	Reine Elektron-Phonon-Kopplung	42
3.2.2	Schwingung-Phonon-Kopplung	51
4	Die homologe Reihe phenylverbrückter PDI-Dimere	64
4.1	Oligo(p-Phenylen)-verbrückte PDI-Bichromophore	64

4.2	Ergebnisse der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefer Temperatur	66
4.3	Rechnerische Umsetzung	69
4.4	Quantenchemische Charakterisierung der Systeme	70
4.4.1	Das PDI-Monomer	71
4.4.2	Die elektronische Kopplung in PDI-(Ph) _n -PDI-Bichromophoren . .	71
4.5	Einfluss der Försternäherung auf die elektronische Kopplung	75
4.5.1	Spektraler Überlapp und Dauer des elektronischen Energietransfers	77
5	Elektronische Kopplung in Bichromophoren: Brückenpolarisierbarkeit und Kopplung über Bindungen	83
5.1	Rechnerische Umsetzung	84
5.2	Untersuchte Bichromophore	85
5.3	Der Brückeneffekt in isolierten Molekülen	88
5.4	Elektronische Kopplung in einem Medium	94
6	Zusammenfassung	98
A	Anhang zu Kapitel 3	101
A.1	Kumulantenentwicklung der Zeitkorrelationsfunktion	101
A.2	Redfieldtheorie für Einteilchenübergangsoperatoren	103
A.3	Relevante Ausdrücke zur linearen Elektron-Phonon-Kopplung	106
A.4	Kopplung an eine einzelne Badmode	108
A.5	Exemplarische Spektraldichten	110
A.5.1	Ohmsche Spektraldichten	110
A.5.2	Kubische Spektraldichte	115
B	Methoden zur Berechnung der elektronischen Wellenfunktion von Grundzustand und angeregten Zuständen	117
B.1	Grundzustandsmethoden	117
B.1.1	Dichtefunktionaltheorie	117
B.1.2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung	118
B.2	Methoden zur Behandlung elektronisch angeregter Zustände	119
B.2.1	Lineare Antworttheorie	119
B.2.2	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	120
B.2.3	Die ADC(2)-Methode	120
B.2.4	Die Configuration-Interaction Singles-Methode	121

C	Anhang zu Kapitel 4	122
C.1	Verhältnis von Kopplungsstärke und statischer Unordnung	122
C.2	Tabellen	124
C.3	Simulation des Absorptionsspektrums von D3	126
D	Anhang zu Kapitel 5	129

1 Einleitung

In vielen physikalischen und chemischen Abläufen treten organische Verbindungen in angeregten Zuständen auf und unterliegen Energietransferprozessen. Große Bedeutung in Natur und Technik besitzt insbesondere der elektronische Energietransfer. Sein Ablauf wird durch den räumlichen Abstand und die relative Orientierung von Donor- und Akzeptormolekül zueinander bestimmt. Zusätzlich wird er aber auch von der Temperatur, der Art des umgebenden Mediums und, falls vorhanden, einer molekularen Verknüpfung beider Systeme beeinflusst. Ein oft zitiertes Beispiel, bei dem Energietransfer eine Rolle spielt, ist die Photosynthese. Dabei absorbieren Lichtsammelkomplexe Anregungsenergie und transportieren diese zu einem Reaktionszentrum, an dem die weitere chemische Umsetzung erfolgt [1]. Energietransfer ist auch in technischen Anwendungen, insbesondere bei organischen Halbleitermaterialien, von Bedeutung. Diese treten beispielsweise in OLEDs (*organic light emitting diodes*) [2, 3], Solarzellen [4–9] oder Feldeffekttransistoren [9, 10] in Erscheinung. Zur experimentellen Untersuchung von Energietransfer in Lichtsammelkomplexen hat sich, neben zeitaufgelösten Spektroskopiemethoden, die Einzelmolekülspektroskopie etabliert [11, 12]. Sie ermöglicht etwa den Zugang zu vibronischen Spektren und der Lebensdauer angeregter Zustände eines einzelnen Systems und kann, je nach Fragestellung, bei Raumtemperatur oder tiefen Temperaturen zum Einsatz kommen. Schwingungsspektren und molekulare Eigenschaften sind mittlerweile in der Praxis nicht nur experimentell, sondern auch durch quantenchemische Berechnung zugänglich. Kombinierte Studien erlauben die konkrete Zuordnung von Schwingungsübergängen in gemessenen Spektren. Selbst bei einer Vielzahl vibronischer Zustände ist die explizite Bestimmung der zugehörigen Franck-Condon-Faktoren unter Berücksichtigung des Duschinskyeffekts möglich [13–16]. Durch Anwendung von Kontinuumsmodellen gelingt es, umgebungsinduzierte Effekte zu simulieren [17, 18] und die Wechselwirkung von untersuchtem System und den Matrixphononen einzubeziehen [19].

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Phänomen des elektronischen Energietransfers anhand quantenchemischer Berechnungsmethoden untersucht werden. Gegenstand sind insbeson-

dere die Simulation vibronischer Spektren sowie die Bestimmung molekularer Eigenschaften und die Berücksichtigung äußerer Einflüsse auf Energieübertragungsprozesse.

Ein einfacher Ansatz zur Beschreibung von Phononenankopplung geht auf das *Spin-Boson-Modell* zurück [20, 21]. Dabei handelt es sich um ein Modell reiner Dephasierung, in dem das System lediglich durch zwei elektronische Zustände beschrieben wird. Die Berücksichtigung der Phononenankopplung besteht darin, harmonische Oszillatoren an die elektronischen Freiheitsgrade des Zweizustandssystems zu koppeln, um Molekülschwingungen zu beschreiben und diese wiederum an Oszillatoren der Umgebung zu koppeln. Die Wechselwirkung mit den Matrixphononen führt in Spektren zum Auftreten einer Nullphononenlinie in Kombination mit einer Phononenseitenbande. Ein bekanntes Beispiel unter Berücksichtigung einer linearen Ankopplung von Molekülen an ein Wärmebad aus Oszillatoren ist das *Brownsche Oszillatormodell* [14, 22]. Die erforderliche Antwortfunktion zur Bestimmung der spektralen Linienform lässt sich aus einer Kumulantenentwicklung in zweiter Ordnung ableiten [22]. Dabei wird die Frequenzabhängigkeit der Phononenankopplung über die spektrale Dichte des Bads bestimmt [23], die Kopplungsstärke durch die Huang-Rhys-Faktoren des Systems [14]. Zahlreiche Studien zeigen, dass die spektrale Dichte maßgeblich für das Aussehen, Auftreten und die Position von Nullphononenlinien und Phononenseitenbänden verantwortlich ist [24–30]. Allerdings müssen die spektrale Dichte sowie das angewendete Modell der jeweiligen Fragestellung angepasst werden [31, 32].

Im Rahmen dieser Arbeit werden wir, statt der genäherten Schwingungsstruktur des Brownschen Oszillatormodells, eine explizit berechnete Zustandsdichte als Ausgangspunkt verwenden [14, 33]. Dies erlaubt die Berücksichtigung der Mischung von Normalmoden aufgrund des Duschinskyeffekts [13, 15, 18]. Hierzu wurde eine Reihe von modifizierten Modellen theoretisch ausgearbeitet [33]. Ziel dieser Arbeit war es, die Temperaturabhängigkeit der Linienform von vibronischen Übergängen, die linear an ein Wärmebad ankoppeln, durch detaillierte, numerische Tests zu bestimmen, woraus sich nützliche Informationen zur Analyse vibronischer Spektren von Molekülen in einer amorphen Matrix gewinnen lassen [18, 19]. Wir nehmen eine Kumulantenentwicklung vor und führen alternativ dazu störungstheoretische Rechnungen in zweiter Ordnung innerhalb der sogenannten Markovnäherung durch [33]. Letzterer Ansatz wird als Multi-Level Redfieldtheorie bezeichnet [14, 34]. Exemplarisch wurden Spektren unter Verwendung verschiedener Spektraldichten des Wärmebads und zwei unterschiedlichen Arten der Phononenkopplung numerisch berechnet und diskutiert.

Werden zwei Farbstoffchromophore über eine molekulare Brücke miteinander verknüpft, so lässt sich die Kopplungsstärke in elektronischen Energietransferprozessen über die Brückenlänge variieren. Zu den Farbstoffen, die in der organischen Elektronik große Bedeutung besitzen, gehören die Rylene. Aufgrund ihrer hohen Photostabilität in Kombination mit großen Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten stellen sie ideale Modellsysteme für einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen dar [6]. Bichromophore Rylene als Donor-Akzeptor-Systeme in Energieübertragungsprozessen sind Gegenstand zahlreicher Studien [35–41]. In diesen Energietransfervorgängen besitzen die angeregten Zustände nur sehr kurze Lebensdauern. Die experimentelle Ermittlung molekularer Eigenschaften gestaltet sich oftmals schwierig, da Ensemblemessungen lediglich einen Eindruck der Bandbreite molekularen Verhaltens gewähren können. Somit ist es wünschenswert, einzelne Systeme selektiv zu untersuchen, um möglichst präzise Informationen erhalten zu können. In Kooperation mit einer weiteren Arbeitsgruppe der physikalischen Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz führten wir kombinierte experimentelle und quantenchemische Studien an einer homologen Dimerreihe variabler Brückenlänge durch. Die synthetisierten Bichromophore aus Perylendiimideinheiten wurden in einer amorphen Matrix immobilisiert und mittels Tieftemperatureinzelmolekülspektroskopie untersucht [42]. Die so ermittelten Fluoreszenzspektren und -lebensdauern lassen sich mit Hilfe eines vibronischen Kopplungsmodells interpretieren [43,44] und geben Hinweise auf eine kohärente Verteilung der Anregungsenergie in manchen Molekülen [45–48].

Zu den Zielen an dieser Stelle gehört die Untersuchung von Lokalisierungseffekten der elektronischen Wellenfunktion in den Bichromophoren. Um die Dauer von elektronischen Energietransfervorgängen als Vergleichswerte zum Experiment zu berechnen, wurde die relevante spektrale Überlappung simuliert und die elektronische Kopplung anhand der Davydovaufspaltung der angeregten Zustände extrahiert. Desweiteren diskutieren wir die Abweichungen der ermittelten Kopplungen von den Ergebnissen der Dipol-Dipol-Näherung.

Ein weiterer Einfluss, dem der elektronische Energietransfer zwischen zwei Chromophoren unterliegt, ist, wie bereits angedeutet, die molekulare Brücke selbst als Verknüpfung von Donor- und Akzeptoreinheit. Sie modifiziert die elektronische Kopplung nicht nur durch ihre Länge, sondern auch durch ihren atomaren Aufbau. Im Allgemeinen eignen sich Bichromophore mit starrer Verbrückung aufgrund ihrer definierten Geometrie besonders gut zur Untersuchung von elektronischem Energietransfer. Dies trifft allerdings nur zu, sofern die Brücke nicht maßgeblich in diesen Prozess involviert ist [49]. Unter die-

ser Voraussetzung nimmt der intramolekulare Energietransfer exponentiell mit wachsender Brückenlänge ab [50]. Der Vergleich experimenteller Studien an verbrückten Naphthalindimeren mit theoretischen Vorhersagen legt nahe, dass Energietransfer unter Beteiligung der Brücke erfolgt [51, 52]. Anhand von Porphyrindimeren lässt sich zeigen, dass Veränderungen von Energietransferraten bei Verwendung unterschiedlicher Brückensysteme auftreten, auch wenn der Abstand der beiden Chromophore zueinander gleich bleibt [53]. Desweiteren wurden experimentelle Belege gefunden, dass elektronischer Energietransfer auch ohne spektrale Überlappung von Donor- und Akzeptorsystem erfolgen kann [39, 54]. Eine hohe Polarisierbarkeit der Brücke sowie Solvatationseffekte des umgebenden Mediums führen zu einer modifizierten Coulombkopplung im Dimer, die sich nicht mit Hilfe einer Dipolnäherung im Rahmen der Förstertheorie beschreiben lässt [40, 55, 56]. Neben der direkten Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor durch den Raum existieren aufgrund der Brücke auch bindungsvermittelte Wechselwirkungen zwischen den beiden Chromophoren. Somit wirkt sich die Verbrückung in experimentellen Messungen störend aus [49, 57–60].

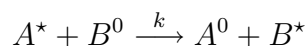
Unser Interesse gilt daher der Frage, ob das interchromophore Kopplungsverhalten vorwiegend durch die Polarisierbarkeit des verbrückenden Elements oder durch bindungsvermittelte Wechselwirkungen beeinflusst wird und welche Brückentypen sich folglich für experimentelle Studien eignen.

2 Theoretische Grundlagen

Bei *elektronischem Energietransfer* (EET) handelt es sich um einen photophysikalischen Prozess, der in einer Vielzahl chemischer und biologischer Reaktionsketten eine bedeutende Rolle spielt. Dabei wird die Anregungsenergie eines elektronisch angeregten Donors auf einen Akzeptor übertragen. Die Förstertheorie [61, 62] stellt auch heute noch ein verbreitetes Werkzeug dar, das verwendet wird, um experimentell zugängliche EET-Prozesse zu beschreiben (Kapitel 2.1.3). Da EET eine empfindliche Abhängigkeit von Abstand und relativer Orientierung des Donor- und Akzeptorchromophors zueinander aufweist, dient er zur Bestimmung und Untersuchung molekularer Strukturen und Bewegungen. Experimentell eingesetzt wird EET beispielsweise als *Molekularlineal* für Studien an Polymeren, DNA oder Proteinen [63–67]. Weitere aktive Forschungsfelder der letzten Jahre liegen außerdem im Bereich opto-elektronischer und solarenergiewandelnder Geräte [68–71] sowie fluoreszenzbasierten Sensoren [72].

2.1 Elektronischer Energietransfer in bichromophoren Systemen

Der inkohärente EET lässt sich als Relaxierung eines elektronisch angeregten Donorchromophors ($A^* \rightarrow A^0$) und die gleichzeitige Übertragung von Energie auf ein Akzeptormolekül im Grundzustand ($B^0 \rightarrow B^*$) mit einer Ratenkonstanten k gemäß



beschreiben [14, 73]. Die Angabe einer Ratenkonstante ist nur möglich, wenn die intramolekulare Relaxation nach der elektronischen Anregung des Donors wesentlich schneller erfolgt als der Energietransferprozess. Somit wird die Rückkehr in energetisch höhere Zustände der Potentialflächen beider Chromophore verhindert und die Bildung delocalisierter Zustände unterdrückt [14, 74–76]. Aus der zeitabhängigen Störungstheorie leitet sich *Fermis goldene*

Regel ab, die einen Ausdruck für die zugehörige Transferrate k liefert:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^{A^0 B^*} | H^{AB} | \Psi^{A^* B^0} \rangle|^2 \delta(E^{A^0 B^*} - E^{A^* B^0}). \quad (2.1)$$

$\Psi^{A^* B^0}$ und $\Psi^{A^0 B^*}$ bezeichnen die Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands des EET. H^{AB} ist derjenige Anteil des Gesamthamiltonoperators $H = H^A + H^B + H^{AB}$, der die Chromophore A und B koppelt, und $\delta(E^{A^0 B^*} - E^{A^* B^0})$ steht für die Resonanzbedingung des Übergangs.

Unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung kann die vibronische Wellenfunktion Ψ als Produkt aus elektronischem ψ und Schwingungsanteil χ , entsprechend $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$ mit den elektronischen Koordinaten \mathbf{r} und den Kernkoordinaten \mathbf{R} dargestellt werden. Das Kopplungsmatrixelement in Gl. 2.1 wird durch

$$\langle \Psi^{A^0 B^*} | H^{AB} | \Psi^{A^* B^0} \rangle \approx \underbrace{\langle \psi^{A^0 B^*} | H^{AB} | \psi^{A^* B^0} \rangle}_V \underbrace{\langle \chi^{A^0 B^*} | \chi^{A^* B^0} \rangle}_{\text{FC-Integral}} \quad (2.2)$$

genähert. Die Condonnäherung erlaubt es, elektronisches Übergangsmoment und Kernbewegung zu separieren, da das Übergangsmoment konstant bezüglich der Kernkoordinaten angesehen wird. Das Integral über die Kernwellenfunktionen wird als *Franck-Condon-Integral* (FC-Integral) bezeichnet und dessen Quadrat als FC-Faktor. Für das Kopplungsmatrixelement aus Gl. 2.2 resultiert, unter den eingeführten Näherungen, ein Produkt aus elektronischer Kopplung V und dem FC-Integral.

2.1.1 Darstellung der Transferrate über eine Zustandsdichte

Wird das Kopplungsmatrixelement aus Gl. 2.2 in die Transferrate in Gl. 2.1 eingesetzt, so wird diese zu

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 |\langle \chi^{A^0 B^*} | \chi^{A^* B^0} \rangle|^2 \delta(E^{A^0 B^*} - E^{A^* B^0}). \quad (2.3)$$

Sind die Schwingungen an den Chromophoren lokalisiert, so ist die Näherung $|\chi^{A^* B^0}\rangle \approx |\chi^{A^*}\rangle |\chi^{B^0}\rangle$ zulässig und die Schwingungszustände von Donor und Akzeptor können voneinander separiert werden. Damit ergibt sich $\langle \chi^{A^0 B^*} | \chi^{A^* B^0} \rangle \approx \langle \chi^{A^0} | \chi^{A^*} \rangle \langle \chi^{B^*} | \chi^{B^0} \rangle$ für die FC-Integrale. Diese bestimmen die flächennormierten Linienformfunktionen der Donorfluoreszenz $\sigma_{\text{fl}}^{A^*}(\omega)$ und der Akzeptorabsorption $\sigma_{\text{abs}}^{B^0}(\omega)$. Diese FC-gewichteten Zustandsdichten

in Absorption und Emission werden durch

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \sum_{N,M} p(E_{0M}) \underbrace{|\langle \chi_{\star N} | \chi_{0M} \rangle|^2}_{\text{FC-Faktor}} \delta(\hbar(\omega - \omega_{\star N,0M})), \quad (2.4)$$

$$\sigma_{\text{fl}}(\omega) = \sum_{N,M} p(E_{\star M}) \underbrace{|\langle \chi_{0N} | \chi_{\star M} \rangle|^2}_{\text{FC-Faktor}} \delta(\hbar(\omega - \omega_{\star M,0N})), \quad (2.5)$$

beschrieben, wobei M und N einen Satz Schwingungsquantenzahlen $M = \{M_1, M_2, \dots, M_n\}$ bezeichnen, in dem n die Anzahl intramolekularer Schwingungen ist. Die Übergangsfrequenzen in der Resonanzbedingung sind durch $\hbar\omega_{\star N,0M} = E_{\star N} - E_{0M}$ gegeben. Vibronische Zustände lassen sich somit bei gegebener elektronischer Quantenzahl a als $|\chi_{aM}\rangle \hat{=} |aM\rangle$ darstellen, wobei hier der elektronische Grundzustand mit 0 und der angeregte Zustand mit \star bezeichnet wird. Der Boltzmannfaktor der thermischen Besetzung des Ausgangszustands in Gl. 2.4 und 2.5 ergibt sich jeweils zu $p(E_{aM}) = Z_a^{-1} e^{-\beta E_{aM}}$ mit der Zustandssumme $Z_a = \sum_M e^{-\beta E_{aM}}$. Außerdem ist $\beta = (k_B T)^{-1}$ mit der Boltzmann-Konstanten k_B und der Temperatur T . Die zugehörigen Energien E_{aM} bestimmen sich in harmonischer Näherung mit den Schwingungsfrequenzen $\omega_i^{(a)}$ zu

$$E_{aM} = E_a + \sum_{i=1}^n E_{M_i}^{(a)} = E_a + \sum_{i=1}^n \hbar\omega_i^{(a)} \left(M_i + \frac{1}{2} \right). \quad (2.6)$$

Mit den Definitionen aus Gl. 2.4 und 2.5 lässt sich die Resonanzbedingung aus Gl. 2.1 in der Transferrate durch die Überlappung der Linienformfunktionen J' ersetzen. Daraus folgt für die Transferrate

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 J' = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \underbrace{\int_0^\infty d\omega \sigma_{\text{fl}}^{A\star}(\omega) \sigma_{\text{abs}}^{B^0}(\omega)}_{J'}. \quad (2.7)$$

Diese Darstellung entspricht dem Einführen einer FC-gewichteten Zustandsdichte [14, 28, 77, 78]. Eine alternative Schreibweise der Transferrate als spektrale Überlappung experimentell zugänglicher Spektren wird im Rahmen der Förstertheorie in Kapitel 2.1.3 diskutiert.

2.1.2 Elektronische Kopplung

Für ein Chromophorensystem AB mit einer geringen räumlichen Überlappung der Wellenfunktionen der Moleküle A und B lässt sich die elektronische Kopplung bestimmen, indem der Kopplungsoperator H^{AB} in Gl. 2.2 durch den Coulomboperator \hat{V} ersetzt wird. Dieser setzt sich aus der Summe $\hat{V} = \sum_{i < j} 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ zusammen, wobei \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j für die Positionen der Elektronen i und j stehen. H^{AB} in Gl. 2.2 reduziert sich in diesem Fall auf V . Bei schwacher Kopplung kann der Ausgangszustand in Gl. 2.1 als antisymmetrisches Produkt aus der angeregten Donorwellenfunktion und der Akzeptorwellenfunktion im Grundzustand als $|\Psi^{A^*B^0}\rangle \approx |\Psi^{A^*}\Psi^{B^0}\rangle$ genähert werden. Für den Endzustand gilt analog $|\Psi^{A^0B^*}\rangle \approx |\Psi^{A^0}\Psi^{B^*}\rangle$. Zur Bestimmung des Matrixelements der elektronischen Kopplung verwenden wir den Produktansatz aus der Born-Oppenheimer-Näherung für die Wellenfunktion. Durch die Condonnäherung werden elektronisches Übergangsmoment und Kernbewegung voneinander separiert und die Annahme an den Chromophoren lokalisierter Schwingungen erlaubt die Trennung der Schwingungszustände von Donor und Akzeptor. Mit diesen Näherungen resultiert für das Matrixelement der Kopplung

$$\langle \Psi^{A^0B^*} | \hat{V} | \Psi^{A^*B^0} \rangle \approx \underbrace{\langle \psi^{A^0} \psi^{B^*} | \hat{V} | \psi^{A^*} \psi^{B^0} \rangle}_V \underbrace{\langle \chi^{A^0} | \chi^{A^*} \rangle \langle \chi^{B^*} | \chi^{B^0} \rangle}_{\text{FC-Integrale}}. \quad (2.8)$$

Die elektronische Kopplung V aus Gl. 2.8 lässt sich unter Spinsummation durch die Einzelteilchenübergangsdichten $\gamma^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ und $\gamma^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ an Donor- beziehungsweise Akzeptorchromophor charakterisieren. Für den Donor (und analog für den Akzeptor) mit N Elektronen lauten sie

$$\gamma^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = 2 \int d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N \psi^{A^0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)^* \psi^{A^*}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.9)$$

Die elektronische Kopplung wird dann zu

$$\begin{aligned} V &= \langle \psi^{A^0} \psi^{B^*} | \hat{V} | \psi^{A^*} \psi^{B^0} \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \gamma^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \gamma^B(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2)^* \\ &\quad - \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \gamma^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \gamma^B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^*, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei die zweite Zeile in Gl. 2.10 den Coulombterm und die dritte Zeile, als Folge des Pauli-Prinzips, den Austauschterm beinhaltet.

Sind die Abstände zwischen Donor- und Akzeptorchromophor klein, so liefern neben der Coulombwechselwirkung auch Austausch- beziehungsweise Dexter- [79] und Charge-Transfer-Terme (CT-Terme) [14, 77], die proportional zur Überlappung der Wellenfunktionen sind, wichtige Beiträge. In der Förstertheorie wird die Kopplung lediglich durch den Coulombterm in Dipol-Dipol-Näherung beschrieben. Der Austauschterm fällt exponentiell mit dem Abstand der Chromophore. Nach Dexter werden auch Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen erfasst, die erforderlich werden, wenn ein dipolverbotener Übergang zwischen Donor und Akzeptor abläuft oder höhere Multipolterme dominieren. Da die Austauschwechselwirkung nur eine sehr kurze Reichweite besitzt, wird Energietransfer aus Singulettzuständen hauptsächlich durch die Coulombwechselwirkung verursacht [77, 80]. CT-Beiträge tauchen, im Gegensatz zu Coulomb- und Austauschwechselwirkung, erst in zweiter Ordnung einer Störungsentwicklung auf. Sie gewinnen an Bedeutung, sofern große Überlappung der Orbitale von Donor und Akzeptor vorliegt.

Die Berechnung von V spielt im Rahmen des vibronischen Kopplungsmodells, das in Kapitel 2.2 diskutiert wird, eine entscheidende Rolle. Es existieren zwei Effekte, die die Coulombkopplung und daher auch die Wechselwirkung zwischen zwei Chromophoren modifizieren.

Zum Einen erfahren die Übergangsmomente der beiden Chromophoren eine Abschirmung durch das umgebende Medium. Dies hat eine Reduktion der Kopplung zur Folge, was in verschiedenen Modellen durch einen brechungsindexabhängigen Vorfaktor berücksichtigt wird. In Kapitel 2.1.3 wird dies am Beispiel der Förstertheorie gezeigt.

Zum Anderen existieren in, über eine molekulare Brücke verknüpften, Bichromophoren sogenannte Brückeneffekte, die die Wechselwirkung zwischen zwei Chromophoren maßgeblich beeinflussen. Bichromophore mit starren Brücken besitzen, aufgrund ihrer definierten Geometrie, eine fixe elektronische Kopplung. Sie stellen gut geeignete Systeme zur Untersuchung von EET dar, sofern sich die Brücke weitestgehend inert verhält [49]. Untersuchungen zeigten, dass intramolekularer Energietransfer, unter Einbeziehen der σ -Bindungen zur Brücke, exponentiell mit wachsender Brückenlänge abnimmt [50]. Dem sogenannten Super-austauschmechanismus, der oft als rein bindungsbedingter Effekt beschrieben wird, liegt eine Störung der Donorwellenfunktion durch die Brückenzustände zugrunde. Verschiedene Arbeiten zeigen, dass dieser Prozess, durch einen störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung, auch auf EET erweitert werden kann [77, 81–83]. Dabei setzt sich die effektive

Donor-Akzeptor-Kopplung $V_{A^*B^0,\text{eff}}$ als Summe aus direkter *through-space*-Kopplung $V_{A^*B^0}$ und brückenvermittelter Kopplung $V_{A^*SB^0}$ (S steht für *spacer*) zusammen gemäß

$$V_{A^*B^0,\text{eff}} = V_{A^*B^0} + V_{A^*SB^0} \quad \text{mit} \quad V_{A^*SB^0} = \sum_i \frac{V_{A^*S,i}V_{B^0S,i}}{\Delta E_{A^*} - \Delta E_{S,i}}. \quad (2.11)$$

Die Summe läuft über die Anzahl i der Brückenübergänge, wobei $V_{A^*S,i}$ und $V_{B^0S,i}$ die Kopplung zwischen dem elektronischen Übergang am Donor beziehungsweise Akzeptor mit dem i -ten Brückenübergang bezeichnen. ΔE_{A^*} und $\Delta E_{S,i}$ sind die vertikalen Übergangsenergien des Donors und der Brücke. Die Kopplung an die Brücke wird sowohl durch Terme beschrieben, die von der Überlappung der Wellenfunktionen abhängen, als auch durch langreichweitige Coulombwechselwirkungen. Je nach Vorzeichen der aufsummierten Terme in Gl. 2.11 kann eine Brücke die elektronische Kopplung erhöhen oder verringern. Der Ausdruck $V_{A^*SB^0}$ beschreibt eine Störung von Donor- und Akzeptorzuständen durch Brückenzustände. In der Störungsrechnung wird der elektronisch angeregte Donor als Grundzustand angesetzt [83].

Als alternativer Ansatz kann die Wechselwirkung eines gestörten Donorzustands mit einem ungestörten Akzeptorzustand herangezogen werden. Hier werden Donor und Brücke als eine Einheit mit gemeinsamer Wellenfunktion aufgefasst und deren Wechselwirkung mit dem Akzeptor betrachtet. Die effektive Kopplung $V_{A^*B^0,\text{eff}}$ entspricht dann gerade einer Wechselwirkung V_{A^*S,B^0} , was eine explizite Berechnung aller Brückenzustände, wie in Gl. 2.11, unnötig macht [40].

2.1.3 Förstertheorie

Die *Förstertheorie* [61, 62] erlaubt es, im Rahmen von Näherungen, die Transferrate k eines EET-Prozesses durch experimentell leicht zugängliche Größen auszudrücken [77, 84]. Das Förstermodell beruht auf einer ausreichend großen Separation von Donor- und Akzeptormolekül sowie schwacher elektronischer Kopplung. In die elektronische Kopplung V , die den Energietransfer zwischen zwei Molekülen bedingt, geht nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ein und es gilt $V \approx V^{\text{dd}}$. Diese Näherung ist in der Regel nur gut, wenn die Molekülgröße klein gegenüber dem intermolekularen Abstand ist. Dann dominiert der Coulomb- gegenüber dem Austauschterm und ein Dipol-Dipol-Ansatz erscheint gerechtfertigt.

tigt [14, 77–79]. Die Gleichung, die sich folglich für das Kopplungselement ergibt, lautet

$$\langle \psi^{A^0} \psi^{B^*} | \hat{V} | \psi^{A^*} \psi^{B^0} \rangle \approx \kappa \frac{|\mathbf{d}_A| |\mathbf{d}_B|}{|\mathbf{R}_{AB}|^3} = V^{\text{dd}} \quad (2.12)$$

mit den Übergangsdipolmomenten \mathbf{d}_A und \mathbf{d}_B von Donor und Akzeptor sowie dem interchromophoren Abstand \mathbf{R}_{AB} und dem Orientierungsfaktor κ , der sich aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ergibt. Er beschreibt die relative Lage der Übergangsdipolmomente bezüglich des Vektors \mathbf{R}_{AB} und ergibt sich zu $\kappa = 2 \cos(\Theta_A) \cos(\Theta_B) + \sin(\Theta_A) \sin(\Theta_B) \cos(\phi)$. Mit Θ_A und Θ_B werden die beiden Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment des Donor- beziehungsweise Akzeptormoleküls und dem Verbindungsvektor \mathbf{R}_{AB} bezeichnet. ϕ ist der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten \mathbf{d}_A und \mathbf{d}_B .

Der Donor-Akzeptor-Abstand R_{AB} geht in die Förstertransferrate

$$k^{\text{dd}} = \underbrace{\frac{9 \ln(10)}{128 \pi^5 N_A} \cdot \frac{\kappa^2 \phi_{A^*}}{n^4}}_{R_0^6} \cdot \underbrace{\int_0^\infty d\tilde{\nu} \frac{f_{A^*}(\tilde{\nu}) \epsilon_{B^0}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4}}_{J^{\text{dd}}} \cdot \frac{1}{R_{AB}^6 \tau_{A^*}} = \frac{1}{\tau_{A^*}} \left(\frac{R_0}{R_{AB}} \right)^6 \quad (2.13)$$

ein. In dieser definiert R_0 den sogenannten Försterradius. Dieser enthält neben der Avogadrokonstanten N_A die Fluoreszenzquantenausbeute des Donorchromophors ϕ_{A^*} . Die Transferrate k^{dd} fällt mit der Fluoreszenzlebensdauer des Donorchromophors τ_{A^*} und der sechsten Potenz des Chromophorenabstands. In den Försterradius R_0 wurde ein Faktor n^{-4} eingeführt, der die Abschirmung der Übergangsdipolmomente durch die Umgebung berücksichtigen soll und über den Brechungsindex n bestimmt ist [28, 62]. Die Förstertheorie beschreibt die umgebende Matrix daher als dielektrisches Medium [28, 56, 85]. Beiträge einer molekularen Brücke zum Energietransfer, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, lassen sich auf dieser Grundlage nicht berücksichtigen. Das Integral in Gl. 2.13 ist der Försterüberlapp J^{dd} . Er enthält neben dem normierten Fluoreszenzspektrum des Donors $f_{A^*}(\tilde{\nu})$ den Extinktionskoeffizienten des Akzeptors $\epsilon_{B^0}(\tilde{\nu})$, wobei $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl angibt. Förster erkannte den EET-Vorgang als gleichzeitige Donorfluoreszenz und Akzeptorabsorption. Daher beschrieb er die Transferrate mittels der experimentell zugänglichen Spektren $f_{A^*}(\tilde{\nu})$ und $a_{B^0}(\tilde{\nu})$, um die Resonanzbedingung in Gl. 2.1 auszudrücken [28]. Im Rahmen der Dipol-Dipol-Näherung wird in Gl. 2.13 die Stärke des Emissionsdipols über τ_{A^*} berücksichtigt sowie diejenige des Absorptionsdipols durch den Extinktionskoeffizienten ϵ_{B^0} .

2.2 Das vibronische Kopplungsmodell

Molekulare Dimersysteme lassen sich nicht durch rein elektronische Energieniveaus beschreiben. Sie besitzen, neben dem elektronischen 0-0-Übergang, eine Reihe vibronischer Zustände, die die Gleichgewichtsstruktur des elektronischen Grundzustands und des angeregten Zustands beeinflussen. In Kapitel 4 werden experimentelle und theoretische Untersuchungen an Ryleneimidfarbstoffen diskutiert [86]. Diese dienen uns als Modelldimere. Sie erfahren beim $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang deutliche Geometrieänderungen [18]. Die daraus resultierenden Auswirkungen auf das elektronische Kopplungsverhalten und die experimentell zugänglichen photophysikalischen Eigenschaften des Dimers lassen sich mit Hilfe des vibronischen Kopplungsmodells behandeln [43, 44, 73, 87–89].

2.2.1 Vibronisches Spektrum eines Einzelmoleküls

Zunächst betrachten wir die elektronischen Wellenfunktionen des Grundzustands $|\psi_0\rangle \hat{=} |0\rangle$ und eines angeregten Zustands $|\psi_\star\rangle \hat{=} |\star\rangle$ eines Monomers. Die Wellenfunktionen sowie ihre Energieeigenwerte $E_0(\mathbf{R})$ und $E_\star(\mathbf{R})$ hängen parametrisch von den Kernpositionen \mathbf{R} ab. An das gegebene elektronische System können intramolekulare und lokale intermolekulare Moden sowie kollektive Moden des Lösungsmittels ankoppeln. An den elektronischen Übergang koppelnde Kernbewegungen lassen sich oftmals als harmonische Moden beschreiben, die unabhängig voneinander auftreten. Ihre Gleichgewichtslage befindet sich somit zwischen den beiden elektronischen Zuständen. Im zugehörigen Gesamthamiltonoperator [90–94]

$$H = |0\rangle H_0 \langle 0| + |\star\rangle H_\star \langle \star| \quad (2.14)$$

lassen sich die Beiträge H_0 und H_\star für den Grund- und angeregten Zustand, unter Einführen massegewichteter Normalkoordinaten Q_i , harmonischer Frequenzen ω_i und der kinetischen Energie T , schreiben als

$$H_0 = E_0(\mathbf{Q}) = T_0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_{0,i}^2 Q_i^2, \quad (2.15)$$

$$H_\star = E_\star(\mathbf{Q}) = T_\star + \hbar\omega_{\star,0}^0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_{\star,i}^2 (Q_i - \Delta Q_i)^2. \quad (2.16)$$

Diese Beschreibung entspricht einem *Modell mit verschobenen harmonischen Oszillatoren*. Gl. 2.16 beinhaltet die adiabatische Anregungsenergie zwischen den beiden elektronischen

Zuständen $\hbar\omega_{\star,0}^0$ und eine Verschiebungsordinate ΔQ_i , die die strukturellen Unterschiede der Geometrien von Grund- und angeregtem Zustand wiedergibt. Der eindimensionale Fall paralleler Normalmoden in beiden elektronischen Zuständen ist in Abb. 2.1 zu sehen. In diesem Modell tritt kein Duschinskyeffekt auf [95].

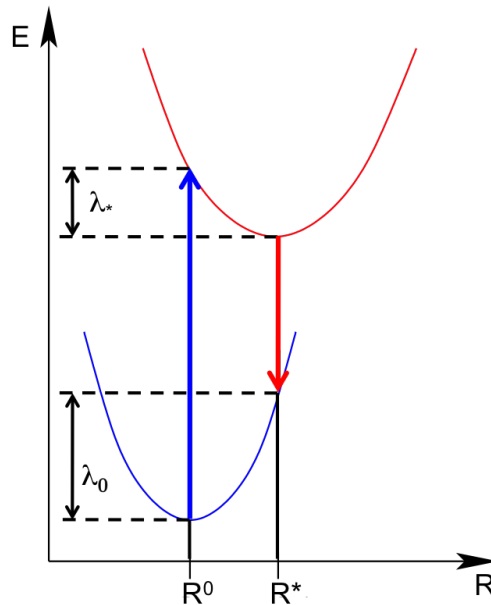


Abbildung 2.1: Verschiebung der Gleichgewichtspositionen von Grund- und angeregtem Zustand (Kernkoordinaten R^0 und R^*) mit den jeweiligen Relaxationsenergien λ_0 und λ_\star

Unterschiedliche Übergangsfrequenzen $\omega_{0,i}$ und $\omega_{\star,i}$ sind dennoch möglich. Die Verschiebung der Potentialflächen wird über die Reorganisationsenergie

$$\lambda_r = \lambda_0 + \lambda_\star \quad (2.17)$$

beschrieben. Die Reorganisationsenergie λ_r stellt ein Maß für die strukturelle Änderung eines Moleküls durch einen Anregungs- und Emissionsprozess dar. Sie entspricht dem vertikalen Energieunterschied der Potentialhyperflächen am Minimum der an den beiden Übergängen beteiligten Zustände (Vgl. Abb. 2.1). Die zwei Komponenten lassen sich dann

ausdrücken als

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= E_0(\mathbf{0}) - E_0(\Delta\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \sum_i \omega_{0,i}^2 \Delta Q_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_{0,i} \mathbf{d}_i^2 = \sum_i \hbar\omega_{0,i} S_i, \\ \lambda_\star &= E_\star(\Delta\mathbf{Q}) - E_\star(\mathbf{0}) = \frac{1}{2} \sum_i \omega_{\star,i}^2 \Delta Q_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_{\star,i} \mathbf{d}_i^2 = \sum_i \hbar\omega_{\star,i} S_i.\end{aligned}\quad (2.18)$$

Formt man die Kernkoordinaten in dimensionslose Koordinaten um, so gilt $\mathbf{q}_i \equiv (\omega_i/\hbar)^{\frac{1}{2}} Q_i$ und $\mathbf{d}_i \equiv (\omega_i/\hbar)^{\frac{1}{2}} \Delta Q_i$, worüber die Größe $S_i \equiv \frac{1}{2} \mathbf{d}_i^2 = \lambda_i/\hbar\omega_i$, der sogenannte *Huang-Rhys-Faktor* (HR-Faktor), definiert wird. Er stellt ein Maß für die Stärke der Kopplung von Schwingungsfreiheitsgraden an den elektronischen Übergang dar und beschreibt somit das Auftreten von Schwingungsprogressionen in Spektren.

2.2.2 Vibronische Kopplung in Dimeren

Auch bei Dimeren ist es möglich, die elektronischen Zustände beider Moleküle innerhalb des Modells verschobener harmonischer Oszillatoren zu behandeln. Betrachten wir identische Chromophore ohne Kopplung untereinander und bezeichnen diese mit A und B ergibt sich $H_{el}^{AB} = H_{el}^A + H_{el}^B$ für den elektronischen Hamiltonoperator. Die elektronische Wellenfunktion des Dimergrundzustands lässt sich, in Abwesenheit von Kopplungseffekten, durch das antisymmetrisierte Produkt der Monomergrundzustandswellenfunktionen $|\psi^{A^0 B^0}\rangle \approx |\psi^{A^0} \psi^{B^0}\rangle$ ansetzen. Die angeregten, diabatischen Zustände werden zu $|\psi^{A^\star B^0}\rangle \approx |\psi^{A^\star} \psi^{B^0}\rangle$ und $|\psi^{A^0 B^\star}\rangle \approx |\psi^{A^0} \psi^{B^\star}\rangle$, wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben. Daraus ergeben sich, unter Vernachlässigung der kinetischen Energie, die Energiefunktionen

$$\begin{aligned}E^{A^\star B^0}(\mathbf{Q}_A, \mathbf{Q}_B) &= \hbar\omega_{\star,0}^0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_{\star,i}^2 (Q_{A,i} - \Delta Q_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_{0,i}^2 Q_{B,i}^2 \quad \text{und} \\ E^{A^0 B^\star}(\mathbf{Q}_A, \mathbf{Q}_B) &= \hbar\omega_{\star,0}^0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_{0,i}^2 Q_{A,i}^2 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_{\star,i}^2 (Q_{B,i} - \Delta Q_i)^2.\end{aligned}\quad (2.19)$$

Die zugehörigen Potentialenergieflächen sind in Abb. 2.2 für eine effektive Mode pro Monomer dargestellt. Die Projektion entlang der Relaxationskoordinaten $\mathbf{Q}_{\text{rel}} = 1/\sqrt{2} (\mathbf{Q}_A - \mathbf{Q}_B)$ beschreibt den Übergang zwischen den Minima der Zustände $|\psi^{A^\star B^0}\rangle$ und $|\psi^{A^0 B^\star}\rangle$.

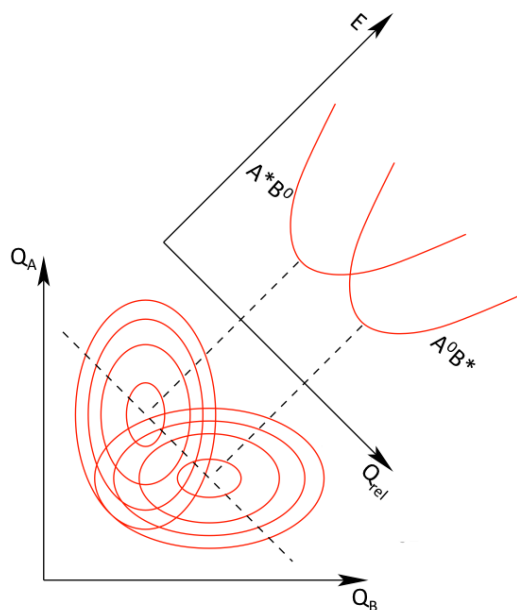


Abbildung 2.2: Eindimensionale Projektion der Relaxationskoordinate \mathbf{Q}_{rel} für ein Dimer

Die Reorganisationsenergie λ_r als Maß der strukturellen Veränderung beim elektronischen Übergang ist auch im Dimerfall analog zu Gl. 2.17 definiert. Sie ist in Abb. 2.3 graphisch dargestellt. In Abb. 2.3(a) beträgt sie gerade $\lambda_r = 2\lambda_0$. Der Schnittpunkt der diabatischen Potentialkurven liegt bei $\lambda_r/4$. Die elektronische Kopplung V aus Gl. 2.2 kann in guter Näherung als konstant in Bezug auf \mathbf{Q}_{rel} angesehen werden. Diagonalisieren des elektronischen Hamiltonoperators für sämtliche Werte \mathbf{Q}_{rel} führt zu adiabatischen Potentialkurven, die, statt einer Überschneidung, eine energetische Aufspaltung der Größe $2V$ an der Stelle $\mathbf{Q}_{\text{rel}} = 0$ besitzen. Diese Größe ist die sogenannte *Davydovaufspaltung* $\Delta\Omega$. Erfolgt intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei identischen Molekülen, so spalten die zuvor entarteten Energieniveaus der Einzelmoleküle, ausgehend von der Energie E , in E_1 und E_2 auf. Dabei gilt $E_{1,2} = E \pm V$. Die Davydovaufspaltung ergibt sich als Differenz der vertikalen Anregungsenergien zu $\Delta\Omega = E_2 - E_1 = 2V$, woraus direkt die elektronische Kopplung resultiert.

Liegt der Fall $V \ll \lambda_r/4$ vor (Abb. 2.3(a)), findet man ein Doppelminimum für den tieferliegenden adiabatischen Zustand. Die Minima der diabatischen Kurven weichen kaum von den Minima des unteren adiabatischen Zustands ab. Mischung der diabatischen Zustände erfolgt nur in der Nähe von $\mathbf{Q}_{\text{rel}} = 0$. Daher kann die elektronische Wellenfunktion als vollständig lokalisierte Anregung auf einem Chromophor aufgefasst werden.

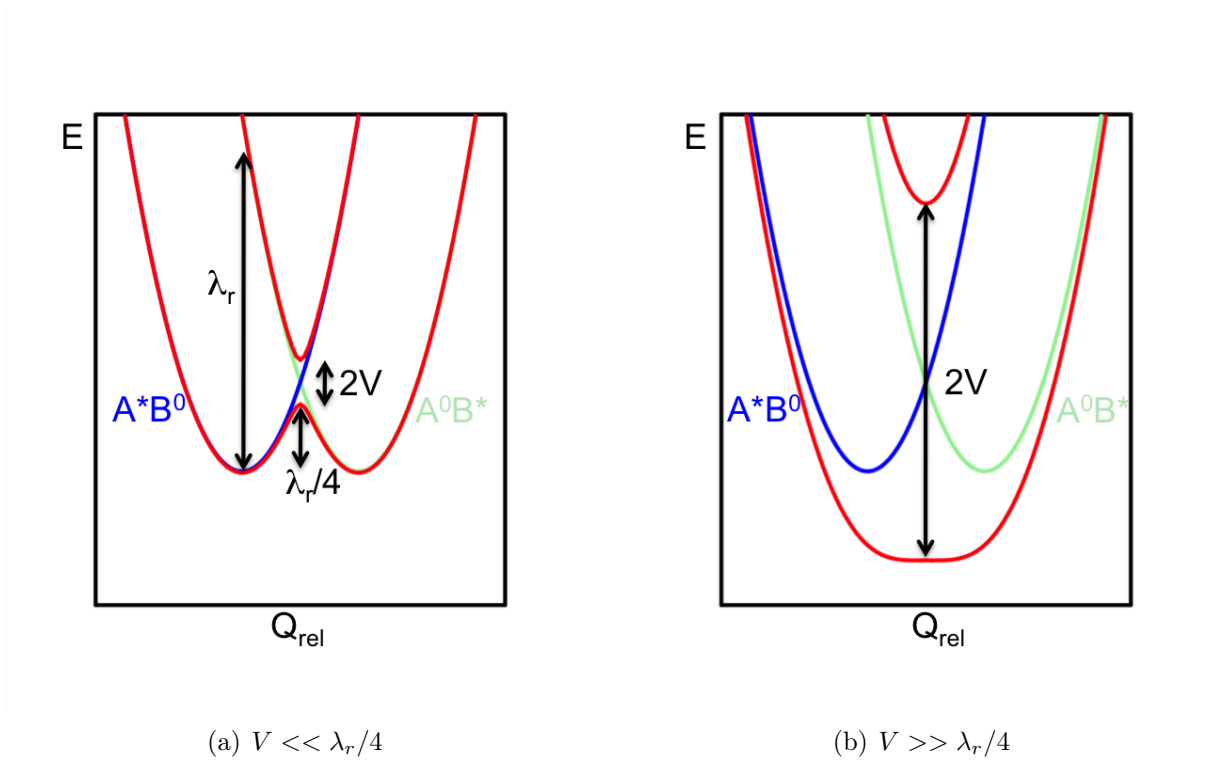


Abbildung 2.3: Diabatische Potentialflächen beider angeregter Dimerzustände (blau und grün) entlang der Relaxationskoordinate Q_{rel} mit den adiabatischen Potentialkurven überlagert und graphische Darstellung der Reorganisationsenergie λ_r sowie der Davydovaufspaltung $\Delta\Omega = 2V$

Ist jedoch $V \gg \lambda_r/4$ (Abb. 2.3(b)), so besitzen beide adiabatische Kurven nur ein einziges Minimum. Hier mischen die diabatischen Zustände in einem weiten Bereich der Relaxationskoordinate und die elektronische Wellenfunktion ist komplett delokalisiert.

2.2.3 Berechnung vibronischer Spektren

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung und den in Kapitel 2.1 erläuterten Annahmen setzt sich die vibronische Wellenfunktion des Grundzustands eines Dimers

$$|\Psi_{MN}^{A^0B^0}\rangle = |\psi^{A^0B^0}\rangle |\chi_M^{A^0}\rangle |\chi_N^{B^0}\rangle \quad (2.20)$$

aus dem Produkt von elektronischer Wellenfunktion $|\psi^{A^0B^0}\rangle$ und den Schwingungswellenfunktionen $|\chi_M^{A^0}\rangle$ und $|\chi_N^{B^0}\rangle$ an den Chromophoren A und B zusammen. M und N sind die Schwingungsquantenzahlen. In Abwesenheit von Kopplungseinflüssen lassen sich die beiden niedrigsten elektronisch angeregten Gesamtwellenfunktionen als

$$|\Psi_{MN}^{A^*B^0}\rangle = |\psi^{A^*B^0}\rangle |\chi_M^{A^*}\rangle |\chi_N^{B^0}\rangle \quad \text{und} \quad |\Psi_{MN}^{A^0B^*}\rangle = |\psi^{A^0B^*}\rangle |\chi_M^{A^0}\rangle |\chi_N^{B^*}\rangle \quad (2.21)$$

ausdrücken. Werden die Molekülschwingungen über harmonische Oszillatoren angenähert, ergeben sich mit den Schwingungsfrequenzen ω_{0M} und ω_{*M} des Grundzustands und des angeregten Zustands die Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} E_{MN,OP}^{A^*B^0} &= \langle \Psi_{MN}^{A^*B^0} | H | \Psi_{OP}^{A^*B^0} \rangle = \delta_{MO} \delta_{NP} (\hbar\omega_{*,0}^0 - \Delta_0/2 + \omega_{*M} + \omega_{0N}) \quad \text{und} \\ E_{MN,OP}^{A^0B^*} &= \langle \Psi_{MN}^{A^0B^*} | H | \Psi_{OP}^{A^0B^*} \rangle = \delta_{MO} \delta_{NP} (\hbar\omega_{*,0}^0 + \Delta_0/2 + \omega_{0M} + \omega_{*N}). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Um statische Lageenergieunterschiede der Chromophore aufgrund ihrer Umgebung einbeziehen zu können, führen wir die Größe Δ_0 ein. Sie gibt Auskunft über das Ausmaß der energetischen Verschiebung.

Die Außerdiagonalelemente der Hamiltonmatrix des Gesamthamiltonoperators H^{AB} entsprechen der Gesamtkopplung

$$\tilde{V}_{MN,OP} = \langle \Psi_{MN}^{A^0B^*} | H^{AB} | \Psi_{OP}^{A^*B^0} \rangle = \langle \psi^{A^0B^*} | H_{el}^{AB} | \psi^{A^*B^0} \rangle \langle \chi_M^{A^0} | \chi_O^{A^*} \rangle \langle \chi_N^{B^*} | \chi_P^{B^0} \rangle, \quad (2.23)$$

die sich aus dem elektronischen Kopplungspotential V und den FC-Integralen des Monomers zusammensetzt.

Durch Diagonalisieren der Matrix

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}^{A^*B^0} & \tilde{\mathbf{V}} \\ \tilde{\mathbf{V}} & \mathbf{E}^{A^0B^*} \end{pmatrix}$$

erhält man die Entwicklungskoeffizienten, mit denen die angeregten Zustände des gekoppelten Dimers

$$\begin{aligned}
 |\Psi_i^{\text{Dimer}^*}\rangle &= \sum_{OP} C_{OP,i}^{A^*B^0} |\Psi_{OP}^{A^*B^0}\rangle + \sum_{MN} C_{MN,i}^{A^0B^*} |\Psi_{MN}^{A^0B^*}\rangle \\
 &= \sum_{MN} C_{MN,i}^{A^*B^0} |\Psi_{1M}^{A^*B^0}\rangle |\Psi_{0N}^{A^0B^*}\rangle + \sum_{MN} C_{MN,i}^{A^0B^*} |\Psi_{0M}^{A^*B^0}\rangle |\Psi_{1N}^{A^0B^*}\rangle \\
 &\approx C_i^{A^*B^0} |\Psi_{00}^{A^*B^0}\rangle + C_i^{A^0B^*} |\Psi_{00}^{A^0B^*}\rangle
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

dargestellt werden können. Die Näherung in der letzten Zeile in Gl. 2.24 ist zulässig, wenn V klein genug ist, um die Betrachtung auf die beiden niedrigsten Schwingungszustände ($i = 0, 1$) zu beschränken.

Mit dem Übergangsmoment $\mu_{0,*}$ des Monomers und dem Dimergrundzustand $|\Psi^{\text{Dimer}^0}\rangle$ lassen sich aus der Linearkombination

$$\langle \Psi_i^{\text{Dimer}^0} | \hat{\mu} | \Psi_i^{\text{Dimer}^*} \rangle = \mu_{0,*} \left(\sum_{MN} |C_{MN,i}^{A^*B^0} \langle \chi_0^{A^0} | \chi_M^{A^*} \rangle|^2 \delta_{0N} \right) + \mu_{0,*} \left(\sum_{MN} |C_{MN,i}^{A^0B^*} \langle \chi_0^{B^0} | \chi_M^{B^*} \rangle|^2 \delta_{0N} \right) \tag{2.25}$$

die Dimerübergangsmomente bestimmen [86, 96].

Ist Δ_0 kleiner als die niedrigste Schwingungsfrequenz und liegen keine Resonanzen mit höheren Schwingungszuständen vor, so ergibt sich die energetische Aufspaltung aus der Betragsdifferenz der beiden kleinsten Energieeigenwerte des Dimers zu

$$\Delta = \sqrt{\Delta_0^2 + 4\tilde{V}^2}. \tag{2.26}$$

Um die Koeffizienten der vereinfachten Gesamtwellenfunktion in Gl. 2.24 zu bestimmen, muss das Eigenwertproblem

$$\begin{pmatrix} -\Delta_0/2 & \tilde{V} \\ \tilde{V} & \Delta_0/2 \end{pmatrix} = \Delta \begin{pmatrix} -\cos(\Theta) & \sin(\Theta) \\ \sin(\Theta) & \cos(\Theta) \end{pmatrix} \tag{2.27}$$

gelöst werden. Die Elemente der Hamiltonmatrix ergeben sich, unter Abzug der adiabatischen Übergangsenergie, aus Gl. 2.22 und 2.23. Als Lösung für die beiden Eigenzustände mit den Energien $\pm\Delta$ erhält man die Eigenvektoren $\begin{pmatrix} \cos(\Theta/2) \\ \sin(\Theta/2) \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} -\sin(\Theta/2) \\ \cos(\Theta/2) \end{pmatrix}$.

2.2.4 Grenzfälle des Kopplungsverhaltens

In Abhängigkeit von der Kopplungsstärke V lassen sich in der Theorie des Energietransfers verschiedene Grenzfälle unterscheiden [14, 77, 97]. Ausschlaggebend ist dafür das Verhältnis der elektronischen Kopplung zu einer Dephasierungskonstanten. Diese beschreibt den Einfluss der Umgebung auf das Supersystem und daher, wie schnell die Phaseninformation zwischen Donor und Akzeptor verschwindet.

Im Grenzfall schwacher Kopplung verläuft die intramolekulare Relaxation wesentlich schneller als der Energietransferprozess. Die Zustände von Donor und Akzeptor sind stark an den Monomeren lokalisiert und die Anregungsenergie wird über einen *Hopping*-Mechanismus übertragen. Nur im Falle schwacher Kopplung ist es, wie bereits beschrieben, sinnvoll, eine Ratenkonstante für den Transferprozess anzugeben. Unter diesen Voraussetzungen findet inkohärenter EET statt.

Liegt starke Kopplung vor, mischen Donor- und Akzeptorzustände zu einem neuen, delokalisierten Zustand, in den der angeregte Zustand relaxiert. Die Phaseninformation bleibt erhalten und die Wahrscheinlichkeit, den angeregten Zustand auf einem Chromophor lokalisiert zu finden, wird zu einer oszillierenden Funktion [46]. Für diesen kohärenten Vorgang lässt sich keine Transferrate angeben, da der angeregte Zustand nie vollständig lokalisiert vorliegt.

Im intermediären Bereich der Kopplungsstärke kommt es zu teilweise delokalisierten Zuständen. Die Wahrscheinlichkeit, die Anregung lokalisiert anzutreffen, lässt sich mit dem Verhalten eines gedämpften Oszillators vergleichen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bichromophore ist es nicht ausreichend, die Lokalisierung von Anregungsenergien aufgrund der elektronischen Wellenfunktion zu bestimmen, da für sämtliche Systeme $V \ll \lambda_r/4$ gilt. Ob kohärenter oder inkohärenter EET stattfindet, hängt vom vibronischen Teil der Wellenfunktion ab. Das Vorliegen starker oder schwacher Kopplung entscheidet sich bei tiefen Temperaturen (1,2 K im Experiment) durch die elektronische Kopplung im Vergleich zur Lageenergieverteilung [86]. Ein Dimer unterliegt letzterer aufgrund der statischen Unordnung in seiner Umgebung. Dieser Energieunterschied verursacht eine Verschiebung Δ_0 der diabatischen Potentialkurven gegeneinander (Abb. 2.4). Die statistische Wahrscheinlichkeitsverteilung von Δ_0 gehorcht

$$P(\Delta_0) = \frac{2}{\sqrt{2\pi\sigma_{\Delta_0}^2}} \cdot e^{-\frac{\Delta_0^2}{2\sigma_{\Delta_0}^2}} . \quad (2.28)$$

2.2 Das vibronische Kopplungsmodell

Als Kenngröße der Verteilungsfunktion dient die Standardabweichung σ_{Δ_0} , die sich experimentell aus der Energieverteilung des $S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$ -Übergangs im Monomer ergibt.

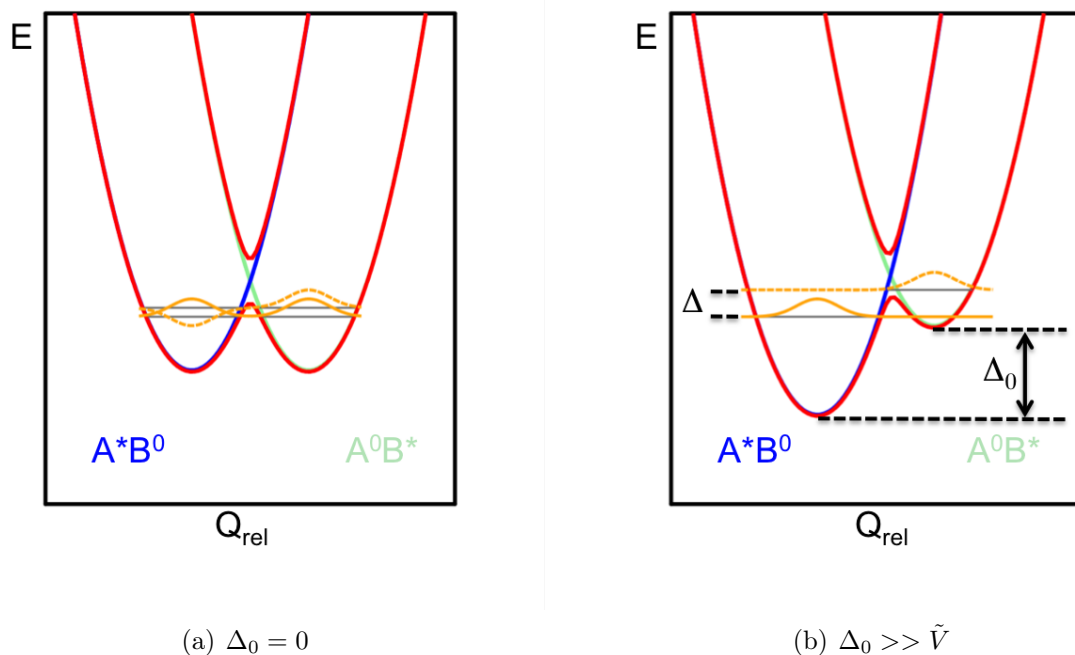


Abbildung 2.4: Einfluss der Lageenergie Δ_0 auf die Lokalisierung der Schwingungswellenfunktionen (orange)

Ist in einem Bichromophor $\Delta_0 = 0$ (Abb. 2.4(a)), so bilden die symmetrische und antisymmetrische Linearkombination der Schwingungswellenfunktion der diabatischen Zustände die niedrigsten Schwingungswellenfunktionen im S_1 -Zustand. Die Anregung im Schwingungsbeitrag ist somit delokalisiert, während der elektronische Anteil der Wellenfunktion nur im Bereich $Q_{\text{rel}} = 0$ delokalisiert vorliegt. Im Fall von $V \ll \lambda_r/4$ sind die Schwingungszustände aufgespalten und für die energetische Aufspaltung in Abb. 2.4 gilt $\Delta = 2\tilde{V} = 2VF_{00}$, wobei \tilde{V} die effektive Kopplungsstärke darstellt. Diese erhält man durch Wichtung der Kopplung V mit dem FC-Faktor $F_{00} = \langle \chi_0^{A^0} | \chi_0^{A^*} \rangle \langle \chi_0^{B^*} | \chi_0^{B^0} \rangle$ des $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$ -Übergangs entsprechend Gl. 2.23. Der jeweils relevante FC-Faktor F_{i0} ist direkt über $F_{i0} = \frac{S^i}{i!} \cdot e^{-S}$ mit dem entsprechenden HR-Faktor S verknüpft.

Treten unterschiedliche Lageenergien für beide Chromophore auf, entscheiden die Größen σ_{Δ_0} und V beziehungsweise Δ_0 und \tilde{V} , wie stark lokalisiert die Schwingungsfunktionen vorliegen. Gilt $|\tilde{V}/\sigma_{\Delta_0}| > 0,34$, so kommt es zu einer Delokalisierung der Anregung des Dimerzustands und wir bezeichnen diesen Fall als *starke elektronische Kopplung* [86]. Dieses Kriterium wird in Kapitel 4.2 und Anhang C.1 abgeleitet und erläutert. Delokalisierte Zustände führen zu einem kohärenten Beitrag bei der Messung spektroskopischer Observablen. Das Auftreten von Superradianz ist möglich [98].

Wird hingegen $|\tilde{V}/\sigma_{\Delta_0}| < 0,34$, so kommt es in den meisten Fällen zu einer Entkopplung der Schwingungswellenfunktionen an den beiden Einzelchromophoren (Abb. 2.4(b)). Die Phaseninformation geht komplett verloren und es liegt der Fall *schwacher elektronischer Kopplung* vor. Der energetisch tiefste Zustand verbleibt lokalisiert. Der höherliegende Zustand hingegen kann mit anderen Schwingungszuständen des zweiten Chromophors in Resonanz treten [39]. Es kommt zu einem inkohärenten EET-Vorgang, für den eine Raten-gleichung analog zu Gl. 2.3 und 2.7 angesetzt werden kann [74–76].

2.3 Das System-Bad-Modell

Vibronische Spektren von Molekülen in einer Matrix lassen sich über Ankopplung des Moleküls an ein Wärmebad beschreiben. Hierzu kann das *Brownsche Oszillatormodell für Kernbewegungen* (BO-Modell) verwendet werden. Es beruht auf dem in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Kopplungsmodell [22]. Darin geht man von einem System aus, das zwei elektronische Energieniveaus besitzt. Die beiden elektronischen Zustände koppeln, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, linear an einzelne harmonische Oszillatoren, die Molekülschwingungen repräsentieren. Hinzu kommt nun die Ankopplung an ein Wärmebad. Dieses wird über seine spektrale Dichte charakterisiert, die sich aus unendlich vielen harmonischen Oszillatoren zusammensetzt. Die Linienform eines Spektrums resultiert aus der Dämpfung der intramolekularen Schwingungen durch Kopplung an die Badmoden.

Zur Bestimmung der Antwortfunktionen für lineare Elektronen-Phononen-Kopplung (EP-Kopplung) eines Zweiniveausystems wird in der Literatur die Möglichkeit beschrieben, eine Kumulantenentwicklung durchzuführen [22]. Diese kann nach der zweiten Ordnung abgebrochen werden.

2.3.1 Die spektrale Dichte

Der Gesamthamiltonoperator zur Beschreibung von System-Bad-Kopplung

$$H = \sum_a |a\rangle H_a \langle a| \quad \text{mit} \quad H_a = H_S^{(a)} + H_B^{(a)} + H_{SB}^{(a)} \quad (2.29)$$

setzt sich, unter Verwendung der elektronischen Quantenzahl a , zusammen aus Beiträgen für den Hamiltonoperator des Systems $H_S^{(a)}$, das umgebende Phononenbad $H_B^{(a)}$ und einem Kopplungsterm $H_{SB}^{(a)}$ jeweils bezüglich des elektronischen Zustands $|a\rangle$. Es gilt

$$H_S^{(a)} = |a\rangle E_a \langle a| \quad \text{und} \quad H_B^{(a)} = H_B = \hbar \sum_k \omega_k \left(b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2} \right) \quad (2.30)$$

mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Phononen b_k^\dagger und b_k sowie den zugehörigen Frequenzen ω_k . Den Ausdruck für $H_{SB}^{(a)}$ erhält man über die Entwicklung der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche des relevanten Gesamtsystems

$$V^{(a)}(\{q\}, \{Q\}) = \underbrace{V_{\text{harm}}(\{q\}^{(a)}) + V_{\text{harm}}(\{Q\})}_{\text{Kraftbeitrag}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial V^{(a)}}{\partial q_i^{(a)} \partial Q_k} \Big|_0 q_i^{(a)} Q_k}_{\text{lineare Kopplung}} + \dots \quad (2.31)$$

Die Kernkoordinaten der Moleküle werden mit $\{q\}^{(a)}$ bezeichnet, die Phononenkoordinaten des Wärmebads mit $\{Q\}$. In Gl. 2.31 resultiert, aufgrund des elektronischen Übergangs, ein harmonischer Kraftbeitrag. Dieser ist äquivalent zum *Spin-Boson-Modell* [20, 21]. Der zweite Term, der linear in der Schwingungskordinate ankoppelt, ist gerade diejenige Kopplung, die üblicherweise im BO-Modell benutzt wird. Der jeweilige Term aus Gl. 2.31 ist in den Kopplungsausdruck

$$H_{SB}^{(a)} = |a\rangle \langle a| V^{(a)}(\{q\}, \{Q\}) |a\rangle \langle a| \quad (2.32)$$

einzusetzen. Die lineare Antwort, die das Spektrum bestimmt, wird durch eine Zeitkorrelationsfunktion (ZKF) $J(t)$ der Störung des Systems, also $H_{SB}^{(a)}$, festgelegt. Sie hat die Form

$$J(t) = \langle H_{SB}^{(a)}(t) H_{SB}^{(a)}(0) \rangle, \quad (2.33)$$

wobei $H_{SB}^{(a)}(t) = e^{i(H_S^{(a)}+H_B)t/\hbar} H_{SB}^{(a)} e^{-i(H_S^{(a)}+H_B)t/\hbar}$ bedeutet. Mit den spitzen Klammern wird die thermische Mittelung angedeutet. Sie entspricht für eine Größe A der Berechnung von $\langle A \rangle = Tr\{A\rho_\beta\}$ mit dem Dichteoperator des thermischen Gleichgewichts $\rho_\beta = Z^{-1}e^{-\beta H_S^{(a)}}$. Bei Gl. 2.33 handelt es sich um eine Autokorrelationsfunktion. In dieser wird das Verhalten einer Funktion zu verschiedenen Zeitpunkten betrachtet. Die Korrelation überlagert diese Funktion mit sich selbst. Dabei wird die eine Datenreihe um das Vielfache eines Zeitintervalls verschoben. Besteht zwischen den beiden Funktionen eine Beziehung, die nicht nur zufällig ist, so nimmt die Korrelation einen Wert > 0 an.

Eine literaturbekannte Methode, die optische Antwortfunktion eines Systems zu finden, ist die Durchführung einer Kumulantenentwicklung bis zur zweiten Ordnung [22]. Dazu wird die komplexwertige Autokorrelationsfunktion

$$C(t) = C'(t) + iC''(t) \quad (2.34)$$

benötigt. Durch sie wird die Kopplung zwischen den Schwingungszuständen eines Systems beschrieben. Sie berechnet sich unter Verwendung des Zusammenhangs

$$J(t) = \text{Re } C(t) = C'(t) \quad (2.35)$$

gemäß

$$C(t) = \frac{1}{\hbar^2} Tr\{\rho_\beta H_{SB}^{(a)}(t) H_{SB}^{(a)}(0)\}. \quad (2.36)$$

Real- und Imaginärteil $C'(t)$ und $C''(t)$ werden im BO-Modell von der zeitabhängigen elektronischen Energielücke U über

$$U \equiv H_\star - H_0 - \hbar Tr\{(H_\star - H_0)\rho_0\} = \hbar \sum_i \omega_i \mathbf{q}_i \mathbf{d}_i \quad (2.37)$$

(Vgl. Kapitel 2.2.1) und dem vibronischen Dichteoperator des Systems im Grundzustand ρ_0 bestimmt:

$$C'(t) \equiv \frac{1}{2\hbar^2} [Tr\{U(t)U(0)\rho_0\} + Tr\{U(0)U(t)\rho_0\}], \quad (2.38)$$

$$C''(t) \equiv -\frac{i}{2\hbar^2} [Tr\{U(t)U(0)\rho_0\} - Tr\{U(0)U(t)\rho_0\}]. \quad (2.39)$$

U stellt ein Maß der System-Bad-Kopplung für verschobene harmonische Oszillatoren dar. Durch Fouriertransformation (FT) in den Frequenzraum ergibt sich die *spektrale Dichte*

$$C(\omega) = 2 \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} C(t) = C'(\omega) + C''(\omega) \quad (2.40)$$

mit

$$C'(\omega) = 2 \int_0^\infty dt \cos(\omega t) C'(t) \quad \text{und} \quad C''(\omega) = 2 \int_0^\infty dt \sin(\omega t) C''(t). \quad (2.41)$$

Beide Funktionen sind reell, wobei $C'(\omega)$ gerade und $C''(\omega)$ ungerade ist.

Die spektrale Dichte $C(\omega)$ genügt der detailed-balance-Bedingung. Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit $W(|a\rangle)$ im Gleichgewicht einen Zustand $|a\rangle$ zu finden, multipliziert mit der Übergangswahrscheinlichkeit $P(|a\rangle \rightarrow |b\rangle)$ in einen Zustand $|b\rangle$ gerade gleich dem Produkt $W(|b\rangle) \cdot P(|b\rangle \rightarrow |a\rangle)$ ist. Daher ergibt sich für die zeitliche Reversibilität

$$C(-\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} C(\omega). \quad (2.42)$$

Über das Fluktuations-Dissipations-Theorem lassen sich die Gleichungen

$$C'(\omega) = \coth(\beta\hbar\omega/2) C''(\omega), \quad (2.43)$$

$$C(\omega) = [1 + \coth(\beta\hbar\omega/2)] C''(\omega) \quad (2.44)$$

aufstellen. Das Theorem besagt, dass der dissipative Anteil einer Reaktion proportional zu den Fluktuationen innerhalb eines Systems ist und sich dieser Zusammenhang über Kreisfrequenz und Temperatur darstellen lässt. Die Beziehung zwischen $C'(\omega)$ und $C''(\omega)$ in Gl. 2.43 stellt eine Verbindung zwischen Antwort- und Korrelationsfunktion her. Daraus ergibt sich, dass $C'(t)$ und $C''(t)$ nicht unabhängig voneinander sind. Die spektrale Dichte $C(\omega)$ besitzt allerdings eine klassische Interpretation, während dies für $C(t)$ nicht der Fall ist.

Zur Charakterisierung des Wärmebads, das die Umgebung des Systems modelliert, wird die Größe $C''(\omega)$ herangezogen, da sie im Falle eines harmonischen Bads temperaturunabhängig ist. Unter Verwendung von Gl. 2.43 kann $C(t)$ nun als

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cos(\omega t) \coth(\beta\hbar\omega/2) C''(\omega) - i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sin(\omega t) C''(\omega) \quad (2.45)$$

ausgedrückt werden. Mit [22] Gl. 8.13a wird die sich aus der Kumulantenentwicklung ergebende Funktion, die sogenannte Linienformfunktion,

$$g(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{C(\omega)}{\omega^2} [e^{-i\omega t} + i\omega t - 1] \quad (2.46)$$

definiert und durch Einsetzen von Gl. 2.44 und 2.45 zu

$$g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega C''(\omega) \left\{ \frac{1 - \cos(\omega t)}{\omega^2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(\omega t) - \omega t}{\omega^2} \right\}. \quad (2.47)$$

Der Boltzmannfaktor $\coth(\beta\hbar\omega/2)$ beschreibt hier die thermische Besetzung der Badmoden. Durch Kenntnis der Linienformfunktion $g(t)$ lassen sich die Zustandsdichten des elektronischen Absorptions- und Emissionsspektrums (vgl. Kapitel 2.3.2 Gl. 2.52 und 2.53) ableiten.

2.3.2 Die Zustandsdichte für Brownsche Oszillatoren

Unter Anwendung von Wicks Theorem lässt sich zeigen, dass innerhalb des BO-Modells die optische Antwortfunktion aus einer Kumulantenentwicklung bis zur zweiten Ordnung exakt ist, da alle Terme höherer Ordnung verschwinden. Man erhält die Korrelationsfunktion

$$C(t) = \sum_j \omega_j^2 S_j [(\bar{n}_j + 1) e^{-i\omega_j t} + \bar{n}_j e^{i\omega_j t}] \quad (2.48)$$

mit der thermisch gemittelten Besetzungszahl $\bar{n}_j = [e^{\beta\hbar\omega_j} - 1]^{-1}$ der jeweiligen Mode j , auch als Bosefunktion bezeichnet. Die daraus resultierende spektrale Dichte

$$C(\omega) = \sum_j S_j \omega_j^2 [(\bar{n}_j + 1) \delta(\omega - \omega_j) + \bar{n}_j \delta(\omega + \omega_j)] \quad (2.49)$$

enthält die temperaturunabhängige, ungerade Komponente

$$C'''(\omega) = \sum_j S_j \omega_j^2 [\delta(\omega - \omega_j) - \delta(\omega + \omega_j)]. \quad (2.50)$$

Aus ihr erhält man, unter Verwendung von Gl. 2.47, den Ausdruck für die Funktion der Linienverbreiterung im Falle diskreter Oszillatoren (DO)

$$g(t) = \sum_j S_j [(\coth(\beta\hbar\omega_j/2)(1 - \cos(\omega_j t))) + i(\sin(\omega_j t) - \omega_j t)]. \quad (2.51)$$

Die Zustandsdichte im elektronischen Absorptions- und Emissionsspektrum $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$ und $\sigma_{\text{fl}}(\omega)$ wird durch

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i(\omega - \omega_{*,0})t - g(t)}, \quad (2.52)$$

$$\sigma_{\text{fl}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i(\omega - \omega_{*,0} + 2\lambda_r)t - g^*(t)} \quad (2.53)$$

beschrieben. Hierbei tritt eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums gegenüber der Absorption auf, die der doppelten Gesamtreorganisationsenergie λ_r entspricht, dem sogenannten *Stokesshift*

$$\lambda_r = \hbar \sum_j \omega_j S_j. \quad (2.54)$$

Systeme, die in kondensierter Phase vorliegen, lassen sich durch Verwendung einer kontinuierlichen Verteilung an Oszillatoren beschreiben. Die Beiträge des Gesamthamiltonoperators aus Gl. 2.15 und 2.16 werden unter Austausch der Summation gegen Integration zu

$$H_0 = \frac{\hbar}{2} \int_0^\infty d\omega W(\omega) \omega (\mathbf{p}[\omega]^2 + \mathbf{q}[\omega]^2), \quad (2.55)$$

$$H_* = \hbar\omega_{*,0}^0 + \frac{\hbar}{2} \int_0^\infty d\omega W(\omega) \omega \{\mathbf{p}[\omega]^2 + [\mathbf{q}[\omega] + \mathbf{d}(\omega)]^2\}. \quad (2.56)$$

Die Anzahl an Oszillatoren im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ beträgt $W(\omega)d\omega$. $\mathbf{p}[\omega]$ und $\mathbf{q}[\omega]$ sind unendlich dimensionale Vektoren der kinetischen Energie sowie der Koordinaten für die Oszillatorfrequenzen ω . $\mathbf{d}(\omega)$ gibt die Auslenkung eines Oszillators der Frequenz ω an.

Eine häufig gewählte optische Antwortfunktion [22] lautet

$$C''(\omega) = 2\lambda \frac{\omega\Lambda}{\omega^2 + \Lambda^2} \quad (2.57)$$

mit der Reorganisationsenergie λ und der Modulationsfrequenz Λ des Oszillators für das umgebende Medium. Dieses Modell beinhaltet Relaxation und beschreibt einen überdämpften BO. Daraus ergibt sich, unter Verwendung der Matsubarafrequenzen $\nu_n \equiv 2\pi n/(\hbar\beta)$, die Linienformfunktion [21, 99, 100]

$$g(t) = g'(t) + ig''(t) \quad \text{mit} \quad (2.58)$$

$$g'(t) = (\lambda/\Lambda) \cot(\hbar\beta\Lambda/2) [e^{-\Lambda t} + \Lambda t - 1] + \frac{4\lambda\Lambda}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu_n t} + \nu_n t - 1}{\nu_n(\nu_n^2 - \Lambda^2)}, \quad (2.59)$$

$$g''(t) = -(\lambda/\Lambda) [e^{-\Lambda t} + \Lambda t - 1]. \quad (2.60)$$

3 Temperaturabhängigkeit von Schwingungsübergängen

Bei dem in Kapitel 2.3 skizzierten BO-Modell handelt es sich um ein Standardmodell zur Behandlung der Ankopplung von Molekülen an ein Wärmebad [14,22]. Allerdings wird das System lediglich durch zwei elektronische Zustände beschrieben, die linear an Oszillatoren ankoppeln und somit Molekülschwingungen darstellen sollen. Um dieses Modell zu verbessern, verwenden wir im Rahmen dieser Arbeit, statt den beiden elektronischen Energieniveaus, eine Franck-Condon gewichtete Zustandsdichte (FC-gewichtete Zustandsdichte) als Ausgangspunkt [14,33]. Um Berechnungen mit den vibronischen Zuständen durchführen zu können, ist die explizite Berechnung der FC-Faktoren erforderlich [15]. Dies ermöglicht die Berücksichtigung des Duschinskyeffekts auf die intramolekularen Schwingungen [13]. Eine in der Literatur beschriebene Möglichkeit, die Antwortfunktionen für lineare Elektronen-Phononen-Kopplung (EP-Kopplung) eines Zweiniveausystems zu finden, ist es, eine Kumulantenentwicklung durchzuführen [22]. Diese kann nach der zweiten Ordnung abgebrochen werden. Dieses Vorgehen wenden wir statt auf elektronische nun auf vibronische Übergänge an. Alternativ lassen sich störungstheoretische Rechnungen in zweiter Ordnung innerhalb der sogenannten Markovnäherung durchführen. Dieser Ansatz wird als Multi-Level Redfieldtheorie bezeichnet [14,34]. Wir zeigen, dass die Ergebnisse der Kumulantenentwicklung und der Redfieldtheorie in der zeitlich lokalen Variante, unter der *Säkularnäherung*, übereinstimmen, sofern keine entarteten Zustände vorliegen (Vgl. Anhang A.2) [33]. Mein Ziel war es, die Temperaturabhängigkeit von Schwingungsübergängen, die an ein Wärmebad ankoppeln, zu berechnen. Um lineare Kopplung an das Bad zu beschreiben, verwenden wir sowohl eine Kumulantenentwicklung als auch einen Mori-Ansatz zweiter Ordnung [33]. Details können Anhang A entnommen werden. Dieser Ansatz kann nützliche Informationen zur Analyse vibronischer Spektren von Farbstoffmolekülen in einer amorphen Matrix liefern [18,19].

3.1 Theoretische Grundlagen

3.1.1 Die Zustandsdichte für Schwingungsübergänge

Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems zur Beschreibung von System-Bad-Modellen $H = \sum_a |a\rangle H_a \langle a|$ mit $H_a = H_S^{(a)} + H_B^{(a)} + H_{SB}^{(a)}$ ist durch Gl. 2.29 in der Born-Oppenheimer-Näherung definiert. Statt auf elektronische Zustände wirkt er nun allerdings auf vibronische. Zur Darstellung vibronischer Zustände verwenden wir die Schreibweise aus Kapitel 2.1.1 und führen sogenannte Einübergangsoperatoren [101]

$$\Pi_{aM,bN} = |aM\rangle \langle bN| \quad \text{und} \quad \Pi_{aM} = \Pi_{aM,aM} = |aM\rangle \langle aM| \quad (3.1)$$

ein. Mit diesen wird der Hamiltonoperator des Systems zu

$$H_S^{(a)} = \sum_M E_{aM} \Pi_{aM}. \quad (3.2)$$

Die Energien E_{aM} der vibronischen Zustände ergeben sich aus Gl. 2.6. Der Operator des harmonischen Phononenbads H_B bleibt derselbe wie in Gl. 2.30 und daher unabhängig vom elektronischen Zustand a . Den Hamiltonoperator $H_{SB}^{(a)}$ für lineare EP-Kopplung leiten wir in Kapitel 3.1.2 her.

Zur Berücksichtigung von System-Bad-Kopplung bei der Berechnung von Absorptions- und Emissionsspektren verwenden wir FC-gewichtete Zustandsdichten wie in Gl. 2.4 und 2.5 definiert. Das Auftreten der FC-Faktoren ist eine Folge der Condonnäherung. Ohne diese müssten die FC-Faktoren durch die jeweiligen Matrixelemente des Übergangsmoments ersetzt werden. Eine generalisierte, temperaturabhängige Zustandsdichte

$$\sigma_{\text{gen}}(\omega) = \sum_{N,M} |\langle bN|aM\rangle|^2 S_{aM,bN}(\omega) \quad (3.3)$$

lässt sich über die Spektralfunktion

$$S_{aM,bN}(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Pi_{aM,bN}(t) \Pi_{bN,aM}(0) \rangle_a \quad (3.4)$$

darstellen. Die Spektralfunktion ergibt sich je nach Modell der EP-Kopplung. Sie enthält alle Informationen über die spektrale Dichte des Phononenbads, die sogenannte gekoppelte

Zustandsdichte [26]. Die lineare Antwort des Systems wird durch die ZKF

$$\langle \Pi_{aM,bN}(t) \Pi_{bN,aM}(0) \rangle_a = Tr \{ \rho_a (e^{iHt/\hbar} \Pi_{aM,bN} e^{-iHt/\hbar}) \Pi_{bN,aM} \} \quad (3.5)$$

bestimmt. Die spitzen Klammern in Gl. 3.5 stehen für die thermische Mittelung unter Berücksichtigung des projizierten Dichteoperators $\rho_a = Z_a^{-1} e^{-\beta H_a}$ mit $Z_a = Tr \{ e^{-\beta H_a} \}$. Die Spur bezieht sich entsprechend $Tr \{ \dots \} = Tr_S Tr_B \{ \dots \}$ sowohl auf die System- als auch auf die Badvariablen. Die Zustandsdichte ergibt sich nach Gl. 3.3 und 3.4 aus der FT der ZKF in Gl. 3.5. Die Auswertung der ZKF mit Hilfe einer Kumulantenentwicklung wird in Anhang A.1 beschrieben.

Die Wechselwirkung im Gesamtsystem lässt sich in einem kompletten Satz an Eigenzuständen $|aM\rangle$ des Hamiltonoperators entwickeln. Dies geschieht unter Verwendung der Definition aus Gl. 3.2 für H_S sowie

$$H_{SB} = \sum_{aM,bN} H_{SB}^{(aM,bN)} \Pi_{aM,bN} \quad \text{mit} \quad H_{SB}^{(aM,bN)} = \langle aM | H_{SB} | bN \rangle. \quad (3.6)$$

Damit wird Gl. 2.33 zu

$$J(t) = \sum_{aM,bN} \sum_{a'M',b'N'} H_{SB}^{(aM,bN)} H_{SB}^{(a'M',b'N')} \langle \Pi_{aM,bN}(t) \Pi_{b'N',a'M'}(0) \rangle. \quad (3.7)$$

Daraus lässt sich der Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle \Pi_{aM,bN}(t) \Pi_{b'N',a'M'}(0) \rangle &= Z^{-1} Tr \{ e^{-\beta H_S} e^{iH_S t/\hbar} \Pi_{aM,bN} e^{-iH_S t/\hbar} \Pi_{b'N',a'M'} \} \\ &= Z^{-1} \sum_{cO} e^{-\beta E_{cO}} \langle cO | e^{iH_S t/\hbar} | aM \rangle \langle bN | e^{-iH_S t/\hbar} | b'N' \rangle \langle a'M' | cO \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

entwickeln. Für die einzelnen Terme in Gl. 3.8 gilt $\langle cO | e^{iH_S t/\hbar} | aM \rangle = \delta_{cO,aM} e^{iE_{aM} t}$, $\langle bN | e^{-iH_S t/\hbar} | b'N' \rangle = \delta_{bN,b'N'} e^{iE_{bN} t}$ und $\langle a'M' | cO \rangle = \delta_{a'M',cO}$. Es folgt, dass nur Terme mit $aM = a'M'$ und $bN = b'N'$ übrig bleiben. Damit kann die ZKF schließlich als

$$J_{aM,bN}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \text{Re} \sum_{aM,bN} p(E_{aM}) |H_{SB}^{(aM,bN)}|^2 e^{i\omega_{aM,bN} t} \quad (3.9)$$

geschrieben werden. Wird sie über die Zeit integriert, findet man unter Verwendung der *Diracschen Deltafunktion* $\delta(\omega) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{\pm i\omega t}$ gerade einen Transferratenausdruck

$$k_{aM \rightarrow bN} = 2\pi \sum_{aM, bN} p(E_{aM}) |H_{SB}^{(aM, bN)}|^2 \delta(\omega - \omega_{aM, bN}) \quad (3.10)$$

wie er auch in Gl. 2.1 auftaucht. Eine alternative Darstellung der ZKF aus Gl. 3.9 durch Anwenden der Vollständigkeitsrelation unter Berücksichtigung der Zustände $|bN\rangle$ lautet

$$J_{aM, bN}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \operatorname{Re} \sum_{aM} \langle aM | \rho_\beta e^{iH_S t/\hbar} H_{SB} e^{-iH_S t/\hbar} H_{SB} | aM \rangle = \operatorname{Re} C(t) = C'(t). \quad (3.11)$$

Die Autokorrelationsfunktion der Kopplung zwischen den einzelnen Zuständen $C(t) = \frac{1}{\hbar^2} \operatorname{Tr} \{ \rho_\beta H_{SB}(t) H_{SB}(0) \}$ ergibt sich analog zu Gl. 2.35 und 2.36.

3.1.2 Lineare Elektron-Phonon-Kopplung

Im Folgenden leiten wir die Antwortfunktion einer linearen EP-Kopplung direkt von einer FC-gewichteten Zustandsdichte ausgehend her, statt uns, wie in Kapitel 2.3.1, auf ein Zweiniveausystem mit angekoppelten Schwingungen zu beschränken.

Ein Ausdruck für $H_{SB}^{(a)}$ im Falle linearer EP-Kopplung lässt sich über die Entwicklung der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche $V^{(a)}(\{q\}, \{Q\})$ des Gesamtsystems ableiten. Dieses Gesamtsystem setzt sich aus dem jeweiligen Molekül mit den Kernkoordinaten $\{q\}^{(a)}$ sowie dem umgebenden Wärmebad mit den Phononenkoordinaten $\{Q\}^{(a)}$ zusammen. Geht man davon aus, dass das Bad unabhängig vom elektronischen Zustand des Moleküls ist, so gilt für die Phononenkoordinaten $\{Q\}^{(a)} = \{Q\}$. Zur Darstellung von $H_{SB}^{(a)}$ für lineare Kopplung an die Badmoden wird die Ableitung der Potentialhyperfläche und Entwicklung nach den Kernkoordinaten

$$\begin{aligned} W_k^{(a)}(\{q\}) &= \left. \frac{\partial V^{(a)}(\{q\}, \{Q\})}{\partial Q_k} \right|_{\{Q(0)\}} \\ &= \underbrace{W_k^{(a)}(\{q(0)\})}_{\text{Kraftbeitrag}} + \underbrace{\sum_i \left. \frac{\partial W_k^{(a)}}{\partial q_i^{(a)}} \right|_0}_{\text{lineare Kopplung}} q_i^{(a)} + \underbrace{\sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 W_k^{(a)}}{\partial q_i^{(a)} \partial q_j^{(a)}} \right|_0}_{\text{Terme höherer Ordnung}} q_i^{(a)} q_j^{(a)} + \dots \end{aligned} \quad (3.12)$$

benötigt. $\{Q(0)\}$ ist die Gleichgewichtsanordnung der Koordinaten Q_k . Durch $H_{SB}^{(a)}$ werden keine Übergänge zwischen Schwingungsniveaus in verschiedenen elektronischen Zuständen

induziert. Deren Kopplungsbeiträge an Phononen können als vernachlässigbar klein angesehen werden. Die relevanten Energiedifferenzen liegen in der Größenordnung elektronischer Übergangsenergien, die deutlich höher sind als typische Phononenfrequenzen.

In der zweiten Zeile in Gl. 3.12 existiert aufgrund des elektronischen Übergangs ein Kraftbeitrag analog zu Gl. 2.31, der dem *Spin-Boson-Modell* entspricht und nicht an der Position der Gleichgewichtsstruktur liegt. Der zweite Term, der linear in der Schwingungskordinate ankoppelt, ist derjenige, der im BO-Modell verwendet wird.

Aus Gl. 3.12 lässt sich eine globale Kopplungskonstante g_k gemäß

$$W_k^{(a)}(\{q\}) = g_k \cdot \omega_k \sqrt{2\omega_k/\hbar} \cdot \hat{W}_k^{(a)}(\{q\}) \quad (3.13)$$

extrahieren. Durch Einführen dieser Größe sowie der Definition der Kopplungsmatrixelemente

$$G_{M,N}^{(a,k)} = \omega_k g_k X_{M,N}^{(a,k)} \quad \text{mit} \quad X_{M,N}^{(a,k)} = \langle aM | \hat{W}_k^{(a)}(\{q\}) | aN \rangle \quad (3.14)$$

ergibt sich mit Gl. 3.12 der Kopplungsterm $H_{SB}^{(a)}$ zu

$$\begin{aligned} H_{SB}^{(a)} &= \sum_{M,N} \sum_k |aM\rangle \langle aM | W_k^{(a)}(\{q\}) | aN \rangle \langle aN | \cdot Q_k \\ &= \sum_{M,N} \sum_k \omega_k g_k X_{M,N}^{(a,k)} B_k \Pi_{aM,aN} \\ &= \sum_{M,N} \sum_k G_{M,N}^{(a,k)} B_k \Pi_{aM,aN}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

In Gl. 3.15 wird $Q_k = \sqrt{\hbar/2\omega_k} B_k$ mit $B_k = b_k^\dagger + b_k$ verwendet.

Die Dynamik des Systems wird über verschiedene ZKF der Badoperatoren berücksichtigt (Vgl. Kapitel A.1). Innerhalb der harmonischen Näherung lässt sich der Schwingungszustand $|aM\rangle$ mit einzelnen harmonischen Oszillatoren entsprechend $|aM\rangle = |m_1, \dots, m_n\rangle_a$ schreiben. Für die Matrixelemente zweier Zustände im gleichen elektronischen Zustand aus Gl. 3.14 gilt dann

$$\langle aM | \hat{W}_k^{(a)}(q_i^{(a)}) | aM' \rangle = \Pi_{k \neq i} \delta_{m_k, m'_k} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_i^{(a)}}} \left(\sqrt{m'_i + 1} \delta_{m_i, m'_i + 1} + \sqrt{m'_i} \delta_{m_i, m'_i - 1} \right). \quad (3.16)$$

Von zentraler Bedeutung in unseren Modellrechnungen sind die Matrixelemente $X_{M,N}^{(a,k)}$. Sie bestimmen, welche Prozesse Einfluss auf die Linienverbreiterung und -verschiebung in Spektren nehmen. Der Kraftbeitrag in Gl. 3.12 bedingt lediglich resonante Übergänge. Die lineare Kopplung entspricht dem BO-Modell. Durch die Terme höherer Ordnung werden weitere Vibrationsniveaus und somit Beiträge hinzugenommen. Besitzen zwei elektronische Zustände gleiche, harmonische Potentialhyperflächen, die nur eine lineare Verschiebung ihrer Normalmoden aufweisen, so erhält man die gleiche Beziehung für Energielücke und HR-Faktoren wie im BO-Modell. Es erfolgt eine lineare Kopplung der Badoszillatoren in q_i und Q_k an den elektronischen Grundzustand. Frühere Untersuchungen, beispielsweise von Jang *et al.* [23], basieren auf einem Modell, das nur den Kraftterm aus Gl. 3.12 in die EP-Kopplung einbezieht. Dieser Ansatz ist allerdings ungeeignet um Anharmonizitäten oder den Duschinskyeffekt zu berücksichtigen.

Vergleich mit anderen Kopplungshamiltonoperatoren

Um den kompletten Hamiltonoperator für ein Gesamtsystem aus einem Molekül sowie einem Phononenbad zu definieren, benötigt man, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, neben den Operatoren für System H_S und Bad H_B (Gl. 3.2) auch den Kopplungsterm H_{SB} . Mit H_{SB} aus Gl. 3.15 wird die Kopplung der vibronischen Zustände untereinander innerhalb eines elektronischen Zustands berücksichtigt. Da im BO-Modell für sämtliche Molekülfrequenzen $\omega_i = 0$ gilt, muss für dieses Modell H_{SB} anders aufgebaut sein. Mit $\omega_i = 0$ wären die Kopplungsmatrixelemente $X_{aM,bN}$ unter Verwendung von Gl. 3.16 Deltafunktionen, wodurch keine endliche Linienbreite im Spektrum resultiert.

Um System-Bad-Kopplung für ein Zweizustandssystem zu beschreiben, existieren in der Literatur verschiedene Anätze für den Hamiltonoperator. In [23] lautet dieser

$$H = |0\rangle E_0 \langle 0| + |\star\rangle (E_\star + \delta H_B) \langle \star| + H_B. \quad (3.17)$$

Der Teil $|0\rangle E_0 \langle 0| + |\star\rangle E_\star \langle \star| + H_B$ ist analog zu $H_S + H_B$ in Gl. 3.2 definiert. Somit entspricht $|\star\rangle \delta H_B \langle \star|$ in [23] dem Kopplungsterm H_{SB} . Für δH_B gilt

$$H_{SB} = \delta H_B = \hbar \sum_k c_k (b_k^\dagger + b_k) / \sqrt{2\omega_k}, \quad (3.18)$$

3.1 Theoretische Grundlagen

wobei der Index k über die Badmoden läuft. Der Vergleich von Gl. 3.18 mit Gl. 3.15 ergibt

$$\sum_{M,N} \sum_k \sqrt{2\omega_k^3} g_k X_{M,N}^{(a,k)} \Pi_{aM,aN} = \hbar \sum_k c_k. \quad (3.19)$$

Die Summe über sämtliche c_k beinhaltet folglich die Kopplungskonstanten g_k . Eine nähere Spezifizierung der c_k wird in [23] nicht gegeben.

Ein weiterer literaturbekannter Ansatz ist der Hamiltonoperator diskreter Oszillatoren, der durch Gl. 2.14 bis 2.16 beschrieben wird [22]. Ausmultiplizieren des Hamiltonoperators für den angeregten Zustand aus Gl. 2.16 ergibt drei verschiedene Beiträge

$$H_\star = \underbrace{\hbar\omega_{\star,0}^0}_{E_\star} + \underbrace{\frac{\hbar}{2} \sum_j \omega_j \mathbf{d}_j^2}_{\delta\bar{H}_B = U} + \underbrace{\frac{\hbar}{2} \sum_j \omega_j \mathbf{q}_j^2}_{H_0 \cong H_B}. \quad (3.20)$$

Der erste Teil gibt die elektronische Energie des angeregten Zustands E_\star an.

Der dritte Term sieht wie der Grundzustandsoperator H_0 aus, mit dem Unterschied, dass er auf den angeregten Zustand angewendet wird. Dieser Ansatz liefert eine Beschreibung des umgebenden Bads und entspricht daher H_B .

Der zweite Term stellt das Kopplungselement $\delta\bar{H}_B$ beziehungsweise H_{SB} dar. Er enthält neben den Modenkoordinaten \mathbf{q}_j auch deren Auslenkung \mathbf{d}_j zwischen den beiden Energieniveaus und ist die elektronische Gesamtenergielücke U aus Gl. 2.37.

Bringt man den kompletten Hamiltonoperator aus Gl. 2.14 in die Form von Gl. 3.17, so lautet dieser

$$\begin{aligned} H &= |0\rangle H_0 \langle 0| + |\star\rangle (E_\star + \delta\bar{H}_B) \langle \star| + |\star\rangle H_0 \langle \star| \\ &= |0\rangle E_0 \langle 0| + |\star\rangle (E_\star + U) \langle \star| + H_B. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Unter Verwendung der Definition der HR-Faktoren aus Kapitel 2.3.2 ergibt sich

$$H_{SB} = U = \hbar \sum_j \omega_j \mathbf{q}_j \sqrt{2S_j}. \quad (3.22)$$

Der Vergleich dieses Ausdrucks mit Gl. 3.15 gestaltet sich schwierig, da die Größen in beiden Gleichungen unterschiedliche Informationen beinhalten. Die HR-Faktoren definieren sich nur über die Verschiebung der Potentialflächen der elektronischen Zustände des Sys-

tems gegeneinander. Daher ist dieses Modell nicht in der Lage, eine Duschinskyrotation zu berücksichtigen.

3.1.3 Die Zustandsdichte für lineare Elektron-Phonon-Kopplung

In Anhang A.1 wird dargestellt, wie sich die lineare Antwort des Systems mittels Kumulantenentwicklung ermitteln lässt [22]. Werden die resultierende ZKF sowie Gl. A.3 in Gl. 3.4 eingesetzt, nimmt die Spektralfunktion die Form

$$S_{aM,bN}(\omega) = \frac{1}{\pi\hbar} p(E_{aM}) \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{aM,bN})t - \mathcal{K}_{aM,bN}(t)} \quad (3.23)$$

an.

Desweiteren wird in Anhang A.2 gezeigt, dass sich die gleiche Spektralfunktion aus einer generalisierten *Redfieldtheorie* ableiten lässt [14]. Beide Ansätze kommen bei Anwendung der Markovnäherung zum gleichen Ergebnis, sofern keine entarteten Zustände vorliegen. In der Markovnäherung bestimmt, über einen beliebig langen Zeitraum, nur der aktuelle Systemzustand die weitere Dynamik des Systems im Wärmebad. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem kurzen Erinnerungsvermögen. Die Korrelationsdauer ist klein gegenüber der Relaxationszeit des Systems. Für die reduzierte Dichtematrix muss die zeitlich lokale Variante der Bewegungsgleichung herangezogen werden [102–105]. Außerdem wird die sogenannte *Säkularnäherung* angewendet, die für eine Entkopplung der zeitlichen Entwicklung von Kohärenzen und der Besetzung von Zuständen sorgt. Nicht-Markovsche Terme sind zu berücksichtigen, da innerhalb der Markovnäherung keine PSBs auftreten. Die Kumulante $\mathcal{K}_{aM,bN}(t)$ aus Gl. A.10 beziehungsweise Gl. 3.23 lässt sich als

$$\mathcal{K}_{aM,bN}(t) = \mathcal{K}_{aM}^*(t) + \mathcal{K}_{bN}(t) - \mathcal{K}_{aM,bN}^{(0)}(t) \simeq \mathcal{K}_{aM}^*(t) + \mathcal{K}_{bN}(t) \quad (3.24)$$

ausdrücken und bestimmt die Linienform eines Übergangs im Spektrum. Die Terme, die zur reinen Dephasierung (0) beitragen, werden im Folgenden vernachlässigt. Weiter nehmen wir an, dass $\hat{W}_k^{(a)}(\{q\})$ unabhängig vom Modenindex k ist und für die Matrixelemente aus Gl. 3.14 somit $\langle X_{M,N}^{(a,k)} \rangle_B = X_{M,N}^{(a)}$ gilt. Die Mittelung erfolgt bezüglich H_B . Für die Kumulanten aus Gl. 3.24 gilt mit $\omega_{M,L}^{(a)} \equiv \omega_{aM,aL}$, wie in Gl. A.29 gezeigt,

$$\mathcal{K}_{aM}(t) = \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 g(\omega_{M,L}^{(a)}, t) \quad \text{mit} \quad g(\omega, t) = \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega t''} C(t''). \quad (3.25)$$

Die ZKF der Badoperatoren $C(t)$ wird komplett durch die spektrale Dichte $C''(\omega)$ oder die gewichtete Zustandsdichte $J(\omega)$ bestimmt. Dies wird in Anhang A.3 durch Gl. A.25, A.26 und A.27 beschrieben. Daher ist $C'''(\omega)$ die zentrale Größe zur Charakterisierung der vibronischen Zustandsdichte [23].

Je nach Form der Funktion $g(\omega, t)$ lassen sich die Kumulanten aus Gl. 3.24 in den HR-Faktor $S_{aM,bN}$, eine Linienverbreiterung $\Gamma_{aM,bN} = \Gamma_{aM} + \Gamma_{bN}$, eine Frequenzverschiebung $\Lambda_{aM,bN} = \Lambda_{aM} - \Lambda_{bN}$ und einen explizit zeitabhängigen Term $\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)$ zerlegen nach

$$\mathcal{K}_{aM,bN}(t) = S_{aM,bN} + (\Gamma_{aM,bN} + i\Lambda_{aM,bN}) \cdot t + \hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t). \quad (3.26)$$

Nähere Erläuterungen finden sich in Anhang A.3. Die HR-Faktoren $S_{aM,bN}$ sind temperaturabhängige Integrale der Frequenz über die gekoppelte Zustandsdichte und daher proportional zum Quadrat der Kopplungskonstanten g_k . $\Gamma_{aM,bN}$ und $\Lambda_{aM,bN}$ entsprechen der inversen Lebensdauer eines Zustands beziehungsweise dessen Reorganisationsenergie. Der Term $\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)$ kann als Abweichung von idealem Markovverhalten angesehen werden, was impliziert, dass das Markovlimit erreicht ist, wenn der Realteil von $\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)$ deutlich kleiner als $\Gamma_{aM,bN}$ ist und der Imaginärteil gegenüber $\Lambda_{aM,bN}$ verschwindet. Mit Gl. 3.26 ergibt sich für die relative Intensität eines Übergangs

$$I_{aM,bN} = S_{aM,bN}(\omega)/p(E_{aM}) = \frac{\alpha_{aM,bN}}{\pi\hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{aM,bN} - \Lambda_{aM,bN})t - \Gamma_{aM,bN}t - \hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)}. \quad (3.27)$$

$\alpha_{aM,bN}$ bezeichnet den *Debye-Waller-Faktor* (DW-Faktor), der über $\alpha_{aM,bN} = e^{-S_{aM,bN}}$ mit dem entsprechenden HR-Faktor $S_{aM,bN}$ bestimmt wird.

Da die einzelnen Beiträge zur Kumulanten in Gl. 3.26 einen unterschiedlichen Einfluss auf die vibronische Spektralfunktion haben, betrachten wir im Folgenden einige Grenzfälle der EP-Kopplung. Wir nehmen an, dass sich der Dichteoperator zu Beginn unserer Betrachtung über die thermische Besetzung der Zustände $\sigma_{M,M}^{(a)} = \sigma_{aM} = p(E_{aM}) = Z_S^{-1} e^{-\beta E_{aM}}$ darstellen lässt (Vgl. Gl. A.3). Außerdem wird die reine Dephasierung $\mathcal{K}_{aM,bN}^{(0)}(t)$ aufgrund ihres geringen Beitrags nicht berücksichtigt.

Die Markovnäherung

Die Markovnäherung geht davon aus, dass die Relaxation des Bades wesentlich schneller erfolgt als diejenige der involvierten Schwingungszustände. Diese Annahme ermöglicht die

Vernachlässigung von $\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)$ in Gl. 3.26. Verwendet man, dass der reduzierte Dichteoperator $\sigma(t)$ in Gl. A.2 diagonal ist und die thermische Zustandsbesetzung durch Gl. A.3 bestimmt wird, so ergibt sich für die vibronische Spektralfunktion in Gl. 3.27

$$I_{aM,bN}(\omega) = \frac{\alpha_{aM,bN}}{\pi\hbar} \frac{\Gamma_{aM,bN}}{(\omega - \omega_{aM,bN} - \Lambda_{aM,bN})^2 + \Gamma_{aM,bN}^2}. \quad (3.28)$$

Die Markovnäherung bedingt eine komplette Dämpfung der PSBs. Die Form der ZPL wird durch die Lebensdauererweiterung Γ_{aM} festgelegt und man erhält Lorentzlinien mit frequenzabhängiger Dämpfung und Verschiebung. Die Markovnäherung ergibt sich durch Anwendung der in Kapitel A.2 beschriebenen Redfieldtheorie.

Schwache elektronische Kopplung

Für kleine HR-Faktoren $S_{aM,bN}$ und endliche Breiten $\Gamma_{aM,bN}$ kann eine Entwicklung derjenigen Terme in Gl. 3.27 vorgenommen werden, die nicht mit der Zeit anwachsen. Je nach spektraler Dichte wird

$$e^{-i(\omega - \omega_{aM,bN} - \Lambda_{aM,bN})t - \Gamma_{aM,bN}t - \hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)} \simeq e^{-i(\omega - \omega_{aM,bN} - \Lambda_{aM,bN})t - \Gamma_{aM,bN}t} (1 - \hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t) + \dots)$$

für kleine $\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t) = \hat{\mathcal{K}}_{aM}^*(t) + \hat{\mathcal{K}}_{bN}(t)$ zu einer guten Näherung. Die FT der Spektralfunktion ergibt mit dieser Entwicklung eine Nullphononenlinie (ZPL von zero-phonon-line) neben einer Reihe von Phononenseitenbanden (PSBs). Übergänge, an denen ein Phonon beteiligt ist, resultieren aus den Termen, die proportional zu $\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)$ sind, Zweiphononenübergänge skalieren mit $\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)^2$. Verschwindet die Linienbreite $\Gamma_{aM,bN}$, die für die Dämpfung der Funktion sorgt, oder geht $\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)$ ins Unendliche, so ist die geschilderte Entwicklung nicht möglich. Die Markovnäherung führt zur kompletten Dämpfung von PSBs. Ob überhaupt PSBs im Spektrum auftauchen, hängt stark von der Wahl der Spektraldichte ab. Sie bestimmt, welche Dämpfung Nicht-Markovsche Terme erfahren, da diese der Ursprung von PSBs sind [105].

Starke elektronische Kopplung

Für große HR-Faktoren klingen sämtliche Exponentialterme in Gl. 3.27 schnell ab. Daher genügt es, die Entwicklung von $g(\omega, t)$ über einen hinreichend kurzen Zeitraum zu betrach-

ten [23]. Hierfür nähert man

$$g(\omega, t) = \frac{1}{2} \hat{C} t^2 + \mathcal{O}(t^3). \quad (3.29)$$

Dabei ist \hat{C} über das Integral (Vgl. Gl. 2.45)

$$\hat{C} = C'(0) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega C''(\omega) \cos(\omega t) \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \quad (3.30)$$

definiert. Statt der Aufteilung nach Gl. 3.26 wird der gesamte Ausdruck $\mathcal{K}_{aM}(t)$ im Exponenten der ZKF in Gl. A.9 entwickelt [22]. Die resultierende Spektralfunktion

$$I_{aM, bN}(\omega) = \frac{1}{\hbar \sqrt{2\pi \sigma_{aM, bN}^2}} e^{-(\omega - \omega_{aM, bN})^2 / (2\sigma_{aM, bN}^2)} \quad (3.31)$$

ist gaußförmig. Die frequenzunabhängige Varianz beträgt

$$\sigma_{aM, bN}^2 = \sum_L (|X_{M,L}^{(a)}|^2 + |X_{N,L}^{(b)}|^2) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega C''(\omega) \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right). \quad (3.32)$$

Die reine Dephasierung wird auch hier vernachlässigt. Die Linienbreite wird durch die Kopplungsmatrixelemente und die ZKF der Badmoden für hinreichend kurze Zeiträume festgelegt und nicht über die temperaturabhängige Verbreiterung der Schwingungszustände.

3.1.4 Modelle zur Beschreibung linearer Elektron-Phonon-Kopplung

Zur Analyse von Spektren ist es erforderlich, genaue Kenntnis über die Form der zugrunde liegenden Kopplungsmatrixelemente zu besitzen. Die einzelnen Kopplungsterme erhalten wir aus der Entwicklung von $\hat{W}_k^{(a)}(\{q\})$ nach $\{q\}$ wie in Gl. 3.12. Verwenden wir gemittelte Matrixelemente $X_{M,N}^{(a)} = \langle X_{M,N}^{(a,k)} \rangle_B$ aus Gl. 3.14, so können diese als

$$X_{M,N}^{(a)} = \delta_{M,N} F_0^{(a)} + \sum_i F_i^{(a)} \langle aM | q_i^{(a)} | aN \rangle \quad (3.33)$$

mit $F_0^{(a)} = \langle \hat{W}_k^{(a)}(\{q(0)\}) \rangle_B$ und $F_i^{(a)} = \langle (\partial \hat{W}_k^{(a)} / \partial q_i^{(a)}) |_0 \rangle_B$ dargestellt werden. Diese beiden Terme werden getrennt behandelt, da sie unterschiedliche Modelle der EP-Kopplung

beschreiben.

Der erste Term entspricht, wie bereits in Gl. 3.12 angedeutet, einem Kraftbeitrag. Er ist unabhängig von den Schwingungskordinaten des Moleküls und führt zu resonanten Übergängen $|aM\rangle \rightarrow |bM\rangle$. Er wird als Kopplung im Spin-Boson-Modell verwendet, um Dephasierungsraten zu berechnen [20,21]. Diese Art der Kopplung bezeichnen wir im Folgenden als EP-Kopplung von *pure electron-phonon coupling*. Für harmonische Molekülschwingungen bleiben im **EP-Modell** nur noch die Diagonalelemente $X_{M,M}^{(b)}$ übrig. Da für sämtliche Schwingungszustände $\langle bM|bN\rangle = \delta_{M,N}$ gilt, ergibt sich

$$X_{M,N}^{(a)} = 0 \quad \text{und} \quad X_{M,N}^{(b)} = \delta_{M,N} F_0^{(b)}. \quad (3.34)$$

Da wir annehmen, dass sich das Molekül vor dem elektronischen Übergang im thermischen Gleichgewicht befindet, wird $F_0^{(a)} = 0$. In Gl. 3.24 bleibt nur der Term $\mathcal{K}_{bM}(t)$ übrig und $\mathcal{K}_{aM,bM}^{(0)}(t)$ liefert keinen Beitrag.

Der zweite Ausdruck in Gl. 3.33 koppelt linear an die Schwingungskordinaten des Moleküls und wird zur Beschreibung von Schwingungsrelaxation sowie im BO-Modell genutzt [22]. Dieses Modell nennen wir **VP-Modell**, abgeleitet von *vibration-phonon coupling*. In der harmonischen Näherung gehen die Übergänge $|aM\rangle \rightarrow |a(M \pm 1)\rangle$ ein und die Matrixelemente $X_{(M\pm 1),M}^{(a)}$ berechnen sich zu

$$X_{M,N}^{(a)} = \sum_i F_i^{(a)} \langle aM|q_i^{(a)}|aN\rangle. \quad (3.35)$$

Analoges gilt für $X_{M,N}^{(b)}$. Eine simultane Anregung mehrerer Molekülschwingungen ist in diesem Modell nicht möglich. Auch hier verschwindet die reine Dephasierung.

Da wir in all unseren Betrachtungen die reine Dephasierung $\mathcal{K}_{aM,bN}^{(0)}(t)$ vernachlässigen werden, reduziert sich Gl. 3.24 zu

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{aM,bN}(t) &= \mathcal{K}_{aM}^*(t) + \mathcal{K}_{bN}(t) \quad \text{mit} \\ \mathcal{K}_{aM}(t) &= S_{aM} + (\Gamma_{aM} + i\Lambda_{aM}) \cdot t + \hat{\mathcal{K}}_{aM}(t). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Im VP-Modell wird die Verbreiterung aufgrund der Lebensdauer eines Zustands Γ_{aM} durch die Schwingungsrelaxation im jeweiligen elektronischen Zustand bestimmt. Die Linienbreite in vibronischen Spektren ergibt sich als Summe der einzelnen Lebensdauererbreiterungen. Dieser Zusammenhang ist aus der IR-Spektroskopie bekannt.

Einflüsse auf die Form der vibronischen Spektralfunktion

Da das Maximum an spektraler Dichte in amorphen Festkörpern bei etwa der Frequenz des Bosonenpeaks $\omega_B \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ liegt [26], kann das Verhalten der vibronischen Spektralfunktion in verschiedenen Frequenzbereichen betrachtet werden. Im VP-Modell lassen sich drei Bereiche der Schwingungsfrequenz $\omega_{M,N}^{(a)} = \Omega_{\text{vib}}$ unterscheiden. In diesen sind Vorhersagen für das Verhalten der Zustandsdichte, unabhängig von der Wahl der spektralen Dichte, möglich. Dabei lassen sich die beschriebenen Grenzfälle wiederfinden. Eine Übertragung auf das Kraftmodell hingegen kann nicht global vorgenommen werden.

Zunächst betrachten wir den Frequenzabschnitt, in dem die Schwingungsfrequenz viel kleiner als der Bosonenpeak ($\Omega_{\text{vib}} \ll \omega_B$) ist. Da im Bereich niedriger Frequenzen nur wenige Phononen relaxieren können, liegt schwache elektronische Kopplung vor. Das Auftreten einer ZPL und möglicherweise PSBs ist zu erwarten. Deren Verbreiterung wird durch die Lebensdauer der Zustände beeinflusst, wie dies auch bei der temperaturabhängigen IR-Spektroskopie der Fall ist.

Befindet sich die Schwingungsfrequenz hingegen im Bereich des Bosonenpeaks ($\Omega_{\text{vib}} \sim \omega_B$), so liegt starke elektronische Kopplung vor. Dies bedingt eine gaußförmige Linienform, die unabhängig von den Lebensdauern der Schwingungszustände vorliegt.

Auch im Fall von Schwingungsfrequenzen, die viel größer als der Bosonenpeak ($\Omega_{\text{vib}} \gg \omega_B$) sind, liegt schwache Kopplung vor. Da der energetische Unterschied zwischen den Übergangsfrequenzen und den relevanten Phononen groß ist, erfolgt eine starke Dämpfung der PSBs. Dies entspricht dem Verhalten im Markovlimit und in IR-Spektren.

PSBs befinden sich, sofern ihre Intensität nicht vernachlässigbar klein ist, im VP-Modell an der Position der Übergangsfrequenz Ω_{vib} . Dies erschwert die Interpretation der Spektren, da es zur Überlagerung der PSBs mit auftretenden Schwingungsprogressionen kommt.

Betrachten wir das EP-Modell, so gibt es nur einen resonanten Übergang. Ob PSBs auftreten hängt stark von der gewählten Spektraldichte ab. Sind PSBs vorhanden, so treten sie an den Positionen der Frequenzen des Phononenbades auf. Für eine Spektraldichte, in der Kopplung nur an eine einzige Mode erfolgt, ist die Kumulantenentwicklung exemplarisch in Anhang A.4 beschrieben [105]. Im VP-Modell führt diese Spektraldichte zu einer Dämpfung der PSBs mit $(\omega_B/\Omega_{\text{vib}})^2$. Weitere Intensitätsverluste erfolgen etwa linear mit dem HR-Faktor, der mit steigender Temperatur ebenfalls wächst. Wird die Temperatur so hoch, dass $T \gg \hbar\omega_B$ gilt, so kommt es zu starker Kopplung und man erhält Gaußlinien im Spektrum.

3.2 Vibronische Spektren verschiedener Modelle und Spektraldichten

In diesem Kapitel diskutieren wir vibronische Spektren aus Beispielrechnungen der beiden in Kapitel 3.1.4 eingeführten Kopplungsmodelle, dem EP- und dem VP-Modell. Zur Berechnung der Spektren wurden drei verschiedene Spektraldichten verwendet und die Schwingungsfrequenz eines Übergangs Ω_{vib} auf Null gesetzt.

Jang et al. zeigten im Rahmen des EP-Modells, dass das Auftreten Ohmscher Dissipation maßgeblich vom niederfrequenten Verhalten der Spektralfunktion beeinflusst wird [23]. Sie verwendeten Funktionen der Form $\omega^n e^{-\omega/\omega_B}$ mit $n = 1, 2, 3$ um analytische Ausdrücke für die vibronischen Spektren abzuleiten. Dazu setzten sie eine Näherung der Funktion $\coth(x)$ ein.

In dieser Arbeit betrachten wir Spektraldichten, die nicht nur im niederfrequenten Bereich variieren, sondern auch ein unterschiedliches hochfrequenten Verhalten aufweisen. Die Spektraldichten wurden so gewählt, dass sie experimentell ermittelten Formen ähneln [26]. Für alle drei Spektraldichten $C''(\omega)$ können die ZKF und die Linienformfunktion analytisch bestimmt werden. Die entsprechenden Ergebnisse befinden sich in Anhang A.5. An dieser Stelle ist auch zu entnehmen, wie wir, statt $\coth(x)$ zu nähern, die Funktion entwickeln. Um Ohmsche Dissipation nachzustellen, nutzen wir zwei Spektraldichten, für deren niederfrequenten Verhalten $C''(\omega) \propto \omega$ gilt, die bekannte Drude-Spektraldichte

$$C''_D(\omega) = \gamma_D \frac{\omega}{\omega^2 + \omega_D^2} \Theta(\omega) \quad (3.37)$$

und eine modifizierte Drude-Spektraldichte

$$C''_{MD}(\omega) = \gamma_{MD} \frac{\omega}{(\omega^2 + \omega_D^2)^2} \Theta(\omega). \quad (3.38)$$

Letztere fällt im hochfrequenten Bereich mit ω^{-3} statt ω^{-1} . Für $\omega > 0$ gilt $\Theta(\omega) = 1$, in allen anderen Fällen $\Theta(\omega) = 0$. Als Phononenfrequenz der Badmode wird die Debyefrequenz ω_D eingesetzt. Der Faktor γ ist jeweils ein Kopplungsparameter, der sämtliche Vorfaktoren sowie die Kopplungsstärke g_k beinhaltet.

Desweiteren betrachten wir eine kubische Spektraldichte

$$C''_C(\omega) = \gamma_C \frac{\omega^3}{(\omega^2 + \omega_C^2)^2} \Theta(\omega), \quad (3.39)$$

die sich im niederfrequenten Bereich gemäß $C''(\omega) \propto \omega^3$ verhält. Bei höheren Frequenzen entspricht sie ω^{-1} , wie im Fall der Drude-Spektraldichte $C''_D(\omega)$. Das niederfrequente Verhalten resultiert aus einer Debyeform der Phononenzustandsdichte mit vorwiegender Kopplung an akustische Moden [106, 107].

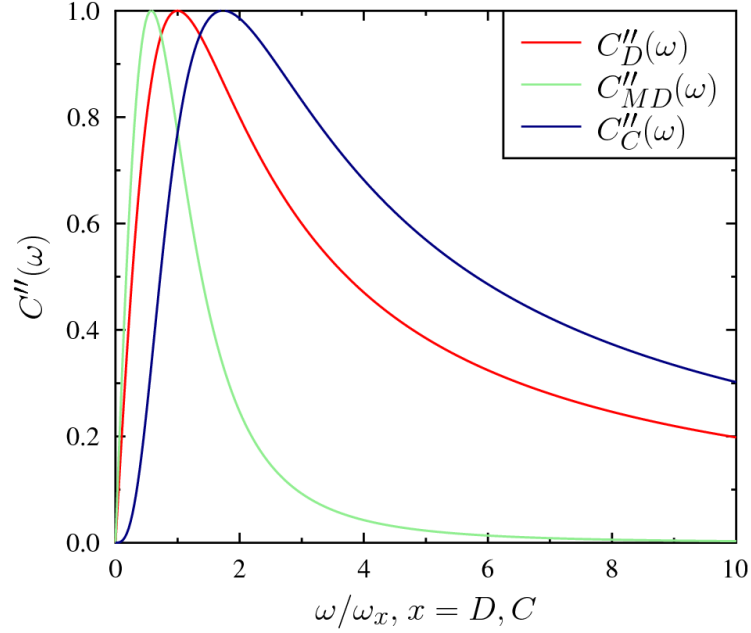


Abbildung 3.1: Vibronische Zustandsdichten mit unterschiedlichem hoch- und niederfrequentem Verhalten: eine Drude-Spektraldichte $C''_D(\omega)$ (rot), eine Drude-Spektraldichte $C''_{MD}(\omega)$ mit modifiziertem hochfrequentem Bereich (grün) und eine Spektraldichte mit kubischer Frequenzabhängigkeit $C''_C(\omega)$ (blau).

Das Aussehen der Spektraldichten aus Gl. 3.37-3.39 kann Abb. 3.1 entnommen werden. Die Gesamtkopplungsstärke definieren wir über die Reorganisationsenergie $\lambda = \int d\omega (C''(\omega)/\omega)$ bei gegebener Spektraldichte $C''(\omega)$ [19]. Nutzen wir die Beziehung $S = \int d\omega (C''(\omega)/\omega^2)$ zur Ermittlung des HR-Faktors, so lässt sich dieser als $S \simeq \lambda/\omega_x$ nähern, wobei ω_x für ω_D beziehungsweise ω_C steht [105]. Für unsere drei Spektraldichten finden wir die Reorganisationsenergien

$$\lambda_D = \frac{\pi}{2\omega_D} \gamma_D, \quad \lambda_{MD} = \frac{\pi}{4\omega_D^3} \gamma_{MD}, \quad \lambda_C = \frac{\pi}{4\omega_C} \gamma_C. \quad (3.40)$$

3.2.1 Reine Elektron-Phonon-Kopplung

Im Rahmen des EP-Modells treten keine Schwingungsfrequenzen auf, wie bereits in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Aus Gl. 3.34 geht hervor, dass das Kopplungsmatrixelement des

Ausgangszustands im Gleichgewicht $X_{M,N}^{(a)}$ verschwindet. Für den Endzustand setzen wir $F_0^{(b)} = 1$ in Gl. 3.34 und erhalten $X_{M,N}^{(b)} = \delta_{M,N}$. Betrachten wir einen Übergang $|aM\rangle \rightarrow |bN\rangle$, so vereinfacht sich die Kumulante aus Gl. 3.24 entsprechend zu $\mathcal{K}_{aM,bN}(t) = \mathcal{K}_{bN}(t)$. Aufgrund der verschwindenden Schwingungsfrequenzen entspricht die Kumulante zweiter Ordnung der Funktion $g(0,t)$ in Gl. 2.47 und A.30. Zerlegt man diese gemäß Gl. 3.36, so tritt in Gl. A.30 keine endliche Linienbreite Γ auf. Dies passiert gerade dann, wie in Kapitel A.4 ersichtlich, wenn Kopplung an nur eine Einzelmode erfolgt. Somit wird, bei gegebener Spektraldichte, ein Spektrum durch die Wahl zweier Parameter bestimmt. Neben der Reorganisationsenergie λ ist dies die Temperatur T , wobei beide Größen in Einheiten der Badmode ω_D oder ω_C angegeben werden.

Ohmsche Spektraldichten

Mit dem EP-Modell berechnete Spektren, unter Verwendung einer Drude-Spektraldichte, sind in Abb. 3.2 dargestellt.

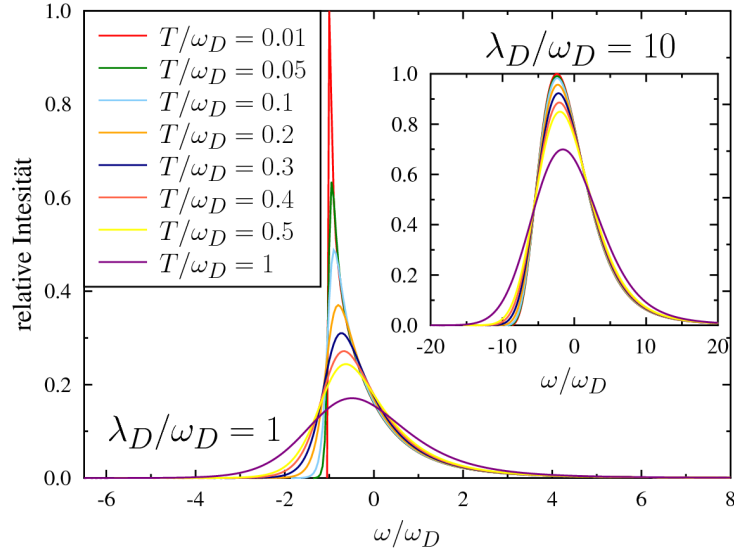


Abbildung 3.2: Mit einer Drude-Spektraldichte $C_D''(\omega)$ berechnete Spektren für zwei verschiedene Reorganisationsenergien λ_D bei unterschiedlichen Temperaturen T

In allen Spektren finden wir eine ZPL mit temperaturabhängiger Breite aber keine PSBs. Das Maximum der ZPL erfährt eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, verglichen mit der Position $\omega/\omega_D = 0$, und die resultierenden Spektren besitzen eine asymmetrische Form. Für die Spektren in Abb. 3.2 mit den Reorganisationsenergien $\lambda_D/\omega_D = 1, 10$ reicht

der Temperaturbereich T/ω_D von 0,01 bis 1. Dies entspricht 0,3 K–30 K, wenn wir die Frequenz des Bosonenpeak mit etwa 20 cm^{-1} für ω_D einsetzen. Mit zunehmender Temperatur oder Reorganisationsenergie findet eine Linienverbreiterung statt. Steigt die Temperatur, werden die Spektren zunehmend symmetrischer und die Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Frequenzen verschwindet. Diese Ergebnisse stimmen mit den Resultaten von Jang *et al.* im Bereich schwacher Kopplung überein [23]. Auch sie finden je eine asymmetrische ZPL ohne PSBs bei Verwendung von Spektraldichten mit exponentiellem Abfall im hochfrequenten Bereich $\omega^n e^{-\omega/\omega_D}$.

Bei hoher Temperatur $T/\omega_D \gg 1$ oder einer großen Reorganisationsenergie $\lambda_D/\omega_D \gg 1$ erhält man schließlich eine symmetrische ZPL mit Gaußscher Linienform, was dem Grenzfall starker Kopplung entspricht. Für die temperaturabhängige Varianz in Gl. 3.32 gilt dann $\sigma_D^2 = \int d\omega C_D''(\omega) \coth(\beta\hbar\omega/2)$. Zur Bestätigung testeten wir verschiedene Parameterkombinationen und untersuchten das Verhältnis der Halbwertsbreite (FWHM, von *full width at half maximum*) der ZPL zu der FWHM einer angefitteten Gaußkurve. Um zu prüfen, ob starke Kopplung vorliegt, wurde der Quotient aus der Standardabweichung σ_D des analytisch berechneten Spektrums und der Standardabweichung σ_D^* des Gaußfits gebildet. Das resultierende Verhältnis ist in Abb. 3.3 sowohl gegen T/ω_D als auch gegen λ_D/ω_D aufgetragen.

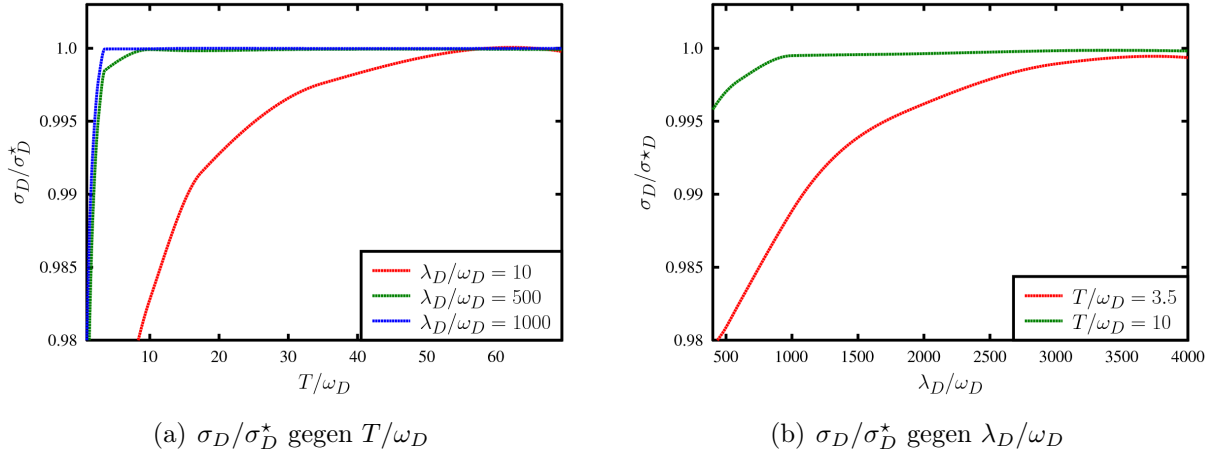


Abbildung 3.3: Verhältnis aus der Standardabweichung des analytisch berechneten Spektrums und der Standardabweichung des Gaußfits σ_D/σ_D^* für Spektren einer Drude-Spektraldichte

Abb. 3.3(a) zeigt das temperaturabhängige Verhältnis σ_D/σ_D^* für $\lambda_D/\omega_D = 10, 500$ und 1000 . Mit steigender Temperatur stellt eine Gaußkurve eine immer bessere Beschreibung des Spektrums dar. Bei großer Reorganisationsenergie stimmen berechnetes Spektrum und Fit bereits bei niedrigen Temperaturen weitestgehend überein.

Ähnlich gestaltet sich die Situation in Abb. 3.3(b). Auch aus der Auftragung von σ_D/σ_D^* bei $T/\omega_D = 3,5$ und 10 (entsprechend 100 K und 288 K) gegen λ_D/ω_D geht hervor, dass eine große Reorganisationsenergie und hohe Temperaturen zu starker Kopplung führen. Bei einer hohen Temperatur reicht eine kleine Reorganisationsenergie aus, um das Spektrum durch eine Gaußkurve beschreiben zu können.

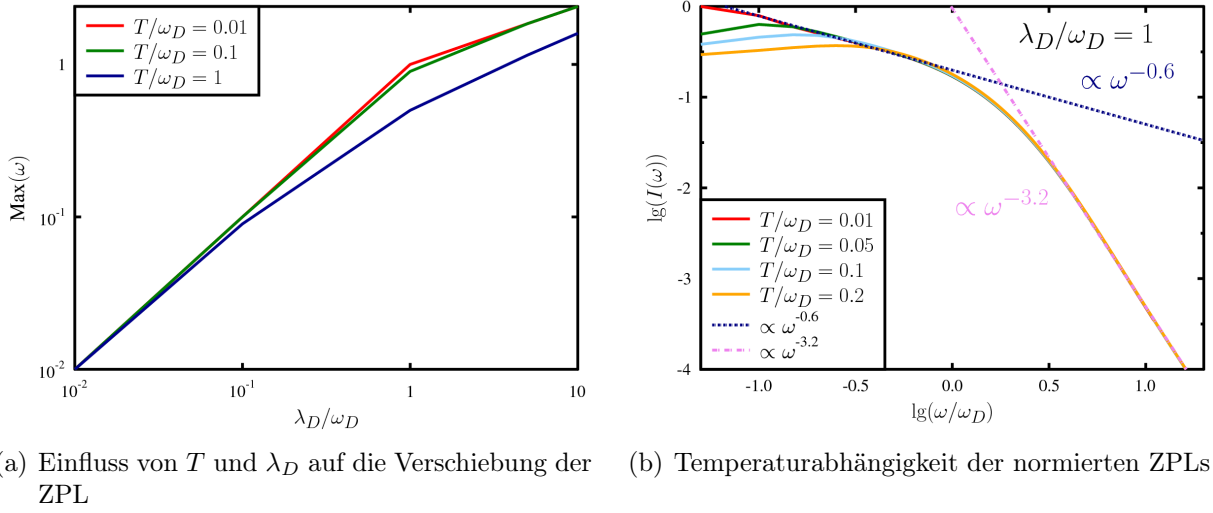


Abbildung 3.4: Verschiebung $\text{Max}(\omega) = -\omega/\omega_D$ der ZPL in Abhängigkeit von λ_D bei verschiedenen Temperaturen sowie die normierten ZPLs bei $\lambda_D/\omega_D = 1$ und niedrigen Temperaturen, beides für eine Drude-Spektraldichte berechnet

Eine Betrachtung der Verschiebung $\text{Max}(\omega) = -\omega/\omega_D$ der ZPL lässt sich Abb. 3.4(a) entnehmen. Die Lage der ZPL verschiebt sich proportional zur Größe von λ_D und wird nur schwach von der Temperatur beeinflusst. Für kleine T wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Verschiebung und λ_D gefunden.

Abb. 3.4(b) zeigt normierte Spektren für $\lambda_D/\omega_D = 1$ in einer doppeltlogarithmischen Auftragung bei niedrigen Temperaturen. Um möglicherweise auftretende exponentielle Zusammenhänge zu finden, wurden die Kurven sowohl im hoch- als auch im niederfrequenten Bereich durch Geraden angefitet. Das Niederfrequenzverhalten wird durch die blaue, gestrichelte Linie genähert und zeigt eine Abhängigkeit $\propto \omega^{-0,6}$, wie sie auch in [23] und [108]

gefunden wird. Die Intensität im höherenergetischen Bereich der normierten Spektren verläuft $\propto \omega^{-3,2}$ und zeigt ein temperaturunabhängiges Verhalten.

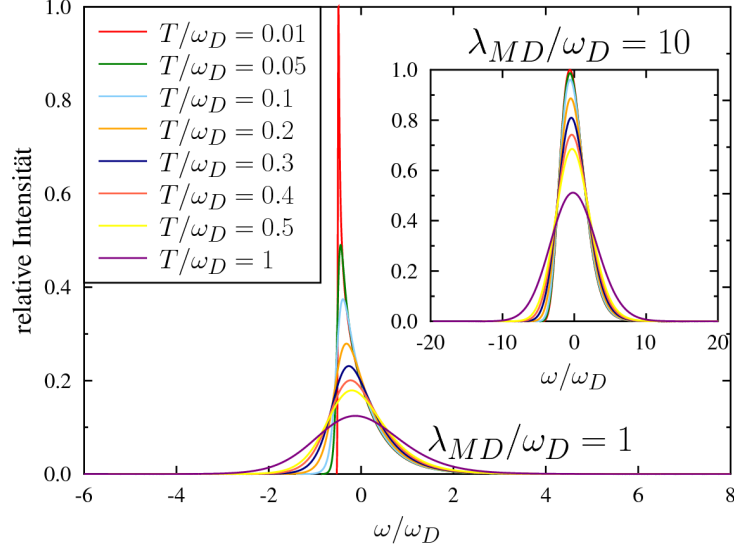


Abbildung 3.5: Mit der modifizierten Drude-Spektraldichte $C''_{MD}(\omega)$ berechnete Spektren für zwei verschiedene Reorganisationsenergien λ_{MD} bei unterschiedlichen Temperaturen T

Vergleicht man die Spektren in Abb. 3.5 mit denjenigen unter Verwendung von $C''_D(\omega)$ in Abb. 3.2, so sehen sich diese recht ähnlich. Abb. 3.5 zeigt Spektren, für die die modifizierte Drude-Spektraldichte $C''_{MD}(\omega)$ (Vgl. Anhang A.5.1) eingesetzt wurde. In beiden Fällen wurden die gleichen Temperaturen und Reorganisationsenergien verwendet. Das veränderte Hochfrequenzverhalten von $C''_{MD}(\omega)$ hat nur einen geringen Einfluss auf die resultierenden Spektralformen. Die modifizierte Drude-Spektraldichte führt lediglich zu einer etwas schmaleren FWHM der ZPL. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die spektralen Eigenschaften hauptsächlich vom niederfrequenten Bereich der Spektraldichte bestimmt werden und dem Hochfrequenzverhalten eine geringere Bedeutung beigemessen werden muss.

In Abb. 3.6 ist für die Ohmschen Spektraldichten die FWHM der ZPL in Abhängigkeit von der Temperatur doppeltlogarithmisch aufgetragen. In beiden Fällen finden wir eine FWHM, die sich proportional zur Temperatur verhält. Die Kurven bei kleinen Reorganisationsenergien besitzen die größten Steigungen. Dies bedeutet, dass die FWHM bei hohen Reorganisationsenergien weniger empfindlich auf Veränderungen der Temperatur reagiert.

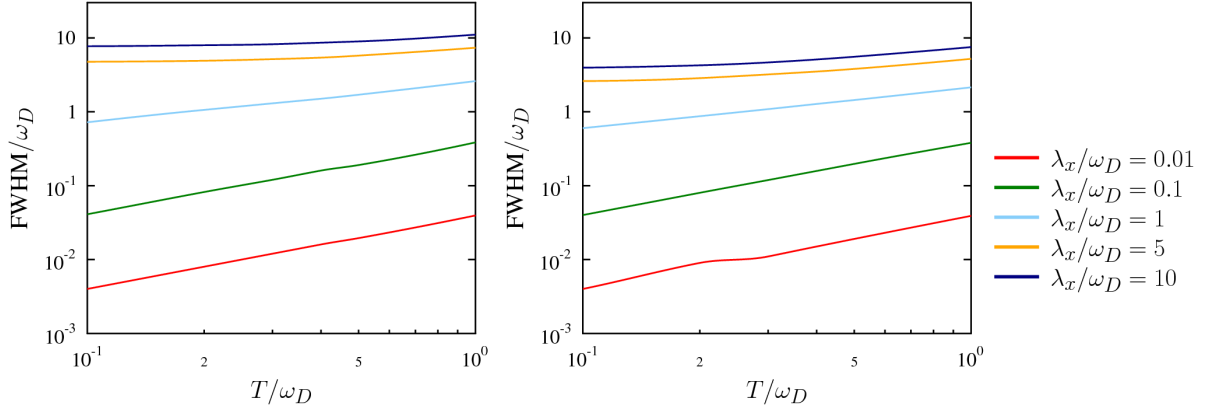


Abbildung 3.6: FWHM der ZPL für verschiedene Reorganisationsenergien λ_x mit $x = D, MD$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei Verwendung der Drude-Spektraldichte $C''_D(\omega)$ (links) und der modifizierten Drude-Spektraldichte $C''_{MD}(\omega)$ (rechts)

Zu diesen Ergebnissen gelangen auch Jang *et al.* bei Spektraldichten mit exponentiellem Abklingen im hochfrequenten Bereich [23].

Spektraldichte kubischer Frequenzabhängigkeit

Um das Verhalten Ohmscher Spektraldichten mit anderen vergleichen zu können, betrachten wir die kubische Spektraldichte $C''_C(\omega)$ aus Gl. 3.39 und Anhang A.5.2. Im niederfrequenten Bereich akkustischer Phononen verläuft sie deutlich steiler als die Ohmschen Spektraldichten (Vgl. Abb. 3.1). Das Hochfrequenzverhalten ist derart gewählt, dass $\propto \omega^{-1}$ gilt, wie auch bei der Drude-Spektraldichte $C''_D(\omega)$.

Emissionsspektren der Spektraldichte $C''_C(\omega)$ sind in Abb. 3.7 dargestellt. Die zugehörige Kumulante ist Gl. A.61 zu entnehmen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Reorganisationsenergie $\lambda_C/\omega_C = 1$ gewählt und die Temperatur, $T/\omega_C = 0,01, 0,5$ und 1 , im gleichen Bereich wie bei den Ohmschen Spektraldichten variiert. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass der niederfrequente Bereich der Spektraldichte einen großen Einfluss auf die Spektralform besitzt und sich die Spektren von den Ohmschen unterscheiden. Bei tiefen Temperaturen treten asymmetrische PSBs in Kombination mit einer ZPL $Z(\omega) \sim \delta(\omega + \lambda_C)$ verschwindender Breite auf. Das Fehlen einer endlichen Breite der ZPL ist darauf zurückzuführen, dass in der Spektralfunktion keine Terme auftreten, die linear mit der Zeit anwachsen. Es findet keine lebensdauerbedingte Verbreiterung der Schwingungszustände statt. Die ZPL befindet sich an der Stelle $\omega = -\lambda_C$. Da sie durch eine

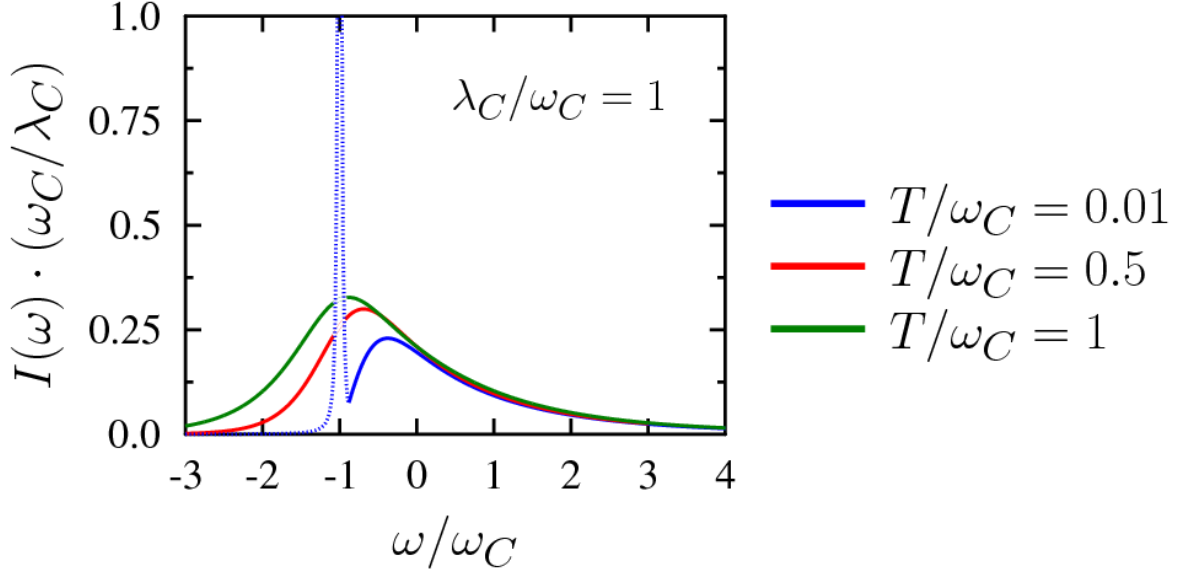


Abbildung 3.7: Mit der kubischen Spektraldichte $C_C''(\omega)$ berechnete Spektren für $\lambda_C/\omega_C = 1$ bei verschiedenen Temperaturen T

Deltafunktion beschrieben wird, ist sie in den Spektren als schmale Lorentzlinie eingezeichnet. Wird die Temperatur erhöht, so nimmt die Intensität der ZPL immer weiter ab. Die PSBs werden durch Temperaturerhöhung zunehmend symmetrischer. Dieses Verhalten deckt sich mit den Beobachtungen von Jang *et al.* [23] im Bereich schwacher Kopplung unter Verwendung einer kubischen Spektraldichte $\propto \omega^3 e^{-\omega/\omega_C}$ mit exponentiellem Abfall im hochfrequenten Ast. Bei niedriger Temperatur ($T/\omega_C = 0.01$) liegt die PSB nur auf einer Seite der ZPL. An der Stelle $\omega = -\lambda_C$ fällt die Intensität der PSB $P(\omega)$ auf Null ab. Bei höheren Temperaturen nimmt $P(\omega)$ zu und die PSB behält auf beiden Seiten der ZPL nicht verschwindende Intensität. Der Hauptunterschied zwischen den PSBs bei Jang *et al.* und unseren besteht darin, dass die PSBs bei exponentiellem Abfall der Spektralfunktion eher spitz zulaufen und bei einem ω^{-1} -Verlauf runder aussehen. Allerdings tritt bei höheren Temperaturen am Maximum von $P(\omega)$ auch die ZPL an exakt dieser Position auf.

Der Einfluss der Reorganisationsenergie und somit der Kopplungsstärke auf die Spektren ist in Abb. 3.8 dargestellt. Wird λ_C groß gewählt, ergeben sich stärker asymmetrische, breitere PSBs als bei kleinem λ_C . Bei tiefer Temperatur, hier $T/\omega_C = 0.01$, verschwindet die Intensität der PSB sobald $\omega + \lambda_C$ kleiner Null wird.

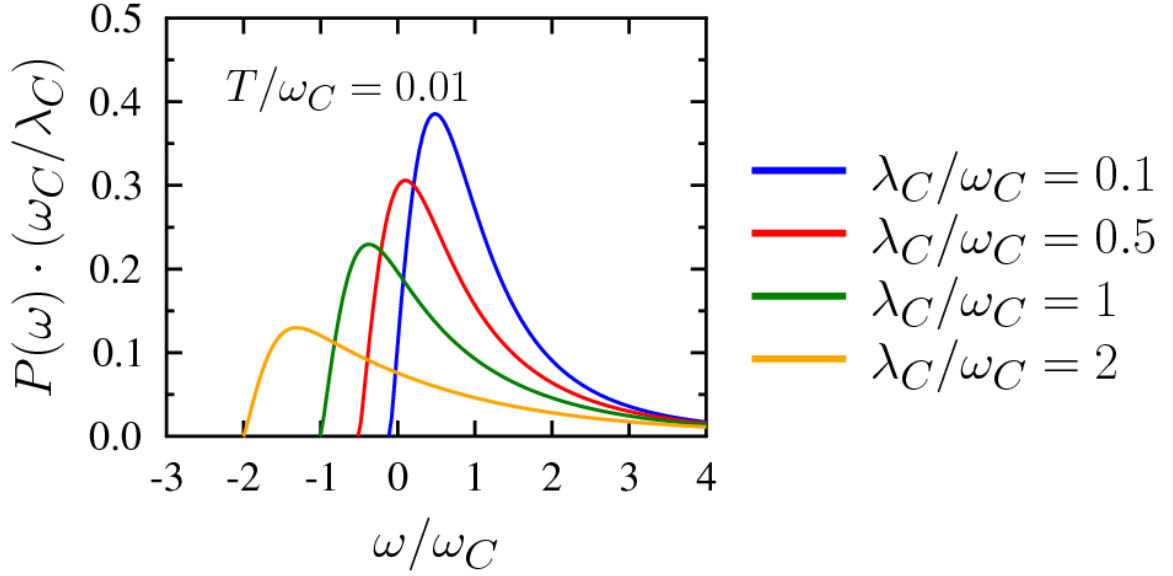
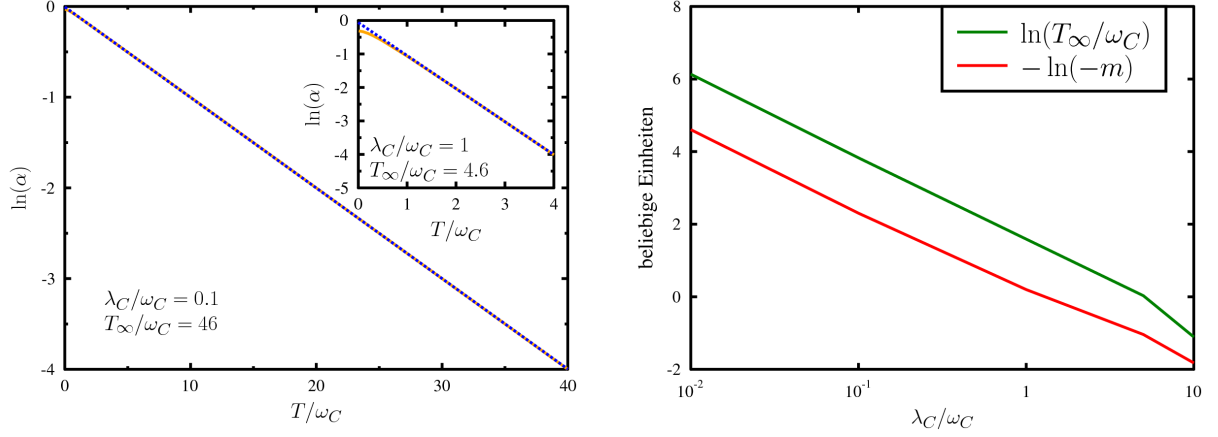


Abbildung 3.8: Mit der kubischen Spektraldichte $C_C''(\omega)$ berechnete Phononenseitenbanden $P(\omega)$ für $T/\omega_C = 0,01$ bei verschiedenen Reorganisationsenergien λ_C

Die Gesamtintensität eines Spektrums lässt sich als Summe $I(\omega) = Z(\omega) + P(\omega)$ der ZPL $Z(\omega)$ und der PSB $P(\omega)$ zusammensetzen. In Abb. 3.9(a) ist der DWF α und somit die Intensität der ZPL in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie auch in [23] fällt der DWF exponentiell mit steigender Temperatur, unabhängig vom gewählten Koppelungsparameter. Diese Erkenntnis ist in Abb. 3.9(a) als orangefarbene Linie dargestellt. Die blaue, gestrichelte Linie ist eine Fitgerade, um die Temperatur T_∞ zu ermitteln, bei der $\alpha \rightarrow 0$ läuft und die ZPL innerhalb der experimentell zugänglichen Auflösung nicht mehr im Untergrundrauschen zu bestimmen ist [42].

Wie Abb. 3.9(b) zeigt, hängt die Temperatur T_∞ und damit der Bereich, in dem eine ZPL bestimmt werden kann, direkt von der Reorganisationsenergie ab. Die Größe $\ln(T_\infty)$ fällt linear mit steigendem λ_C (grüne Kurve), was bedeutet, dass bei ausreichend großer Reorganisationsenergie schon bei niedrigen Temperaturen die Struktur eines Spektrums zugänglich wird. Einen ähnlichen Verlauf besitzt die rote Linie in Abb. 3.9(b). Sie zeigt $-\ln(-m)$ in Abhängigkeit von λ_C , wobei m die Steigung der Fitgeraden zur Bestimmung von T_∞ ist (Vgl. Abb. 3.9(a)). Die ZPL-Intensität fällt daher bei gegebener Temperaturerhöhung linear mit steigender Reorganisationsenergie.



(a) Verlauf von $\ln(\alpha)$ (orange) und Fit zur Bestimmung von T_∞ (blau) (b) $\ln(T_\infty/\omega_C)$ in Abhängigkeit der Reorganisationsenergie (grün) und Steigungen m aus Abb. 3.9(a), als $-\ln(-m)$ aufgetragen (rot)

Abbildung 3.9: Temperaturabhängigkeit des DWF α und Bestimmung von T_∞ , derjenigen Temperatur, bei der die ZPL, bei Berechnung mit einer kubischen Spektraldichte $C_C''(\omega)$, nicht mehr experimentell auflösbar ist

Abschließend lässt sich feststellen, dass all unsere Spektraldichten innerhalb des EP-Modells zu asymmetrischen Spektren führen. Mit steigender Temperatur werden die Spektren zunehmend symmetrischer und ihre Intensität wächst. Für die untersuchten Temperaturen ($T \leq 29$ K) wurde in keinem Fall das Limit starker Kopplung erreicht. Eine Vergrößerung der Reorganisationsenergie und somit der Kopplungsstärke führt zu einer Verbreiterung der PSBs bis schließlich starke Kopplung erreicht wird.

Im Bereich schwacher Kopplung finden wir für Ohmsche Spektraldichten eine ZPL temperaturabhängiger Breite, aber keine PSBs, wohingegen kubische Spektraldichten zu PSBs in Kombination mit einer ZPL verschwindender Breite führen. Das Intensitätenverhältnis von ZPL und PSBs wird von der Temperatur bestimmt.

Die Form der Spektren hängt maßgeblich vom niederfrequenten Bereich der Spektraldichte $C''(\omega) \sim \omega^n$ mit $n = 1, 3$ ab. Der Einfluss des hochfrequenten Zweigs hingegen spielt kaum eine Rolle. Die im Rahmen unseres Modells ermittelten spektralen Strukturen und Potenzgesetze stimmen mit früheren Resultaten von Jang *et al.* überein [23].

3.2.2 Schwingung-Phonon-Kopplung

Im VP-Modell erfolgt die Kopplung an Phononen linear mit den Schwingungskordinaten eines Systems. Der lineare Kopplungsterm tritt an zweiter Stelle in Gl. 3.12 auf. Da im VP-Modell nicht länger $\omega_{M,N}^{(a)} = 0$ gilt, muss das Matrixelement der Kopplung $\langle aM|q_i^{(a)}|aN\rangle$ aus Gl. 3.35 entwickelt werden. Wir nehmen an, dass die Schwingungsfrequenzen im Ausgangs- und Endzustand ähnlich groß sind. Dies ist qualitativ in Ordnung, da wir innerhalb der harmonischen Näherung entwickeln. In dieser erfolgen Übergänge nur zwischen benachbarten Schwingungsniveaus. Mit den Schwingungsquantenzahlen $M \equiv |m_1, \dots, m_i, \dots\rangle_a$ im elektronischen Zustand a und der harmonischen Schwingungsfrequenz $\omega_{M,N}^{(a)} = \omega_{m_i, m_{i+1}}^{(a)} \equiv \Omega_i^{(a)}$ wird die Kumulante aus Gl. 3.25, durch Einsetzen von Gl. 3.16, zu

$$\mathcal{K}_{aM}(t) = \sum_i \hbar \frac{(F_i^{(a)})^2}{2\Omega_i^{(a)}} [m_i g(\Omega_i^{(a)}, t) + (m_i + 1) g(-\Omega_i^{(a)}, t)]. \quad (3.41)$$

Daher werden nur Übergänge von m_i nach $m_{i\pm 1}$ berücksichtigt. Ist der elektronische Ausgangszustand vollständig relaxiert, so sind für einen $|aM\rangle \rightarrow |bN\rangle$ -Übergang m_i und alle übrigen Schwingungsquantenzahlen in M Null und es existiert nur ein Beitrag zu $\mathcal{K}_{aM}(t)$. Da es im Endzustand zu Kopplung an zwei verschiedene Schwingungszustände kommen kann, besitzt $\mathcal{K}_{bN}(t)$ entsprechend zwei Terme. Die Kumulante $\mathcal{K}_{aM, bN}(t)$ lässt sich auch im VP-Modell, wie in Gl. 3.36 angegeben, aufteilen.

Die von uns berechneten Modellspektren zeigen jeweils das Resultat eines $|a0\rangle \rightarrow |b0\rangle$ -Übergangs. Aufgrund der Annahme ähnlicher Schwingungsfrequenzen $\Omega_b \simeq \Omega_a$ mit $\Omega_a = \Omega_i^{(a)}$ in den beiden elektronischen Zuständen kann auch $F_i^{(a)} \simeq F_i^{(b)}$ genähert werden. Koppeln wir nun an Ω_a und bleibt daher nur $F_i^{(a)}$ erhalten, so kann für die Kumulante $\mathcal{K}_{a0, b0}(t) = \mathcal{K}_{a0}^*(t) + \mathcal{K}_{b0}(t) \simeq \hbar ((F_i^{(a)})^2/\Omega_a) g'(-\Omega_a, t)$ eingesetzt werden. $g'(\Omega_a, t)$ bezeichnet den Realteil der Linienformfunktion. In unseren Berechnungen gehen wir allerdings davon aus, dass sich der Ausgangszustand im Gleichgewicht befindet und keine Kopplung an vibronische Zustände vorliegt. Daher reduziert sich die Kumulante zu $\mathcal{K}_{a0, b0}(t) = \mathcal{K}_{b0}(t)$. In der harmonischen Näherung wird die Reorganisationsenergie im VP-Modell durch $\lambda_x^{(vp)} = (\lambda_x/2\Omega_b)(F_i^{(b)}/F_0^{(b)})^2$ bestimmt. Dabei ist $\lambda_x \equiv \lambda_x^{(ep)} = \int d\omega (C_x''(\omega)/\omega)$ mit $x = D, C$ gerade die Reorganisationsenergie im EP-Modell. Der HR-Faktor im VP-Modell wird durch

$$S_x^{(vp)} = \frac{\lambda_x}{\omega_x} \cdot \left(\frac{F_i^{(b)}}{F_0^{(b)}} \right)^2 \quad (3.42)$$

definiert und ist mit dem effektiven HR-Faktor in der harmonischen Näherung S_Ω über $S_\Omega = S_x^{(vp)}(\omega_x/2\Omega_a)$ verknüpft.

Wir gehen nun von Folgendem aus: Liegen die Schwingungen energetisch in der Nähe der Badmode ($\Omega_a \sim \omega_B$), so erwarten wir, das Limit starker Kopplung zu erreichen und eine gaußförmige ZPL im Spektrum zu finden. Liegt Ω_a aber weit vom Bosonenpeak entfernt, was in realen Systemen gegeben ist, so nähern wir uns dem Bereich schwacher Kopplung. Dort erwarten wir, dass neben der ZPL auch PSBs auftreten können, wobei diese mit zunehmender Entfernung von ω_B immer weiter gedämpft werden bis schließlich das Markovlimit erreicht ist (Vgl. Kapitel 3.1.4). Diese Betrachtung bezieht sich lediglich auf die Schwingungsenergie Ω_a . Allerdings legen auch die Temperatur und die Kopplungsstärke fest, ob ein solcher Grenzfall erreicht wird oder nicht. Zur besseren Vergleichbarkeit wird die ZPL in allen Spektren dieses Kapitels an die Position $\omega/\omega_x = 0$ gesetzt.

Drude-Spektraldichte

Für eine Drude-Spektraldichte bestätigen sich die Annahmen zur Spektralform im VP-Modell aus Kapitel 3.2.2. Neben einer ZPL treten PSBs verschiedenster Intensitäten auf [30]. Einige generelle Aspekte lassen sich in Abb. 3.10 erkennen. Diese zeigt Spektren bei $T/\omega_D = 0,5$ und 1, was Temperaturen von 14,5 K und 29 K entspricht, für den HR-Faktor $S_D^{(vp)} = 10$.

Für $\Omega_a/\omega_D = 1$ mit $\omega_D \simeq 20 \text{ cm}^{-1}$ erreichen wir den Grenzfall starker Kopplung und erhalten, wie bereits vermutet, eine ZPL, die sich durch eine Gaußkurve nähern lässt. Das Erhöhen der Temperatur führt zu einem Intensitätsverlust der ZPL, der mit einer Vergrößerung der FWHM einhergeht. Diese temperaturbedingte Linienverbreiterung ist nur bei kleinen Schwingungsfrequenzen deutlich zu erkennen, da sich die Spektralform mit zunehmender Schwingungsfrequenz Ω_a deutlich verändert. Der Einschub in Abb. 3.10 für $\Omega_a/\omega_D = 5$ zeigt ein Spektrum, das nicht mehr dem Grenzfall starker Kopplung zuzuordnen ist. Wird die Temperatur erhöht, treten PSBs auf, deren Intensität mit steigender Temperatur wächst.

In Abb. 3.11 sind Spektren mit der Schwingungsfrequenz $\Omega_a/\omega_D = 30$ dargestellt. Dies entspricht einer Energie von 600 cm^{-1} und liegt im Bereich realer Molekülschwingungen (beispielsweise in PDI [18]). Das System besitzt nur eine Schwingungsmode, die über eine Drude-Spektraldichte mit den Badschwingungen in Wechselwirkung tritt. Die Temperaturen $T/\omega_D = 3,5, 10$ und 35 entsprechen 100 K, 286 K und 1000 K. Das ist der Temperaturbereich, der in [22] und [30] gewählt wurde und in der Tat zeigen unsere Spektren

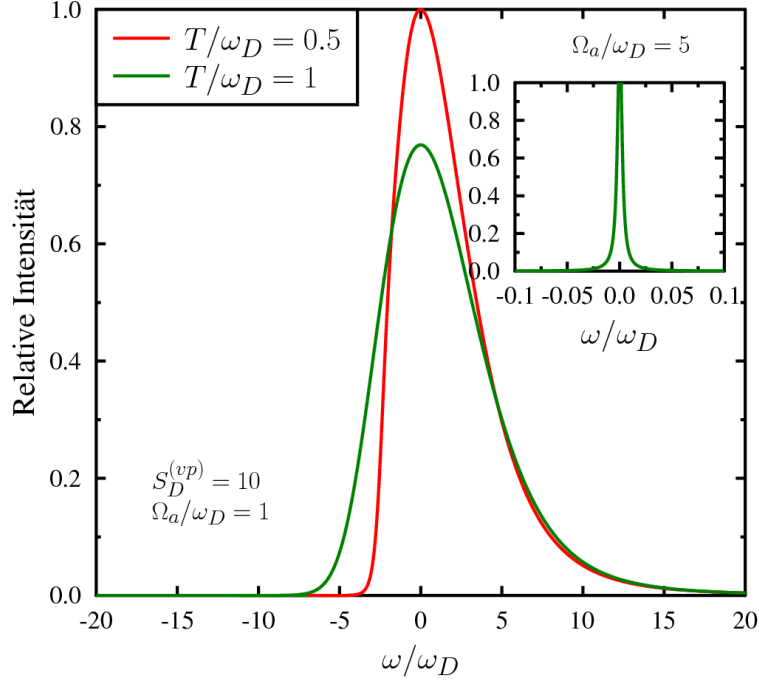


Abbildung 3.10: Mit der Drude-Spektraldichte $C_D''(\omega)$ berechnete Spektren für $\Omega_a/\omega_D = 1$ und 5 mit $S_D^{(vp)} = 10$ bei unterschiedlichen Temperaturen

die gleichen Grundzüge wie diejenigen in diesen beiden Arbeiten. Die Schwingungsfrequenz ist in unserem Beispiel groß genug, um bei $S_D^{(vp)} = 600$ und 1800 den Grenzfall schwacher Kopplung zu erreichen. Die Spektren in Abb. 3.11 sind mit deutlich höheren HR-Faktoren berechnet als diejenigen, die in Kapitel 3.2.1 auf Grundlage des EP-Modells bestimmt wurden. Im Vergleich zum EP-Modell muss allerdings der effektive HR-Faktor S_Ω als relevante Größe betrachtet werden. Dieser beträgt in Abb. 3.11 nur noch $S_\Omega = 10$ und 30.

Aus den von uns berechneten Spektren lassen sich verschiedene Trends erkennen. Niedrige Temperaturen in Kombination mit einem kleinen HR-Faktor führen zu schwacher Kopplung bis hin zum Markovlimit, in dem keine PSBs zu beobachten sind (Vgl. Einschub in Abb. 3.10). Die Intensität der PSBs wächst mit steigendem T oder $S_D^{(vp)}$, wobei der HR-Faktor, wie in Kapitel 3.1.3 erwähnt, selbst eine temperaturabhängige Größe ist. Wird die Temperatur erhöht, so wächst auch $S_\Omega(T)$.

Liegt die Schwingungsfrequenz energetisch tief, so findet man bereits bei niedriger Temperatur und kleinem HR-Faktor PSBs. Wird Ω_a hingegen groß und bleiben alle übrigen Parameter gleich, so kommt es zu einer starken Dämpfung der PSBs bis zum Grenzfall des Markovverhaltens, bei dem nur eine lorentzförmige ZPL im Spektrum auftaucht.

3.2 Vibronische Spektren verschiedener Modelle und Spektraldichten

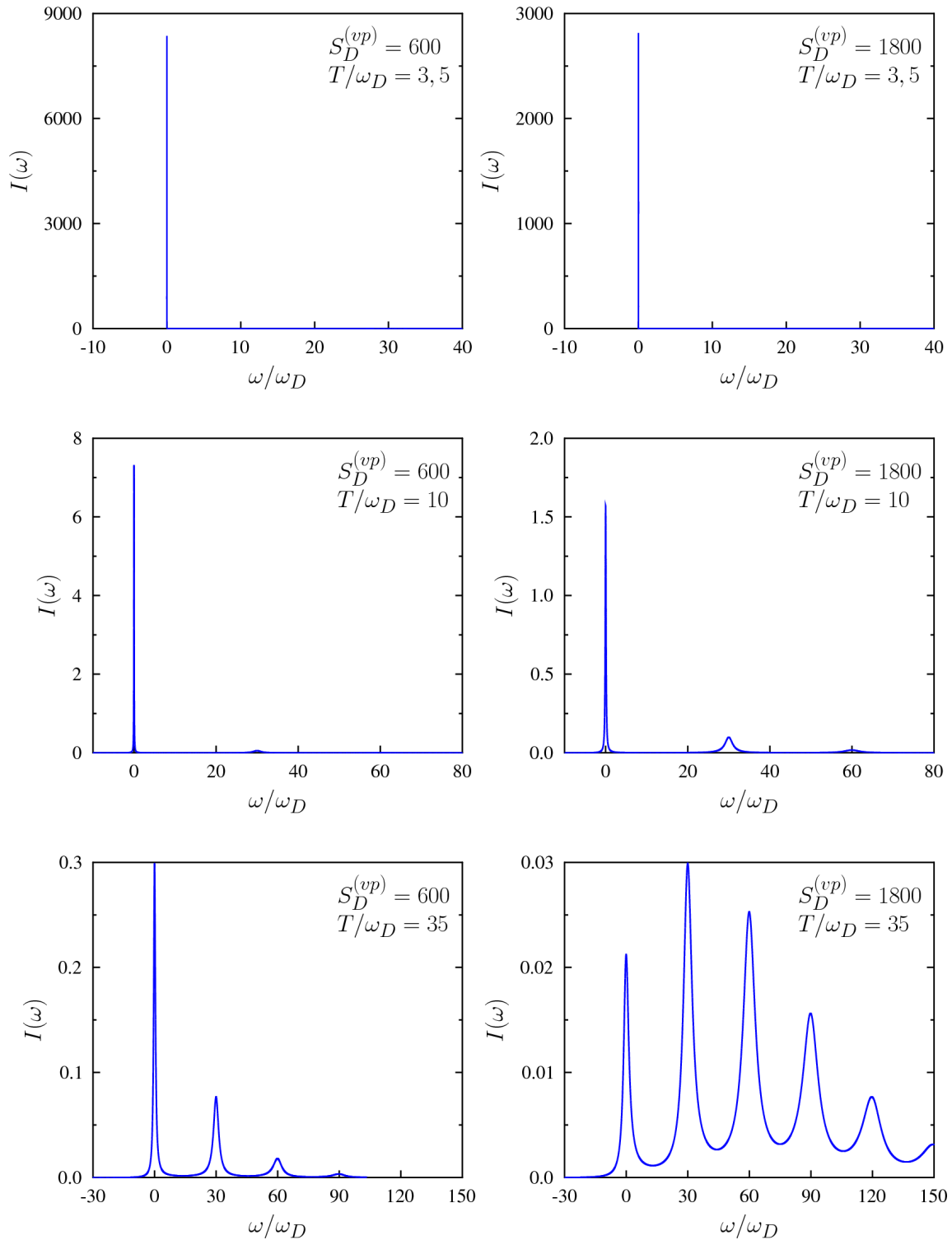


Abbildung 3.11: Mit der Drude-Spektraldichte $C_D''(\omega)$ berechnete Absorptionsspektren für $\Omega_a/\omega_D = 30$ bei $T/\omega_D = 3,5, 10$ und 35 sowie $S_D^{(vp)} = 600$ und 1800

Mögliche PSBs treten im Spektrum an der Position der Energie von Ω_a und deren Vielfachen auf und überlagern sich daher mit Progressionen des Schwingungsübergangs.

Werden Temperatur und HR-Faktor immer weiter erhöht, so nimmt die Intensität der PSBs so lange zu, bis das Spektrum in den Grenzfall starker Kopplung übergeht und $I(\omega)$ sich einer Gaußkurve annähert. Diese Tendenz ist in Abb. 3.11 bereits zu erkennen.

Es lässt sich festhalten, dass hohe Temperaturen und HR-Faktoren in Kombination mit Schwingungsfrequenzen nah an ω_D gelegen zu starker Kopplung führen. Eine umgekehrte Parameterwahl bedingt den Grenzfall schwacher Kopplung. Dazu sollte Ω_a weit von der Badmode entfernt liegen und Temperatur und HR-Faktor klein gehalten werden. Um dies zu verdeutlichen, untersuchten wir das Verhältnis der Intensität der ersten PSB neben der ZPL $P_1(\omega)$ mit der Intensität der ZPL $Z(\omega)$, also $P_1(\omega)/Z(\omega)$, in Abhängigkeit von T , $S_D^{(vp)}$ und Ω_a .

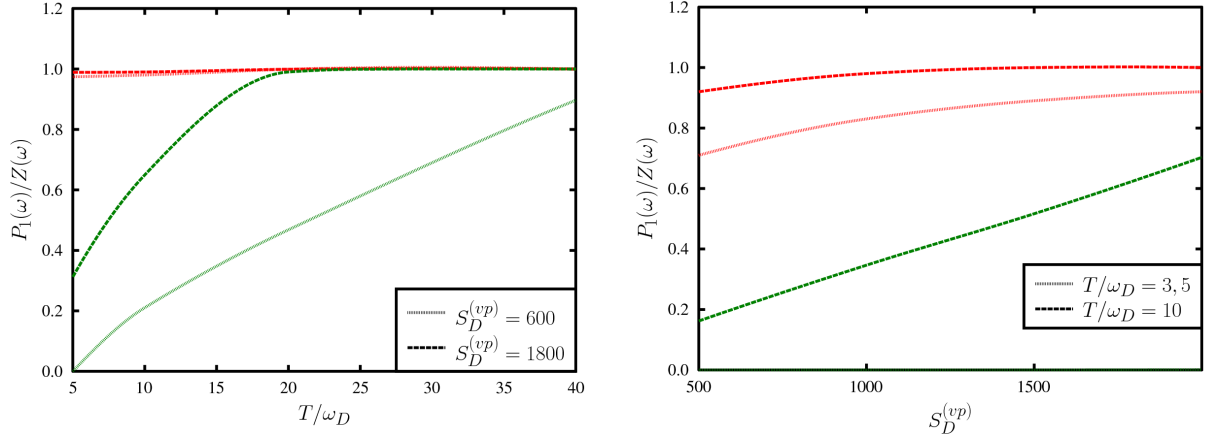
In Abb. 3.12(a) ist das Intensitätenverhältnis $P_1(\omega)/Z(\omega)$ temperaturabhängig für verschiedene $S_D^{(vp)}$ und Ω_a aufgetragen. Eine Schwingungsfrequenz von $\Omega_a/\omega_D = 30$ liegt bereits relativ weit entfernt von ω_D , der Debye Frequenz. Dies hat, wie erwartet, eine starke Dämpfung der PSBs zur Folge. Für den kleineren HR-Faktor finden wir sogar Markovverhalten. Man kann der Abbildung entnehmen, dass das Erhöhen von Temperatur oder HR-Faktor zu einem Anstieg der PSB-Intensität führt.

Die Spektren bei $\Omega_a/\omega_D = 10$ zeigen, insbesondere bei größeren Temperaturen, einen völlig anderen Charakter. Die Schwingungsfrequenzen sind so klein, dass wir uns dem Bereich starker Kopplung nähern. Die gaußförmige ZPL wird derart verbreitert, dass die Intensität an derjenigen Position im Spektrum, an der PSBs zu erwarten wären, fast so hoch wie die der ZPL wird.

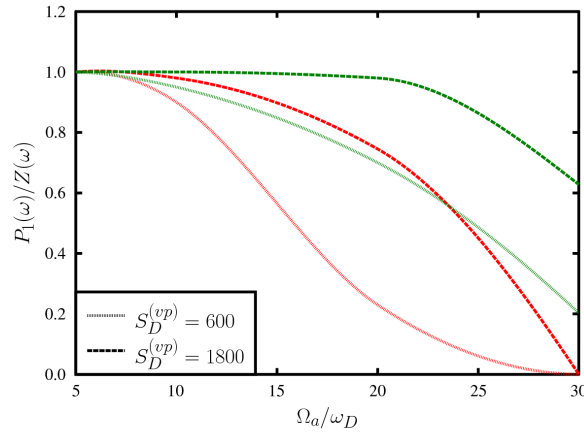
Abb. 3.12(b) zeigt das gleiche Verhältnis $P_1(\omega)/Z(\omega)$ aufgetragen gegen den HR-Faktor $S_D^{(vp)}$. Bereits bei Temperaturen von 100 K bis 286 K, entsprechend $T/\omega_D = 3,5$ bzw. 10, lässt sich mit der Frequenz $\Omega_a/\omega_D = 10$, bei ausreichend großem $S_D^{(vp)}$, das Limit starker Kopplung erreichen. Für die höhere Frequenz finden wir, analog zu Abb. 3.12(a), einen Intensitätsanstieg der PSBs beim Vergrößern von T oder $S_D^{(vp)}$. Für $\Omega_a/\omega_D = 30$ bei $T/\omega_D = 3,5$ liegt im gesamten Bereich von $S_D^{(vp)}$ schwache Kopplung vor. Das Markovverhalten ist erreicht, sodass keine PSBs auftreten.

In Abhängigkeit von der Schwingungsfrequenz ist $P_1(\omega)/Z(\omega)$ in Abb. 3.12(c) dargestellt. Für alle gezeigten Parameterkombinationen aus T und $S_D^{(vp)}$ weisen die Kurven der Frequenzen, für die $\Omega_a \sim \omega_D$ gilt, die Merkmale starker Kopplung auf. Die sukzessive Verkleinerung der Parameter T und $S_D^{(vp)}$ verringert die PSB-Intensität immer weiter bis hin zu deren

vollständigen Verschwinden, was dem Grenzfall Markovschen Verhaltens entspricht.



(a) Temperaturabhängige Auftragung für $\Omega_a/\omega_D = 10$ (rot) und 30 (grün) bei verschiedenen $S_D^{(vp)}$ (b) HR-Faktorabhängige Auftragung für $\Omega_a/\omega_D = 10$ (rot) und 30 (grün) bei verschiedenen T



(c) Schwingungsfrequenzabhängige Auftragung für $T/\omega_D = 3,5$ (rot) und 10 (grün) bei verschiedenen $S_D^{(vp)}$

Abbildung 3.12: Verhältnis $P_1(\omega)/Z(\omega)$ in Abhängigkeit von T , $S_D^{(vp)}$ und Ω_a mit dem VP-Modell und einer Drude-Spektraldichte berechnet

Unsere Erkenntnisse aus diesem Kapitel lassen sich schematisch in Abb. 3.13 zusammenfassen. Große HR-Faktoren in Kombination mit hohen Temperaturen führen zu starker Kopplung, die in Abb. 3.13 durch die rote Zone markiert wird. Umgekehrt liegt bei kleinen

HR-Faktoren und tiefen Temperaturen schwache Kopplung vor, die durch den grünen Bereich angezeigt wird. Bei hoher Temperatur aber kleinem HR-Faktor wird kein Grenzfall erreicht, sondern es resultiert eine intermediäre Kopplung, die gelb dargestellt ist.

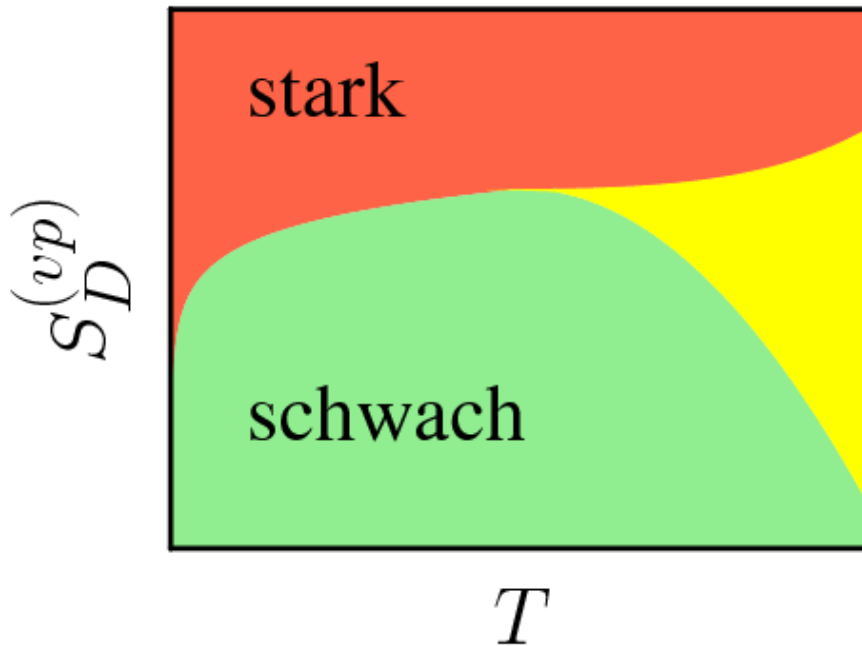


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Kopplungsverhaltens in Abhängigkeit von HR-Faktor $S_D^{(vp)}$ und Temperatur T bei gegebener Schwingungsfrequenz; Rot entspricht dem Grenzfall starker Kopplung, grün schwacher Kopplung und gelb einem intermediären Bereich

Spektraldichte kubischer Frequenzabhängigkeit

Vergleichen wir Spektren, die mit der kubischen Spektraldichte $C_C''(\omega)$ im VP-Modell berechnet wurden, mit denjenigen der Ohmschen Spektraldichte $C_D''(\omega)$, so finden wir keine großen Unterschiede. Die Abweichungen der Spektren verschiedener Spektraldichten im VP-Modell voneinander fallen wesentlich geringer aus als im EP-Modell. Abb. 3.14 zeigt Absorptionsspektren zur Spektraldichte $C_C''(\omega)$ im VP-Modell, die mit den gleichen Parameterkombinationen wie in Abb. 3.11 für $C_D''(\omega)$ bestimmt wurden. Die beiden Abbildungen ähneln sich sichtlich, lediglich die Feinstruktur der PSBs ist nicht komplett identisch.

3.2 Vibronische Spektren verschiedener Modelle und Spektraldichten

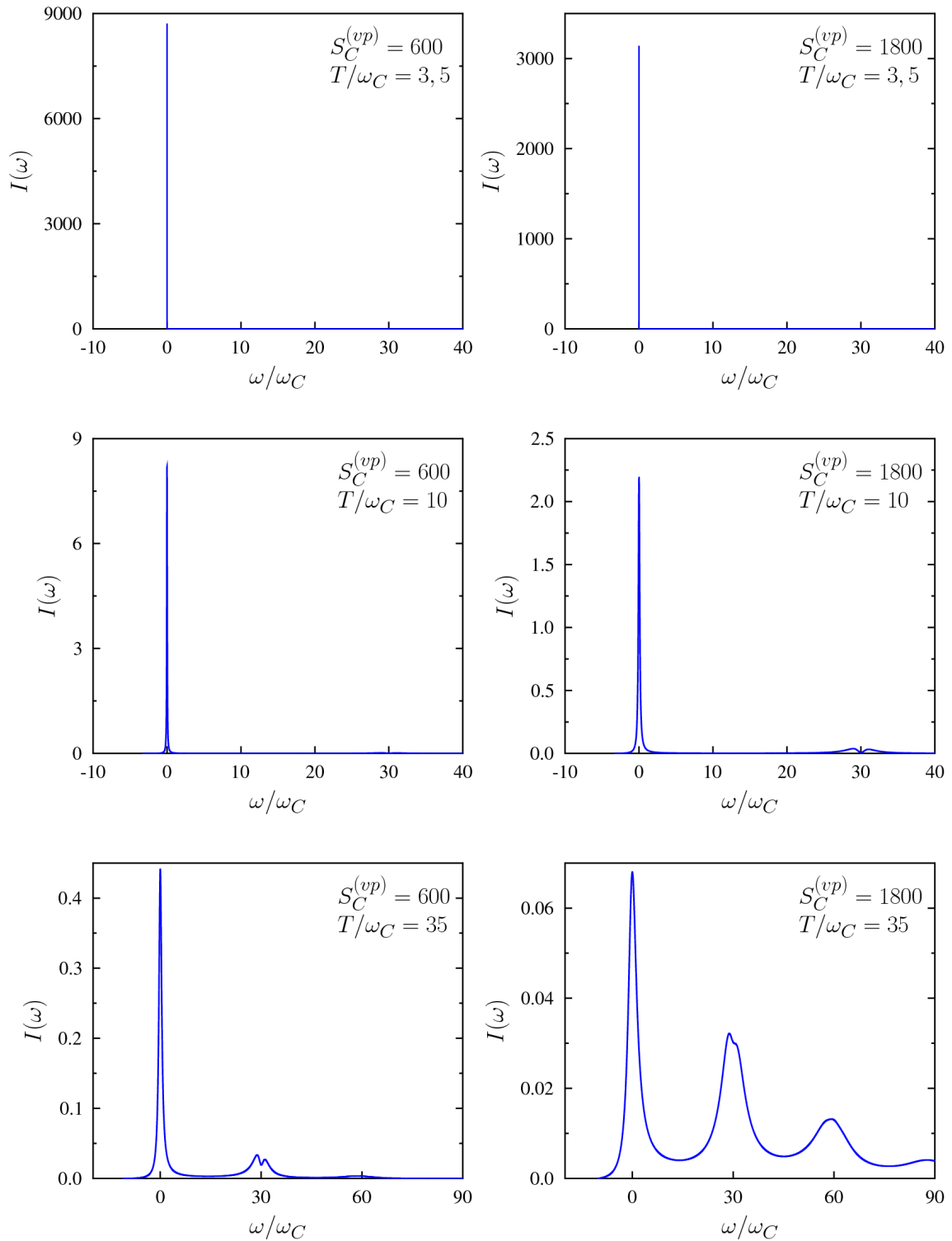


Abbildung 3.14: Mit der kubischen Spektraldichte $C_C'''(\omega)$ berechnete Absorptionsspektren für $\Omega_a/\omega_C = 30$ bei $T/\omega_C = 3,5, 10$ und 35 sowie $S_C^{(vp)} = 600$ und 1800

Die Verwendung einer kubischen Spektraldichte führt zu einem Doppelmaximum der ersten PSB. Unsere Modellspektren erinnern stark an exemplarische Berechnungen mit dem Multimode-BO-Modell [22, 28, 30].

Die endlichen Linienbreiten der ZPL $\Gamma_x(\Omega_a)$ ($x = D, C$) für $C_D''(\omega)$ und $C_C''(\omega)$ im VP-Modell sind Gl. A.63 und A.64 zu entnehmen. Unter Verwendung von Gl. 3.41 lässt sich die Verbreiterung in der harmonischen Näherung als

$$\begin{aligned} \Gamma_{aM} &= \sum_i \hbar \left[m_i \Gamma_x(\Omega_i^{(a)}) + (m_i + 1) \Gamma_x(-\Omega_i^{(a)}) \right] \\ &= \frac{S_x^{(vp)}}{\lambda_x} \sum_i \hbar \frac{\omega_x}{2|\Omega_i^{(a)}|} \left[m_i \rho_x(\Omega_i^{(a)}) + (m_i + 1) \rho_x(-\Omega_i^{(a)}) \right] \quad \text{mit} \end{aligned} \quad (3.43)$$

$$\rho_x(\omega) = \pi C_x'''(|\omega|) [\bar{n}(|\omega|) + \Theta(\omega)] \quad (3.44)$$

ausdrücken. Dabei wurde die Mittelung $F_1^{(a)} = \langle F_i^{(a)} \rangle$ eingesetzt. Gl. 3.43 lässt sich analog aus der Markovtheorie herleiten [14].

Da unser Interesse insbesondere Übergängen der Form $|a0\rangle \rightarrow |b0\rangle$ gilt, wird die Breite $\Gamma_{a0} + \Gamma_{b0}$ des Spektrums durch $\Gamma_{a0} = (S_x^{(vp)}/\lambda_x) \cdot \sum_i (\omega_x/2\Omega_i^{(a)}) \rho_x(-\Omega_i^{(a)})$ bestimmt. Weil am absoluten Nullpunkt keine Phononen zur Energieerhaltung zur Verfügung stehen, verschwindet in Absorption die Lebensdauererweiterung für kleine Temperaturen. In Emission hingegen gilt $\lim_{T \rightarrow 0} \rho_C(\Omega_a) \rightarrow \pi C_C'''(\Omega_a)$ und die Linienbreite bleibt endlich. Die Temperaturabhängigkeit der Linienverbreiterung ist in Abb. 3.15 durch Auftragung von $(\Omega_a)^2 \rho_C(-\Omega_a)$ gegen die, mit der Schwingungsfrequenz Ω_a skalierte, Temperatur dargestellt. Für die Verbreiterung finden wir bei allen Schwingungsfrequenzen eine lineare Temperaturabhängigkeit, sofern $T/\Omega_a > 1$ gilt. Eine höhere Frequenz Ω_a führt zu einer stärkeren Linienverbreiterung der ZPL gegenüber niederfrequenten Schwingungen. Bei niedrigen Temperaturen findet man Arrheniusverhalten, wie der Einschub der Auftragung von $\rho_C(-\Omega_a)$ gegen die inverse Temperatur ω_C/T in Abb. 3.15 zeigt.

Γ_{aM} in Gl. 3.43 besitzt einen Verlauf $\propto \Omega_a^{-2}$. Dieser wird durch den Vorfaktor sowie das Verhalten von $\rho_x(\Omega_a)$ bei großen Schwingungsfrequenzen verursacht.

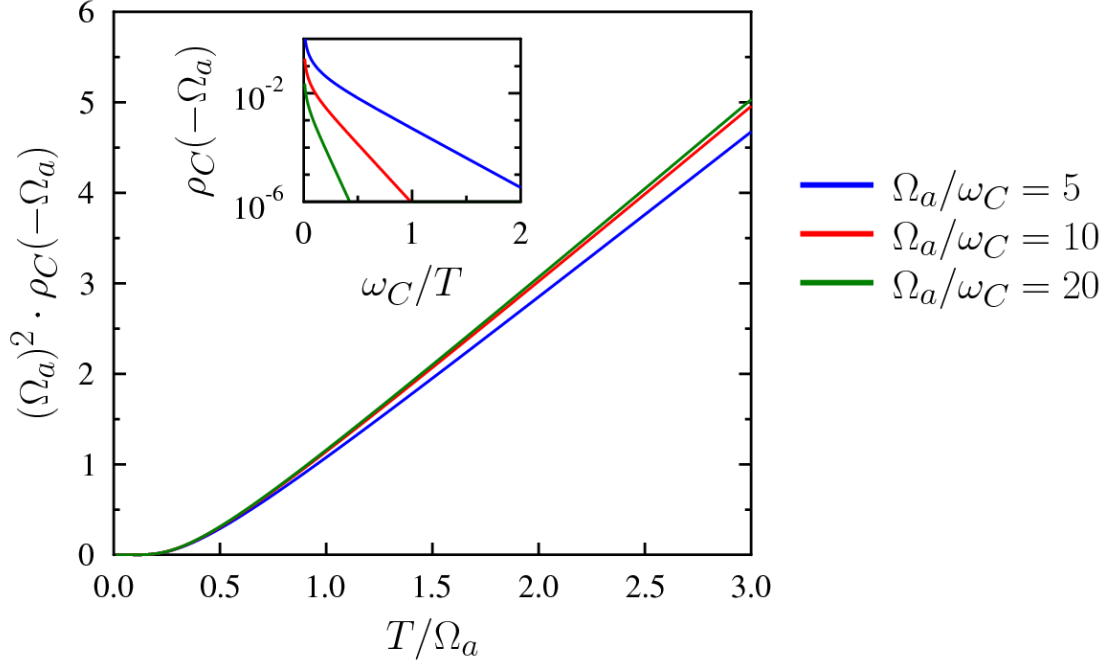


Abbildung 3.15: Mit der kubischen Spektraldichte $C_C''(\omega)$ berechnete Breitenfunktion $(\Omega_a)^2 \rho_C(-\Omega_a)$ für verschiedene Ω_a in Abhängigkeit der frequenzskalierten Temperatur T/Ω_a sowie die entsprechende Arrheniusdarstellung von $\rho_C(-\Omega_a)$ gegen ω_C/T als Einschub

In realen Spektren kommt es zu einer Vielzahl von Schwingungsübergängen während des Relaxationsprozesses. Die Gesamtlinienbreite im Spektrum wird maßgeblich durch die niedrigste Schwingungsfrequenz bestimmt. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 3.16 veranschaulicht. Die Abbildung zeigt Beispiele für das Auftreten von mehr als nur einer Schwingungsfrequenz. Dazu setzen wir, unter Verwendung von Gl. 3.43 und 3.44, die Linienbreite einer Schwingungsfrequenz durch

$$\Gamma_C(-\Omega_a) = \hbar \frac{S_C^{(vp)}}{\lambda_C} \cdot \frac{\omega_C}{2|\Omega_a|} \cdot \rho_C(-\Omega_a) \quad (3.45)$$

an. Treten nun mehrere Schwingungsfrequenzen auf, so ergibt sich bei schwacher Kopplung die Gesamtlinienbreite Γ_Σ aus der Summe der einzelnen Breiten $\Gamma_C(-\Omega_a)$.

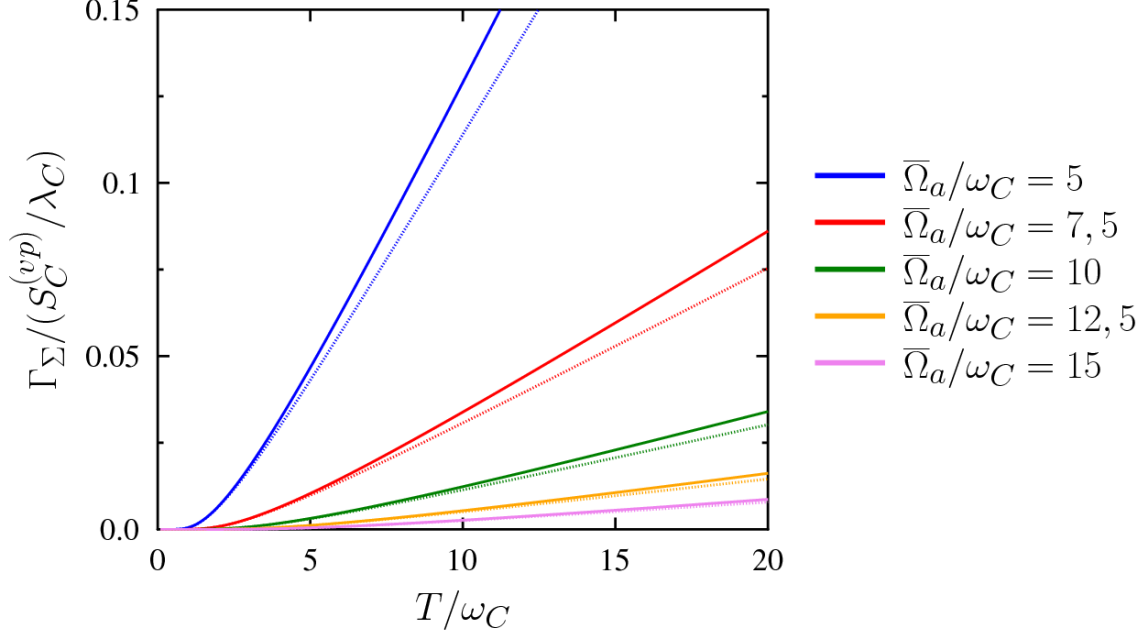


Abbildung 3.16: Mit der kubischen Spektraldichte $C_C''(\omega)$ berechnete Breitenfunktion Γ_Σ für verschiedene $\bar{\Omega}_a$ in Abhängigkeit der Temperatur T/ω_C sowie $\Gamma_C(-\bar{\Omega}_a)$ als gestrichelte Linien

Der verwendete Ausdruck zur Berechnung der Beispiele in Abb. 3.16 lautet

$$\Gamma_\Sigma = \sum_{n=1}^5 \Gamma_C(-n \cdot \bar{\Omega}_a). \quad (3.46)$$

Mit $\bar{\Omega}_a$ als kleinster auftretender Schwingungsfrequenz wurden für $\bar{\Omega}_a/\omega_C$ Werte von 5 bis 15 eingesetzt. Zum Vergleich ist in Abb. 3.16 neben den Kurven für Γ_Σ auch die jeweilige Breite bei der kleinsten Schwingungsfrequenz $\Gamma_C(-\bar{\Omega}_a)$ als gestrichelte Linie gegen die Temperatur aufgetragen. Anhand der Abbildung lässt sich erkennen, dass die deutlichsten Abweichungen zwischen Γ_Σ und $\Gamma_C(-\bar{\Omega}_a)$ bei kleinen Schwingungsfrequenzen auftreten. Wird die kleinste relevante Frequenz hingegen größer, so beeinflussen höhere Schwingungsfrequenzen kaum noch die Gesamtbreite der ZPL. Dies lässt sich anhand der temperaturabhängigen Darstellung des Verhältnisses $\Gamma_\Sigma/\Gamma_C(-\bar{\Omega}_a)$ in Abb. 3.17 zeigen.

Die Abweichung der Linienbreite $\Gamma_C(-\bar{\Omega}_a)$ von Γ_Σ liegt deutlich unterhalb einem Faktor 2 für den HR-Faktor. Wird aus der Steigung der Auftragung in Abb. 3.17 eine effektive

Schwingungsfrequenz bestimmt, so liegt diese sehr nah an $\bar{\Omega}_a$.

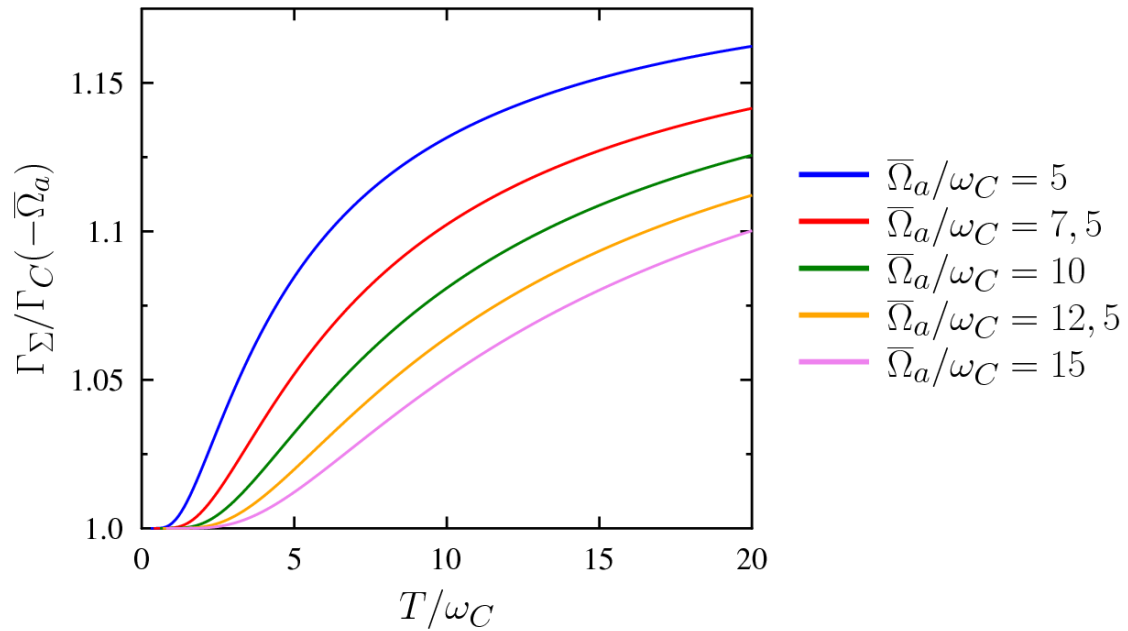


Abbildung 3.17: Mit der kubischen Spektraldichte $C''_C(\omega)$ berechnetes Verhältnis $\Gamma_\Sigma/\Gamma_C(-\bar{\Omega}_a)$ in Abhängigkeit der Temperatur T/ω_C für die gleichen Parameter wie in Abb. 3.16

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Ohmschen Spektraldichten sowie einer kubischen Spektraldichte konnten wir zeigen, dass vor allem das niederfrequente Verhalten einer Spektraldichte die Eigenschaften eines Spektrums bestimmt. Die Spektren lassen sich sowohl durch eine Kumulantenentwicklung herleiten als auch durch Anwendung einer generalisierten Redfieldtheorie. Identische Ergebnisse erhält man mit beiden Methoden, sofern die zeitlich lokale Variante der Redfieldtheorie sowie die Säkularnäherung verwendet werden. Letztere führt zu einer Entkopplung der zeitlichen Entwicklung von Kohärenzen und der Besetzung von Zuständen.

Mit dem EP-Modell finden wir Spektren, die bei Ohmschem Verhalten im niederfrequenten Bereich eine asymmetrische ZPL aber keine PSBs aufweisen. Die Wahl einer kubischen Spektraldichte führt zu einer ZPL verschwindender Breite neben einer breiten PSB für jeden Schwingungsübergang. Diese Spektrenform lässt sich auch experimentell wiederfinden. Aus Berechnungen im VP-Modell resultiert eine ZPL temperaturabhängiger Breite, die wie die PSBs mit abnehmender Temperatur an Intensität verliert. Die PSBs treten an den Positionen der Schwingungsfrequenzen auf. Die mit Hilfe des VP-Modells erhaltenen Spektren ähneln den Ergebnissen des Multimode-BO-Modells. Die Breite der ZPL im Markovlimit ergibt sich als Summe sämtlicher lebensdauerbedingter Verbreiterungen aller am Übergang beteiligten Schwingungszustände. Dabei stammen die wichtigsten Beiträge von den kleinsten Schwingungsfrequenzen.

Die Einzelmolekülspektroskopie in Polymermatrizen eingebetteter Moleküle stellt eine Möglichkeit dar, die Stärke der EP-Kopplung zu ermitteln. Die Spektraldichte lässt sich aus den PSBs in Fluoreszenzspektren ableiten [25, 26, 29]. Mit ihr sowie den HR-Faktoren als Fitparameter können Vergleichsspektren auf Grundlage des VP-Modells berechnet werden.

4 Die homologe Reihe phenylverbrückter PDI-Dimere

Die Wechselwirkung von Licht und Materie stellt einen allgegenwärtigen Vorgang dar. Eines der bekanntesten Beispiele ist der Prozess der Photosynthese, in dem Energie zwischen Chromophoren transportiert wird [1]. Zur Untersuchung von Energietransfer in Lichtsammelkomplexen stellt die Tieftemperatureinzelmolekülspektroskopie eine erfolgreich einsetzbare Methode dar [11, 12]. Gegenstand verschiedener Studien sind Donor-Akzeptor-Systeme, die einen bichromophoren Aufbau besitzen [35–41]. Das Ausmaß an kohärenter Verteilung von Anregungsenergie in den Bichromophoren wird vor allem von der elektronischen Kopplungsstärke sowie der statischen und dynamischen Unordnung bestimmt [109–111].

Im folgenden Kapitel wird die elektronische Kopplung in einer homologen Reihe phenylverbrückter Perylendiimid-Dimere näher betrachtet. Die Untersuchungen erfolgen mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen auf Grundlage des vibronischen Kopplungsmodells aus Kapitel 2.2.2. Wir finden eine maßgebliche Beeinflussung der spektralen Eigenschaften durch die statische Unordnung der Chromophorenumgebung. Desweiteren kann in Abhängigkeit der Brückenlänge ein Übergang von starker zu schwacher elektronischer Kopplung festgestellt werden.

4.1 Oligo(p-Phenyl)-verbrückte PDI-Bichromophore

Rylenfarbstoffe bestehen aus in α -Position kondensierten Naphthalineinheiten. Insbesondere Rylenimide weisen hohe Absorptionskoeffizienten sowie große Fluoreszenzquantenausbeuten auf und besitzen eine hohe Photostabilität [6]. Diese Eigenschaften machen sie zu idealen Modellsystemen für Untersuchungen mittels Einzelmolekülspektroskopie. Sie verfügen über hohes Anwendungspotential in der organischen Elektronik wie beispielsweise in OLEDs, Solarzellen [4–6], Feldeffekttransistoren [9, 10] oder Photovoltaik [7–9].

Da Rylensysteme leicht käuflich verfügbar sind und sie sich in einfachen Synthesen zu Bichromophoren umsetzen lassen, wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (PDI) als Basischromophor gewählt [86, 112–114].

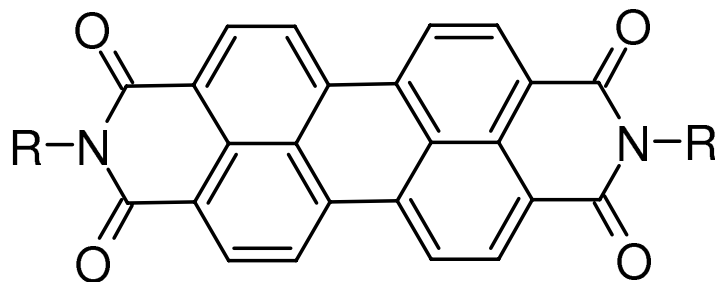


Abbildung 4.1: Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid- (PDI-) Monomer mit Substituentengruppen R

Das PDI-Grundgerüst ist in Abb. 4.1 zu sehen. Der Substituent R am Imidstickstoffatom ist in der Praxis ein aliphatischer Rest, der die Löslichkeit des Farbstoffs bei der Synthese der Bichromophore ermöglicht [86]. Für die Rechnungen in dieser Arbeit wird R jeweils durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Der Einfluss daraus auf die von uns untersuchten Größen ist gering [18] und spielt bei der Interpretation unserer Ergebnisse keine Rolle. PDI kann als geschlossenes System bezeichnet werden, da sich die Orbitalknoten von HOMO und LUMO am Imidstickstoff befinden und sich dort leicht kovalente Bindungen knüpfen und lösen lassen. [115].

Das kleinste PDI-Bichromophor besteht aus zwei PDI-Monomereinheiten, die kovalent über je ein Imidstickstoffatom miteinander verknüpft sind (Abb. 4.2(a)). Die Übergangsdipolmomente des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der Chromophore liegen in der langen Verbindungsachse beider Moleküle und sind daher kollinear angeordnet (J-Kopplung) [38]. Aufgrund der starren Verbrückung sind sowohl der Abstand d zwischen den beiden Chromophorenzentren als auch die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente zueinander wohldefiniert. Dies hat zur Folge, dass im Dimer eine konstante elektronische Kopplung V vorliegt.

Der Abstand der beiden Chromophore wurde nun sukzessiv, in einer homologen Reihe, durch Einführen von oligo(*p*-Phenylene)-Brücken vergrößert. Somit wird die Untersuchung von Bichromophoren unterschiedlicher Kopplungsstärke möglich. Die verbrückten PDI-(Ph) $_n$ -PDI-Dimere mit $n = 0, 1, 2, 3$ sind in Abb. 4.2 dargestellt. Der Abstand d nimmt ausgehend von 1,27 nm in PDI-PDI (D0, Abb. 4.2(a)) über 1,70 nm in PDI-Ph-PDI (D1, Abb. 4.2(b)) und 2,14 nm in PDI-(Ph) $_2$ -PDI (D2, Abb. 4.2(c)) bis 2,57 nm in PDI-(Ph) $_3$ -

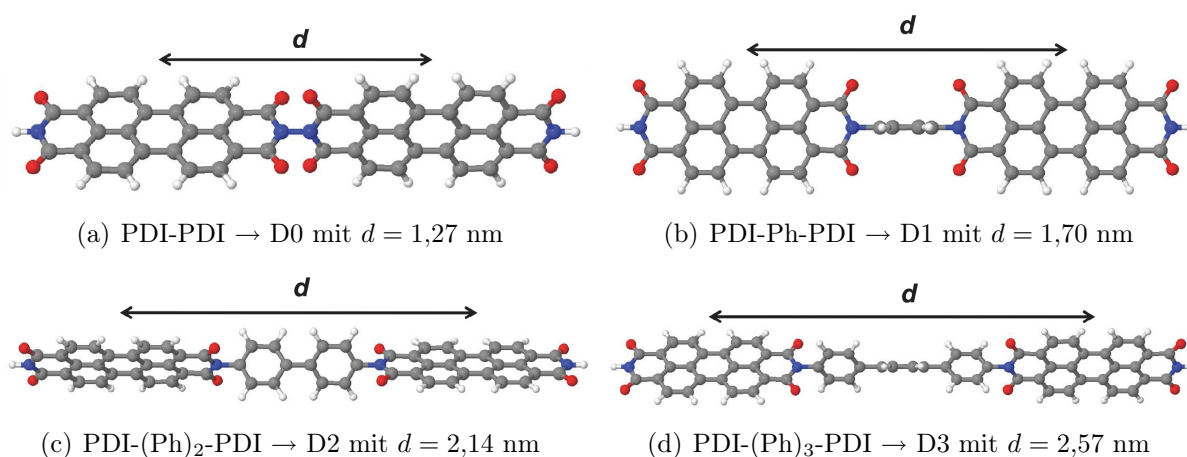


Abbildung 4.2: Gleichgewichtsstrukturen der PDI-(Ph)_n-PDI-Bichromophore (mit angezeigten Substituentengruppen) mit d , dem Abstand zwischen den beiden Chromophorenzentren

PDI (D3, Abb. 4.2(d)) zu. Aus sterischen Gründen liegen die beiden PDI-Einheiten in D0 und D2 fast parallel zueinander, in D1 und D3 hingegen sind sie annähernd orthogonal orientiert. Vorausgegangene Studien an oligo(p-Phenylen)-verbrückten Rylenfarbstoffen zeigten, dass es mit zunehmender Brückenlänge zu einem Winkel $\neq 0^\circ$ zwischen den Übergangsdipolmomenten kommen kann [38]. Im Fall von D3 beträgt dieser etwa 20° . Durch Berechnung der elektronischen Kopplung mit verschiedenen Molekülgeometrien konnte aber gezeigt werden, dass der Winkel kaum Einfluss auf die Kopplung nimmt [40].

4.2 Ergebnisse der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefer Temperatur

Die in Kapitel 4.1 vorgestellte homologe Reihe der PDI-Dimere wurde experimentell mittels Einzelmolekülspektroskopie bei 1,2 K untersucht [42]. Während die Fluoreszenzanregungsspektren des PDI-Monomers und des Bichromophors D0 nur eine ZPL aufweisen, besitzen die Spektren von D1, D2 und D3 mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (D1: 25%, D2: 65%, D3: 85%) zwei ZPLs. Diese gehören zu den rein elektronischen Übergängen beider Chromophore [86].

Das Auftauchen nur einer ZPL bei D0 ist ein Indiz für starke Kopplung. Bei kollinear orientierter Übergangsdipolmomente im Bichromophor ist nämlich nur der Übergang

in den energetisch niedrigsten delokalisierten Dimerzustand symmetrieerlaubt. Der höherliegende ist verboten.

Zwei ZPLs hingegen sind ein Hinweis auf schwache Kopplung. Die ZPL bei höherer Energie ist deutlich verbreitert, da EET vom Donor- zum Akzeptorchromophor erfolgt. Daraus resultiert die zweite ZPL mit niedrigerer Energie. Die ZPL des Donors wird von D3 zu D0 immer breiter. Der energetische Abstand Δ der beiden ZPLs ist über Gl. 2.26 mit der effektiven elektronischen Kopplung \tilde{V} und der Lageenergie Δ_0 des Chromophors verknüpft. Das Kopplungsverhalten im Bichromophor beeinflusst auch die mittlere Fluoreszenzlebensdauer $\langle\tau_{A^*}\rangle$ der untersuchten Systeme (PDI: $3,9 \pm 0,2$ ns, D0: $2,7 \pm 0,5$ ns, D1: $3,0 \pm 0,4$ ns, D2: $3,4 \pm 0,5$ ns, D3: $3,4 \pm 0,4$ ns). Die Dauer τ_{A^*} ist in den gemessenen Einzelmolekülspektren näherungsweise gaußförmig verteilt. D0, dessen Fluoreszenzanregungsspektrum nur eine ZPL aufweist, hat eine besonders kurze Fluoreszenzlebensdauer. Bei den Dimeren D2 und D3 zeigen sich vorwiegend zwei ZPLs und $\langle\tau_{A^*}\rangle$ besitzt in beiden Fällen den gleichen Wert, nur wenig niedriger als im PDI-Monomer. Für D1 hingegen zeigt sich eine bimodale Verteilung der Werte von τ_{A^*} . Das erste Maximum liegt an der Position des Maximums der Verteilung von τ_{A^*} für D0. Das zweite entspricht demjenigen in der Verteilung für D2 und D3. Die kürzeren Lebensdauern in den Dimeren, im Vergleich zum Monomer, haben ihren Ursprung in einem erhöhten Übergangsdipolmoment, das durch die Brücke hervorgerufen wird [40].

Aus den Fluoreszenzanregungsspektren ist es möglich, die elektronischen Kopplungen V_{exp} zu extrahieren. Die EET-Dauer τ_{EET} ist mit der Linienbreite der Donor-ZPL $\Delta\nu_{A^*}$ über $\tau_{EET} = 1/(2\pi\Delta\nu_{A^*})$ verknüpft [35, 41, 116] und entspricht der inversen Transferrate des EET gemäß $k_{EET} = 1/\tau_{EET}$. Setzen wir für die Resonanzbedingung in Gl. 2.3 die spektrale Überlappung $J = \int_0^\infty d\omega \sigma_{fl,A^*}(\omega) \cdot \sigma_{abs,B^0}(\omega)$ ein, so erhalten wir aus Gl. 2.7 $k_{EET} = (2\pi/\hbar)|V_{exp}|^2 J$. Dabei bezeichnen $\sigma_{fl,A^*}(\omega)$ und $\sigma_{abs,B^0}(\omega)$ die flächennormierten, experimentell ermittelten Spektren von Donorfluoreszenz und simulierter Akzeptorabsorption analog zu Gl. 2.4 und 2.5 [86]. Der resultierende spektrale Überlapp in Abhängigkeit des spektralen Abstands Δ zwischen Donor- und Akzeptor-ZPL ist in Abb. 4.3 zu sehen [117]. Wie aus Gl. 2.26 geschlossen werden kann, wächst Δ mit abnehmender Brückenlänge und beträgt 350 ± 170 cm⁻¹ für D1, 260 ± 170 cm⁻¹ für D2 sowie 220 ± 170 cm⁻¹ im Fall von D3 [117]. Da die unterschiedlichen Lageenergien der Bichromophore in experimentellen Messungen zu einer Verteilung von EET-Zeiten τ_{EET} führen, wurden mit den Mittelwerten $\langle\tau_{EET}\rangle$ die mittleren elektronischen Kopplungen $\langle V_{exp}\rangle$ in D0 bis D3 ermittelt. Die Ergebnisse sind Tab. 4.1 zu entnehmen.

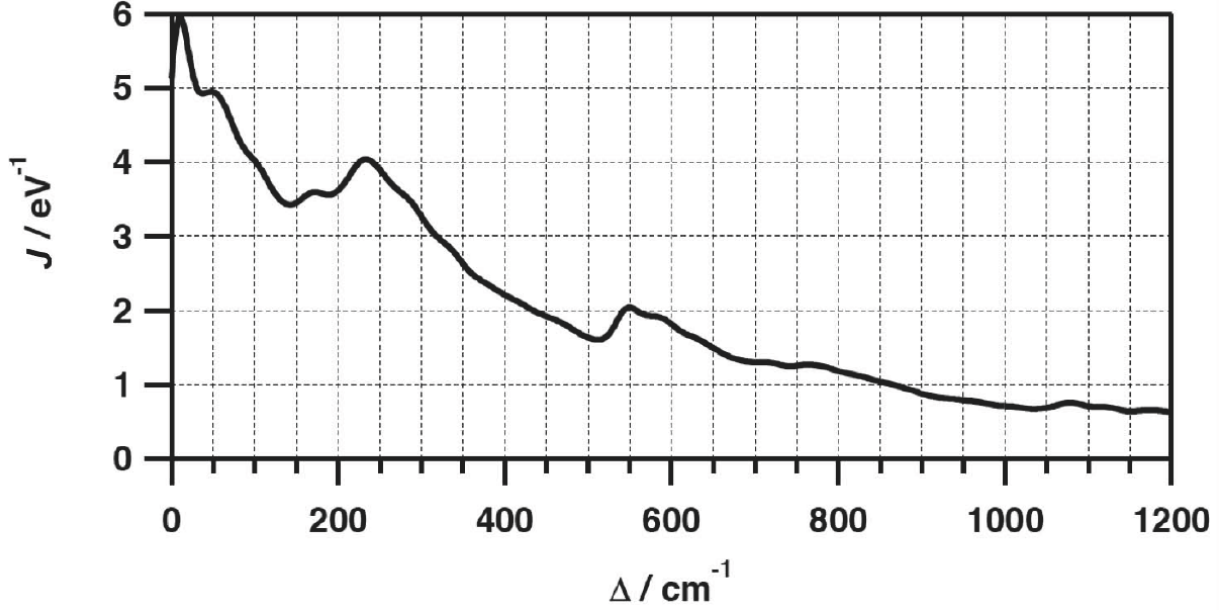


Abbildung 4.3: Experimentell ermittelter spektraler Überlapp J in Abhängigkeit des Abstands Δ zwischen Donor- und Akzeptor-ZPL [117, 118]

	D0	D1	D2	D3
$\langle \tau_{\text{EET}} \rangle / \text{ps}$	-	$0,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,8$
$\langle V_{\text{exp}} \rangle / \text{cm}^{-1}$	(235)	117 ± 43	57 ± 15	34 ± 6
$\tilde{V} / \text{cm}^{-1}$	(77)	38	19	11
$ \tilde{V} / \sigma_{\Delta_0} $	(0,50)	0,25	0,12	0,07

Tabelle 4.1: Gemittelte EET-Zeiten $\langle \tau_{\text{EET}} \rangle$, mittlere, experimentell bestimmte elektronische Kopplungen $\langle V_{\text{exp}} \rangle$ und effektive Kopplungen \tilde{V} in den Bichromophoren D0, D1, D2 und D3 sowie das Verhältnis $|\tilde{V} / \sigma_{\Delta_0}|$ mit der statischen Unordnung $\sigma_{\Delta_0} = 155 \text{ cm}^{-1}$

Für D0 konnte $\langle V_{\text{exp}} \rangle$ aufgrund der fehlenden zweiten ZPL nicht ermittelt werden. Der eingeklammerte Wert ergibt sich aus einer Interpolation mit quantenchemisch berechneten Werten der Kopplung (Vgl. Kapitel 4.4.2 und Tab. 4.5).

Desweiteren können die $\langle V_{\text{exp}} \rangle$ -Werte herangezogen werden, um die effektiven Kopplungsstärken \tilde{V} , gemäß Kapitel 2.2.4, zu bestimmen. Aus dem gemessenen Emissionsspektrum des PDI-Monomers wurde der HR-Faktor $S = 1,12$ ermittelt, woraus sich für den FC-Faktor des 0-0-Übergangs $F_{00} \approx 0,33$ ergibt [86]. Mit $\tilde{V} = \langle V_{\text{exp}} \rangle F_{00} = \langle V_{\text{exp}} \rangle \cdot e^{-S} = \langle V_{\text{exp}} \rangle \cdot e^{-\lambda_0 / \hbar \omega}$

folgt für die Bichromophore D0 bis D3 eine reduzierte, effektive Kopplung entsprechend Tab. 4.1.

Wird die energetische Verteilung der ZPLs der in PMMA vermessenen PDI-Monomere aufgetragen, so entspricht diese einer Gaußverteilung. Mit Gl. 2.28 resultiert für die Verteilung der Lageenergien Δ_0 der Bichromophore beziehungsweise die statische Unordnung $\sigma_{\Delta_0} = 155 \text{ cm}^{-1}$. Für das Verhältnis $|\tilde{V}/\sigma_{\Delta_0}|$ (Vgl. Tab. 4.1) wurde ein Kriterium abgeleitet, das eine Einteilung in starke oder schwache Kopplung im Bichromophor erlaubt [96]. Ein Wert $> 0,34$ bedeutet starke Kopplung, während schwache Kopplung vorliegt, wenn $|\tilde{V}/\sigma_{\Delta_0}| < 0,34$ gilt. Diese Methode wird in Anhang C.1 erläutert und man findet mit ihr starke elektronische Kopplung in D0 sowie schwache in D2 und D3. D1 liegt zwischen den beiden Bereichen und lässt sich keinem von ihnen zuordnen. Diese Einteilung stützt die vorausgehenden Anmerkungen zur Anzahl der ZPLs in den Fluoreszenzanregungsspektren und den Fluoreszenzlebensdauern.

Um diese Einteilung vornehmen zu können, ist die Kenntnis des Interferenzbeitrags $\mathcal{C}(\tilde{V}/\Delta_0)$ erforderlich. Für diese Größe gilt $0 \leq \mathcal{C} \leq 1$. $\mathcal{C} \approx 1$ bedeutet, dass ein delokalisierte Zustand vorliegt, während ein lokalisierter Zustand durch $\mathcal{C} \approx 0$ gekennzeichnet ist. Der Interferenzbeitrag ergibt sich bei J-Kopplung und tiefen Temperaturen über $\mathcal{C} = N_{coh} - 1$ aus der exzitonischen Kohärenzzahl $N_{coh} = S \cdot (I_{0,0}/I_{0,1})$ [119]. Dabei ist S der bereits erwähnte HR-Faktor aus dem Emissionsspektrum des PDI-Monomers. $I_{0,0}$ ist die Intensität des rein elektronischen 0-0-Übergangs im Emissionsspektrum und $I_{0,1}$ entspricht der ersten Bande von Übergängen in höhere Schwingungsniveaus des Grundzustands. Sowohl das Verhältnis $I_{0,0}/I_{0,1}$ (PDI-Monomer: $0,89 \pm 0,11$; D0: $1,38 \pm 0,33$; D1: $1,20 \pm 0,34$; D2: $1,08 \pm 0,25$; D3: $0,94 \pm 0,21$) als auch die Kohärenzzahl N_{coh} (D0: $1,5 \pm 0,4$; D1: $1,3 \pm 0,4$; D2: $1,2 \pm 0,3$; D3: $11 \pm 0,2$) sinken mit abnehmender elektronischer Kopplung.

4.3 Rechnerische Umsetzung

Alle quantenchemischen Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [120] durchgeführt. Die Grundzustandsgeometrie des PDI-Monomers wurde mit der Møller-Plesset-Störungstheorie in zweiter Ordnung (MP2) und die der Bichromophore D0 bis D3 auf Hartree-Fock-Niveau (HF-Niveau) in Verbindung mit dem SVP-Basissatz (*split-valence plus polarization*) [121] bestimmt. Die Strukturen der angeregten Zustände wurden mit der CIS-Methode (*configuration interaction with singly excited deter-*

minants) sowie dem SVP-Basissatz ermittelt. Für die vertikalen Anregungsenergien fanden Rechnungen mit CIS/SVP sowie mit der in zweiter Ordnung korrelierten Polarisationspropagatormethode ADC(2) [122, 123] statt. Mit Hilfe der RI-Näherung (*resolution-of-the-identity*) bei den MP2- und ADC(2)-Rechnungen ließen sich die Rechenzeiten verkürzen. Dies geschah unter Verwendung geeigneter Auxiliärbasisfunktionen [124].

Wird die elektronische Schrödingergleichung des gekoppelten Dimers gelöst, erhält man, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, die adiabatischen Wellenfunktionen und Energien. Aufgrund der Kopplung V kommt es zur Davydovaufspaltung $\Delta\Omega = 2V$ der ursprünglich entarteten elektronischen Zustände S_1 und S_2 . Die elektronische Kopplung V wurde mit CIS/SVP und ADC(2)/SVP aus der Davydovaufspaltung gewonnen.

Zur Berücksichtigung von Umgebungseffekten wurden Rechnungen mit dem Kontinuums-solvatationsmodell COSMO (*conductor-like screening model*) [125] durchgeführt [126, 127]. Die Eigenschaften des Mediums werden dabei durch die dielektrische Konstante ϵ und den Brechungsindex n charakterisiert. Es wurden $\epsilon = 2,2$ und $n = 1,49$ eingesetzt. Diese Parameter sollen eine PMMA-Matrix simulieren, in die die zu untersuchenden Systeme bei Einzelmolekülexperimenten eingebettet werden [40]. Bei den Berechnungen mit COSMO wurden MP2/SVP-Grundzustandsstrukturen der Dimere verwendet. Die Geometrie des angeregten Zustands von D0 wurde mittels ADC(2) bestimmt, die Strukturen von D1 bis D3 mit CIS, jeweils in Verbindung mit dem SVP-Basissatz. Die Davydovaufspaltung stammt aus ADC(2)/SVP-Rechnungen.

Bei sämtlichen Berechnungen wurden die Reste am Imidstickstoff von PDI durch Wasserstoffatome ersetzt.

4.4 Quantenchemische Charakterisierung der Systeme

Experimentell wurde die Dyade von Dimeren aus Kapitel 4.1 mittels Einzelmolekülspektroskopie bei 1,2 K untersucht [86]. Die so ermittelten Spektren lassen sich mit Hilfe des in Kapitel 2.2.2 und 2.2.3 beschriebenen vibronischen Kopplungsmodells für Dimere interpretieren [43, 44]. Ob starke oder schwache Kopplung in einem Bichromophor vorliegt, hängt maßgeblich von der energetischen Verschiebung Δ_0 aus Kapitel 2.2.2 ab. Im Experiment resultiert Δ_0 aus der statischen Unordnung. Diese wird durch die Verteilung von Lageenergien der in einer Matrix befindlichen Moleküle bestimmt.

Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen lassen sich Kenngrößen wie Reorganisationsenergien und Kopplungsstärken in den Bichromophoren als Vergleichswerte zu experimen-

tellen Daten bestimmen und ermöglichen somit weitere Einblicke in das Phänomen des EET.

4.4.1 Das PDI-Monomer

Das isolierte PDI-Monomer besitzt D_{2h} -Symmetrie. Da in den Bichromophoren aber an beiden Imidstickstoffatomen unterschiedliche Substituentengruppen R sitzen, wird die Symmetrie zu C_2 reduziert. Die vertikalen Übergangsenergien aus dem Grundzustand S_0 von PDI wurden daher in C_2 -Symmetrie berechnet.

Die Energien sind in Tab. 4.2 gezeigt und wurden mit CIS/SVP und ADC(2)/SVP bestimmt. Auch wenn die CIS-Energien höher liegen als die ADC(2)-Energien, so besitzen der S_1 - und S_2 -Zustand bei beiden Methoden gleichen Charakter. Der S_1 -Zustand liegt in $1A$ -Symmetrie vor und ist energetisch deutlich von S_2 separiert. CIS liefert qualitativ gleiche Ergebnisse wie die korrelierte Methode.

CIS		ADC(2)	
Zustand	E / eV	Zustand	E / eV
1A	3,60	1A	2,99
2A	5,24	2A	4,43
1B	4,73	1B	3,80
2B	4,88	2B	4,05

Tabelle 4.2: Vertikale Übergangsenergien aus dem S_0 -Zustand von PDI mit CIS/SVP und ADC(2)/SVP bei C_2 -Symmetrie berechnet

Die Reorganisationsenergie λ_r aus Gl. 2.17 und Abb. 2.3 beträgt $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ bei Berechnung mit CIS, mit ADC(2) liegt sie bei $\sim 2730 \text{ cm}^{-1}$.

4.4.2 Die elektronische Kopplung in PDI-(Ph)_n-PDI-Bichromophoren

Untersuchungen der Grundzustandsgeometrien zeigen, dass die Bindungslängen im PDI-Monomer und diejenigen im D0-Dimer nahezu gleich sind [86]. Abgesehen von der Bindung zu den Imidstickstoffen, die die Verknüpfung der beiden PDI-Einheiten herstellen, betragen die Abweichungen nicht mehr als 0,2 pm. Im Grundzustand besitzen die Chromophore in den Dimern die gleiche Geometrie und der Bichromophor liegt in D_2 -Symmetrie vor.

4.4 Quantenchemische Charakterisierung der Systeme

CIS					ADC(2)				
	D0	D1	D2	D3		D0	D1	D2	D3
Zustand	E / eV	E / eV	E / eV	E / eV	Zustand	E / eV	E / eV	E / eV	E / eV
1A	3,67	3,67	3,61	3,60	1A	2,78	2,76	2,74	2,74
1B ₁	3,52	3,52	3,57	3,58	1B ₁	2,67	2,70	2,72	2,72
1B ₂	4,73	4,73	4,73	4,73	1B ₂	3,67	3,67	3,67	3,67
1B ₃	4,73	4,73	4,73	4,73	1B ₃	3,67	3,67	3,67	3,67

Tabelle 4.3: Vertikale Übergangsenergien aus dem S_0 -Zustand der Bichromophore D0, D1, D2 und D3 in D_2 -Symmetrie mit CIS/SVP und ADC(2)/SVP berechnet

Aus Tab. 4.3 sind die vertikalen Übergangsenergien aus dem S_0 -Zustand der Bichromophore D0 bis D3 in D_2 -Symmetrie zu entnehmen. Diese wurden sowohl mit CIS/SVP als auch ADC(2)/SVP bestimmt. Während der S_1 -Zustand im PDI-Monomer (Vgl. Tab. 4.2) eine deutliche energetische Separation zu den übrigen angeregten Zuständen aufweist, ist dies bei den Dimeren nicht mehr der Fall. Die beiden niedrigsten Zustände, $1B_1$ und $1A$, liegen mit CIS nicht mehr als 0,15 eV auseinander. Diese Differenz nimmt mit steigender Brückenlänge im Bichromophor weiter ab. Mit der ADC(2)-Methode liegen die beiden Zustände sogar noch näher zusammen.

Um die für uns relevante Davydovaufspaltung $\Delta\Omega$ aus Kapitel 2.2.2 und daraus die elektronische Kopplung V im Dimer abzuleiten, wollen wir die Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche des S_1 -Zustands genauer betrachten (Vgl. Abb. 2.3). Zu diesem Zweck lassen wir zu, dass die PDI-Einheiten im Dimer nicht zwingend von identischer Struktur sind und verringern die Symmetrie der Bichromophore zu C_2 .

CIS					ADC(2)				
	D0	D1	D2	D3		D0	D1	D2	D3
Zustand	E / eV	E / eV	E / eV	E / eV	Zustand	E / eV	E / eV	E / eV	E / eV
1A	3,52	3,56	3,57	3,58	1A	2,51	2,51	2,51	2,51
2A	3,67	3,63	3,61	3,60	2A	2,97	2,98	2,98	2,98
1B	4,73	4,73	4,73	4,73	1B	3,79	3,56	3,56	3,56

Tabelle 4.4: Vertikale Übergangsenergien aus dem S_0 -Zustand der Bichromophore D0, D1, D2 und D3 C_2 -Symmetrie mit CIS/SVP und ADC(2)/SVP berechnet

Tab. 4.4 enthält die vertikalen Übergangsenergien, analog zu Tab. 4.3, nur in C_2 - statt D_2 -Symmetrie. Zwischen den beiden Tabellen existieren keine besonderen Abweichungen.

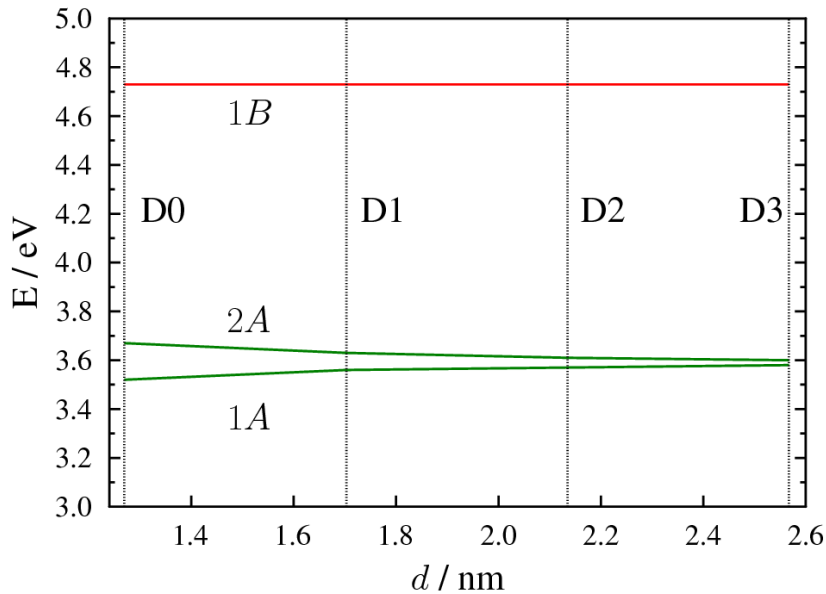


Abbildung 4.4: Aufspaltung der vertikalen Übergangsenergien der Bichromophore D0, D1, D2 und D3 aus Tab. 4.4 mit CIS/SVP berechnet gegen den Chromophorenabstand d

Die Energien sind fast identisch und folgen den gleichen Trends. In Abb. 4.4 werden die Werte der CIS-Rechnungen aus Tab. 4.4 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die beiden am tiefsten liegenden angeregten Zustände, 1A und 2A, dicht beieinander befinden, während der 1B-Zustand klar separiert ist. Je größer der Abstand d zwischen den PDI-Einheiten im Dimer wird, desto kleiner fällt die energetische Differenz der Zustände 1A und 2A aus.

Lassen wir die Bichromophore im S_1 -Zustand relaxieren, so finden wir zwei lokale Minima auf der Potentialhyperfläche. Die Situation entspricht der Darstellung in Abb. 2.3(a). An den Positionen dieser Minima weist eine der beiden PDI-Einheiten (B^0) die Grundzustandsgeometrie des Monomers auf, während der andere Chromophor (A^*) die Gleichgewichtsstruktur des S_1 -Zustands besitzt. Die elektronische Anregung liegt somit lokalisiert an einem der beiden Chromophoren vor.

Die Lokalisierung lässt sich gut durch die Differenz der Elektronendichten $\Delta\rho$ aus S_1 - und S_0 -Zustand visualisieren und ist in Abb. 4.5 zu sehen. Unsere Erkenntnisse entsprechen dem Fall auf der rechten Seite. Das lokale Minimum auf der Potentialhyperfläche liegt in Abb. 4.5 bei $\mathbf{Q}_{\text{rel}} = \mathbf{Q}_{A^*B^0} = -\sqrt{2}\Delta\mathbf{Q}$ und die elektronische Wellenfunktion befindet sich

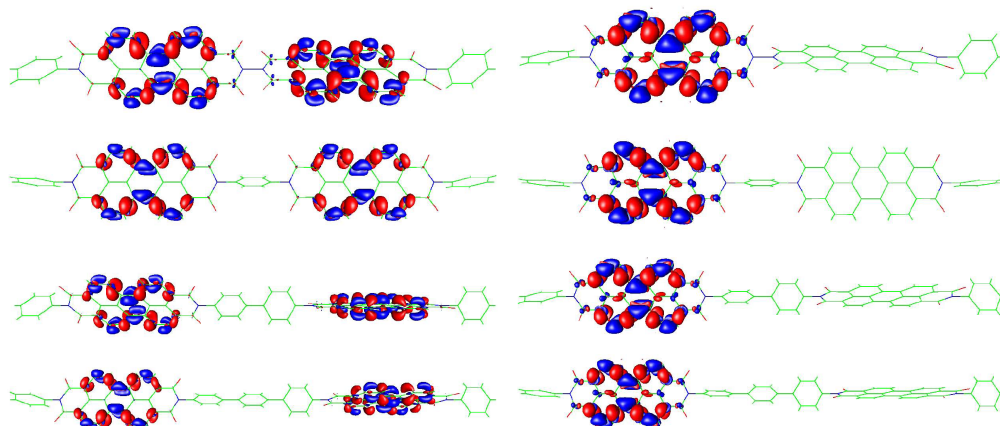


Abbildung 4.5: Mit CIS/SVP berechnete Differenzdichte $\Delta\rho$ (Differenz der Elektronendichte aus S_1 - und S_0 -Zustand; $\Delta\rho > 0 \rightarrow$ blau, $\Delta\rho < 0 \rightarrow$ rot) der Bichromophore D0, D1, D2 und D3 (von oben nach unten); linke Seite: Elektronische Anregung über beide Chromophore delokalisiert, beide PDI mit S_0 -Struktur ($\mathbf{Q}_{\text{rel}} = \mathbf{Q}_{A^0B^0} = 0$); rechte Seite: Elektronische Anregung auf linkem Chromophor A mit S_1 -Struktur lokalisiert, rechter Chromophor B mit S_0 -Struktur ($\mathbf{Q}_{\text{rel}} = \mathbf{Q}_{A^*B^0} = -\sqrt{2}\Delta\mathbf{Q}$)

komplett auf der linken PDI-Einheit (A^*). Eine Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktion, wie links in Abb. 4.5, existiert nur direkt nach Anregung des Bichromophors bei $\mathbf{Q}_{\text{rel}} = \mathbf{Q}_{A^0B^0} = 0$. An dieser Stelle liegen die Energien der beiden diabatischen Potentialflächen entartet vor. Allerdings erfolgen Schwingungsrelaxation und Lokalisierung der Wellenfunktion sehr schnell nach der Anregung. Diese Annahme lässt sich durch die Bestimmung der elektronischen Kopplung V aus der Davydovaufspaltung $\Delta\Omega$, gemäß Abb. 2.3, weiter stützen. Die resultierenden Werte sind Tab. 4.5 zu entnehmen. Es gilt stets $V < \lambda_r/4$, wie in Abb. 2.3(a), beim Auftreten lokalisierter Zustände.

Die elektronische Kopplung nimmt erwartungsgemäß mit steigendem Abstand der beiden Chromophore im Dimer, von D0 nach D3, ab. Die mit ADC(2) bestimmten Kopplungen liegen etwa 32% niedriger als die mit CIS berechneten. Besonders groß fällt V im direkt verbrückten D0 aus und liegt mehr als doppelt so hoch wie in D1.

Da die Bichromophore bei experimentellen Untersuchungen in einer PMMA-Matrix eingebettet vorliegen, wurden zusätzlich Rechnungen mit dem Kontinuumsmodell COSMO durchgeführt [126, 127]. Die so mit ADC(2)/SVP ermittelten Kopplungen liegen, aufgrund der Abschirmungseffekte im Medium, um 30–40% tiefer als ohne Berücksichtigung von Umgebungseinflüssen. Daraus folgt, dass für sämtliche Bichromophore der homologen Reihe,

	CIS	ADC(2)	ADC(2)+COSMO
System	V / cm ⁻¹	V / cm ⁻¹	V / cm ⁻¹
D0	658	428	293
D1	307	210	137
D2	170	117	72
D3	101	69	41

Tabelle 4.5: Elektronische Kopplung V in den Bichromophoren D0, D1, D2 und D3 mit CIS/SVP und ADC(2)/SVP bestimmt sowie mit ADC(2)/SVP in Kombination mit COSMO

mit und ohne COSMO-Rechnungen, $V < \lambda_r/4$ gilt. Auch diese Ergebnisse korrespondieren mit der Situation in Abb. 2.3(a), in der es zu lokalisierten Zuständen kommt.

Vergleichen wir die Werte in Tab. 4.1 für $\langle V_{exp} \rangle$ mit den berechneten Kopplungen unter Berücksichtigung von Matrixeffekten (COSMO-Rechnungen aus Tab. 4.5), so liegen letztere um etwa 20% höher als $\langle V_{exp} \rangle$. Gehen wir davon aus, dass diese Abweichung konstant ist, so müsste $\langle V_{exp} \rangle$ von D0 bei etwa 235 cm⁻¹ liegen, wie in Tab. 4.1 angedeutet.

4.5 Einfluss der Försternäherung auf die elektronische Kopplung

Einen einfachen Zugang zu den von uns experimentell bestimmten und quantenchemisch berechneten Größen bietet die in Kapitel 2.1.3 beschriebene Förstertheorie. Entgegen Försters Annahmen bei der Herleitung befinden sich die realen Dimere in einer Matrix, besitzen eine Verbrückung und der Abstand der Chromophore voneinander ist mitunter gering. Der Einfluss der Försternäherungen soll im Folgenden untersucht werden.

Die elektronische Kopplung zwischen den Übergängen im Dimer wurde mit Hilfe des Programms *intact* in TURBOMOLE berechnet. Dieses koppelt die Einteilchenübergangsdichten der isolierten Chromophore [96]. Zum einen wurde so die volle elektronische Kopplung V^{voll} bestimmt, die durch Gl. 2.10 gegeben ist. Die Brücke im Dimer wird dabei als Teil der Donoreinheit im EET-Prozess behandelt. Zum anderen erfolgte die Berechnung der Größe V^{dd} ohne Brücke. In V^{dd} geht nur der Försterterm aus Gl. 2.10 ein, entsprechend einer Dipol-Dipol-Näherung. Die Ergebnisse aus den Übergangsdichten des PDI-Monomers auf CIS/SVP-Niveau sind Tab. 4.6 zu entnehmen.

4.5 Einfluss der Försternäherung auf die elektronische Kopplung

System	$ V^{\text{voll}} / \text{cm}^{-1}$	$ V^{\text{dd}} / \text{cm}^{-1}$	$ V^{\text{voll}} ^2 / V^{\text{dd}} ^2$	$ V^{\text{CIS}} ^2 / V^{\text{dd}} ^2$
D0	565	379	2,2	3,0
D1	274	167	2,7	3,4
D2	153	88	3,0	3,7
D3	93	52	3,2	3,8

Tabelle 4.6: Volle elektronische Kopplung V^{voll} (Gl. 2.10) und die entsprechende Dipol-Dipol-Näherung V^{dd} (Kapitel 2.1.3) aus Übergangsdichten mit CIS/SVP berechnet sowie die Verhältnisse $|V^{\text{voll}}|^2 / |V^{\text{dd}}|^2$ und $|V^{\text{CIS}}|^2 / |V^{\text{dd}}|^2$ (mit V^{CIS} aus Tab. 4.5) in den Bichromophoren D0, D1, D2 und D3

Die Abnahme der elektronischen Kopplung von D0 nach D3 ist für die unterschiedlich ermittelten V graphisch in Abb. 4.6 dargestellt. Die Abbildung enthält die Kopplungen aus CIS/SVP-, ADC(2)/SVP- und ADC(2)/SVP+COSMO-Rechnungen aus Tab. 4.5, V^{voll} und V^{dd} aus Tab. 4.6 sowie die mittlere, experimentelle und die reduzierte Kopplung $\langle V_{\text{exp}} \rangle$ und \tilde{V} aus Tab. 4.1. Es ist zu erkennen, dass die Werte von V^{voll} aus den Übergangsdichten nur wenig niedriger liegen als diejenigen aus den CIS/SVP-Rechnungen für das komplette Dimer samt Brücke. Die Abweichung beträgt nur etwa 8% bis 14%. V^{dd} liegt energetisch deutlich tiefer (um fast 50%), aber oberhalb der COSMO- und der experimentellen Ergebnisse, in denen Matrixeinflüsse enthalten sind. Dies deckt sich mit der Feststellung von Fückel *et. al.*, dass die Förstertheorie keine gute Näherung für Systeme mit einem Chromophorenabstand von weniger als 5 nm darstellt [40].

Zur besseren Vergleichbarkeit der Abweichungen enthält Tab. 4.6 auch die quadrierten Verhältnisse $|V^{\text{voll}}|^2 / |V^{\text{dd}}|^2$ und $|V^{\text{CIS}}|^2 / |V^{\text{dd}}|^2$, die sich direkt proportional zu $\langle k_{\text{EET}} \rangle / k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ verhalten. $\langle k_{\text{EET}} \rangle$ ist der reziproke Wert der experimentell gemessenen EET-Dauer $\langle \tau_{\text{EET}} \rangle$ aus Tab. 4.5 und $k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ ergibt sich aus Gl. 2.13. Der Quotient $\langle k_{\text{EET}} \rangle / k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ beträgt 1,7 für D1 sowie 1,9 bei D2 und 2,2 im Fall von D3 [117]. Die Werte für $|V^{\text{voll}}|^2 / |V^{\text{dd}}|^2$ liegen ungefähr 1,5-mal höher als das Verhältnis $\langle k_{\text{EET}} \rangle / k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$, während $|V^{\text{CIS}}|^2 / |V^{\text{dd}}|^2$ etwa das Doppelte beträgt. Dies bedeutet, dass sowohl im Experiment als auch bei den Berechnungen die Dipol-Dipol-Näherung mit abnehmendem Chromophorenabstand zu geringeren Abweichungen führt. Eigentlich verwundert diesen Erkenntnis, da sich große Chromophorenabstände besser durch ein Punkt-Dipol-Modell beschreiben lassen sollten als kleine. Die höheren Multipolterme der vollen Coulombkopplung gewinnen immer mehr Gewicht, je kürzer der Chromophorenabstand wird.

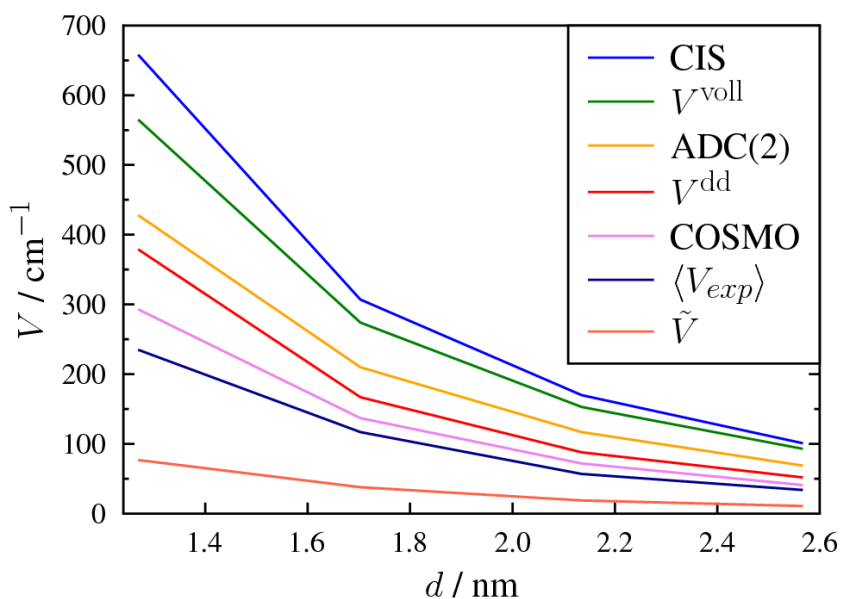


Abbildung 4.6: Elektronische Kopplungen V aus CIS/SVP-, ADC(2)/SVP- und ADC(2)/SVP+COSMO-Rechnungen aus Tab. 4.5, V^{voll} und V^{dd} , entsprechend Gl. 2.10, aus Tab. 4.6 sowie die mittleren, experimentellen und reduzierten Kopplungen $\langle V_{\text{exp}} \rangle$ und \tilde{V} aus Tab. 4.1 in Abhängigkeit des Chromophorenabstands d

Die Ursache dieses Widerspruchs liegt in der Verbrückung der beiden PDI-Einheiten. Eine kurze Kette von Phenylringen als Brücke besitzt eine geringere Polarisierbarkeit als eine lange. Untersuchungen von Fückel *et. al* zeigten allerdings, dass eine verringerte Brückenpolarisierbarkeit zur Kompensation der auftretenden Multipolterme führt [40]. Aus diesem Grund werden wir uns in Kapitel 5 mit dem Einfluss verschiedener Brückensysteme auf das elektronische Kopplungsverhalten zwischen zwei Chromophoren beschäftigen.

4.5.1 Spektraler Überlapp und Dauer des elektronischen Energietransfers

Für die bichromophoren Systeme, bestehend aus einer Donor- sowie einer Akzeptor-PDI-Einheit, wurde die spektrale Überlappung unter Verwendung des BO-Modells aus Kapitel 2.3 berechnet. Damit wurde die Dauer des EET τ_{EET} aus der Transferrate der einzelnen Bichromophore D0 bis D3, entsprechend Gl. 2.7, bestimmt. Die dazu verwendeten Übergangsfrequenzen und HR-Faktoren der DO stammen aus [39] beziehungsweise [55] und sind

Tab. 4.7 zu entnehmen.

$\tilde{\nu}_j / \text{cm}^{-1}$	S_j	$\tilde{\nu}_j / \text{cm}^{-1}$	S_j
70,0	0,02	538,4	0,09
87,2	0,07	1059,6	0,02
110,2	0,14	1307,8	0,26
205,1	0,14	1384,9	0,17
260,0	0,02	1582,2	0,16
313,0	0,04		

Tabelle 4.7: Frequenzen $\tilde{\nu}_j$ und HR-Faktoren S_j der DO aus [39] zur Simulation des Absorptions- und Emissionsspektrums von PDI

Um die spektrale Dichte des Bads zu modellieren, wurden die gleichen, experimentell motivierten BO wie in [55] herangezogen mit $\lambda_1 = 110 \text{ cm}^{-1}$, $\Lambda_1 = (50 \text{ fs})^{-1} \approx 667 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_2 = 20 \text{ cm}^{-1}$, $\Lambda_2 = (1 \text{ ps})^{-1} \approx 33 \text{ cm}^{-1}$ und $T = 1,2 \text{ K}$. Die Bestimmung der Linienformfunktion aus Gl. 2.58 bis 2.60 erfolgte anhand dieser Parameter. Die Anzahl n , der in Gl. 2.59 auftretenden Matsubarafrequenzen, wurde auf $(\Lambda\beta)^2 + 10$ gesetzt. Somit wird sichergestellt, dass der Nenner in der Summation hinreichend klein wird und die Entwicklung als abgeschlossen betrachtet werden kann.

Die daraus resultierende spektrale Überlappung J ist Abb. 4.7 zu entnehmen. Darin wird J in Abhängigkeit des spektralen Abstands Δ der 0-0-Übergänge von Donor- und Akzeptorspektrum dargestellt. Der Einschub in Abb. 4.7 zeigt das zugehörige Absorptionsspektrum von PDI, das mit Hilfe der Frequenzen und HR-Faktoren aus Tab. 4.7 ermittelt wurde. Die gleichen Parameter wurden auch zur Berechnung des Emissionsspektrums verwendet. Betrachtet man J über einen großen Bereich von Δ , so besitzt die spektrale Überlappung eine Bandenstruktur ähnlich zu Schwingungsprogressionen.

Die linke Seite von Abb. 4.8 zeigt einen Ausschnitt der spektralen Überlappung aus Abb. 4.7. Dieser besitzt den gleichen Wertebereich wie das experimentell ermittelte J aus Abb. 4.3, die zum Vergleich rechts in Abb. 4.8 zu sehen ist. Die spektrale Überlappung liegt in beiden Abbildungen in der gleichen Größenordnung. Ein genauer Vergleich ist schwierig, da die vibronischen Übergänge in den Spektren sowohl in Frequenz als auch Linienbreite kleine Abweichungen voneinander besitzen [18].

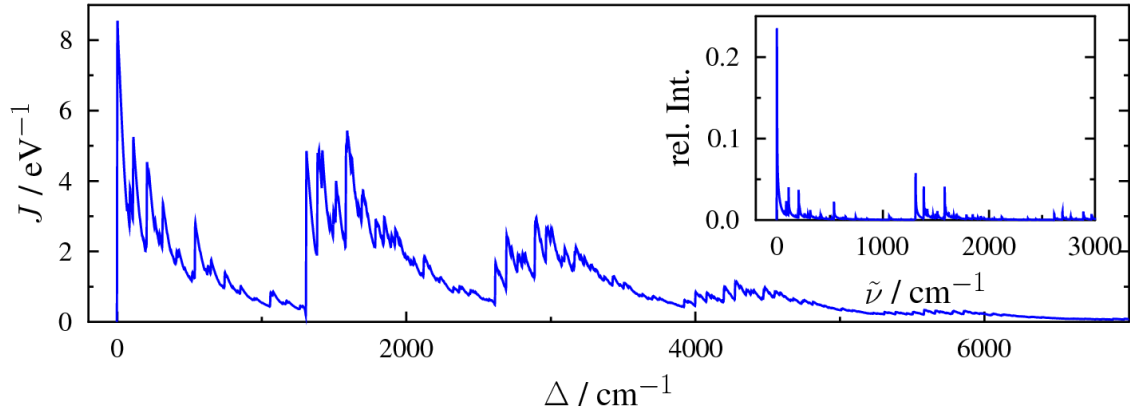


Abbildung 4.7: Spektrale Überlappung J in Abhängigkeit des spektralen Abstands Δ in Bichromophoren aus zwei PDI-Einheiten bei 1,2 K aus Berechnungen unter Verwendung des BO-Modells sowie das zugehörige, mit Tab. 4.7 berechnete Absorptionsspektrum, an Position 0 cm^{-1} gesetzt, als Einschub

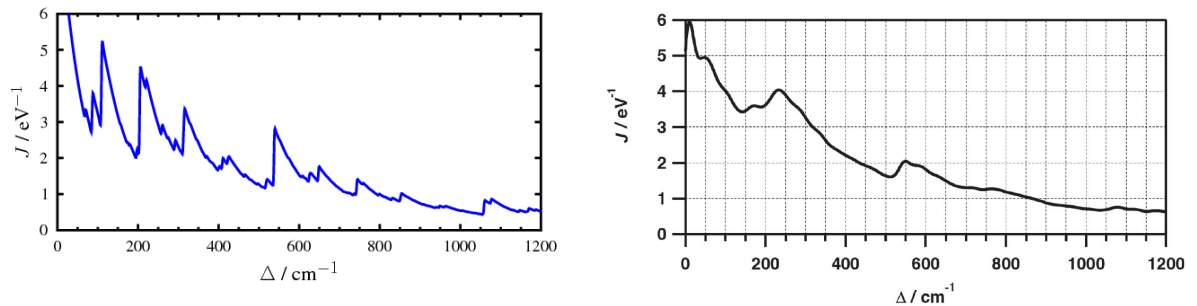


Abbildung 4.8: Ausschnitt der spektralen Überlappung aus Abb. 4.7 (links) und die experimentell ermittelte Überlappung aus Abb. 4.3 (rechts)

Die Transferrate k_{EET} des EET zwischen einem Donor- und einem Akzeptormolekül wird durch Gl. 2.7 gegeben. Als Kopplungsmatrixelemente für D1 bis D3 gehen die mittleren experimentellen Kopplungen $\langle V_{\text{exp}} \rangle$ aus Tab. 4.1 ein. Die resultierende Auftragung von τ_{EET} gegen Δ ist in Abb. 4.9 zu finden.

Der Bereich des spektralen Abstands ist so gewählt, dass alle tatsächlich experimentell gefundenen Werte für Δ aus Kapitel 4.2 erfasst werden. Die Transferzeiten skalieren mit $\langle V_{\text{exp}} \rangle^2$ und steigen mit wachsendem Δ , entsprechend der Abnahme der spektralen Über-

lappung.

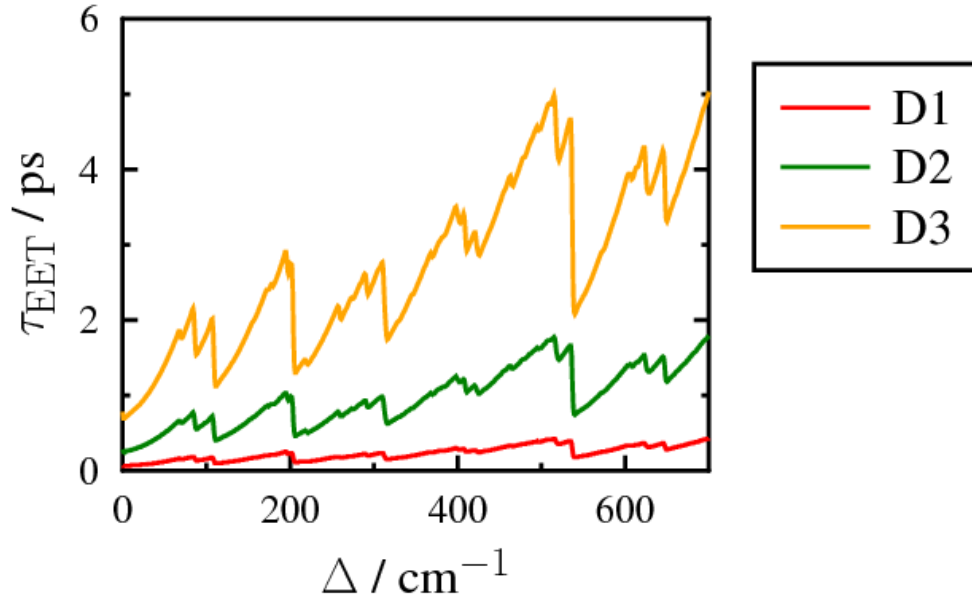


Abbildung 4.9: Transferdauer τ_{EET} in Abhängigkeit des spektralen Abstands Δ für die Bichromophore D1 bis D3 bei 1,2 K unter Verwendung der mittleren, experimentellen Kopplungen $\langle V_{\text{exp}} \rangle$ aus Tab. 4.1

Werden die Transferdauern aus Abb. 4.9 mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\Delta)$ gewichtet, so erhält man die Histogramme in Abb. 4.10 mit der Verteilung der Transferzeiten $P(\tau_{\text{EET}})$ für D1, D2 und D3. Da die Kopplung jeweils konstant ist, lässt sich $P(\Delta)$ durch Gl. 2.28 mit $\sigma_{\Delta_0} = 155 \text{ cm}^{-1}$ [86] beschreiben.

Im Mittel beträgt $\langle \tau_{\text{EET}} \rangle$ etwa 0,15 ps für D1, 0,6 ps bei D2 und 1,7 ps im Fall von D3. Diese Werte liegen innerhalb des Fehlerbereichs von $\langle \tau_{\text{EET}} \rangle$ aus den Einzelmolekülspektren. Die Abweichung ist gering. Ein potentieller Ansatz um eine weitere Verbesserung zu erzielen, wäre die Anwendung des VP-Modells aus Kapitel 3.1.4 auf größere Systeme wie PDI, um vibronische Spektren und daraus die spektrale Überlappung zu berechnen.

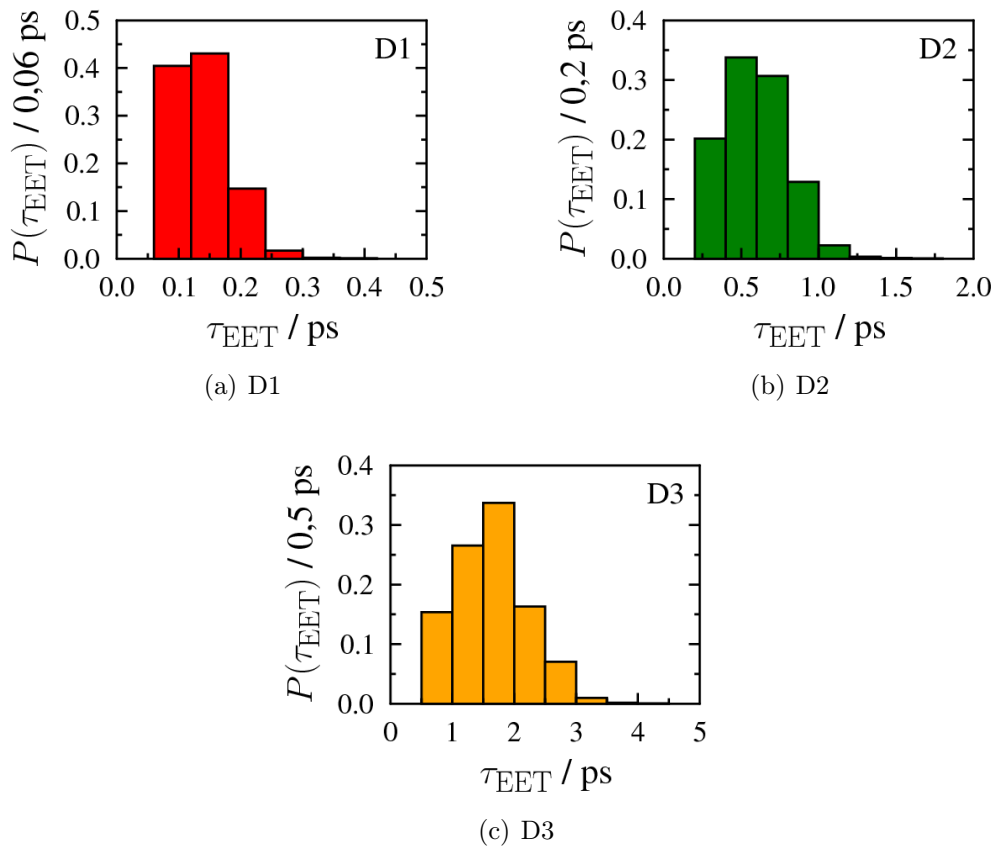


Abbildung 4.10: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\tau_{\text{EET}})$ gegen τ_{EET} für D1 bis D3

Abschließend stellen wir fest, dass sich die homologe Reihe von D0 nach D3 gut eignet, das Zusammenspiel von elektronischer Kopplung in Bichromophoren und statischer Unordnung zu untersuchen. Durch Variation der Brückenlänge lässt sich eine definierte Kopplungsstärke in den Dimeren erzeugen. Diese durchläuft den Grenzfall starker Kopplung in D0 über D1 hin zu schwacher Kopplung in D2 und D3. Während die elektronische Wellenfunktion in sämtlichen Systemen lokalisiert vorliegt, bestimmt die vibronische Wellenfunktion, ob es zu kohärentem oder inkohärentem EET kommt [128]. Nimmt die elektronische Kopplung zwischen zwei Chromophoren ab, so gewinnt die Lageenergie des Systems an Bedeutung. Die statische Unordnung resultiert aus der Einbettung der Dimere in einer Matrix. Eine hohe Lageenergie führt zu inkohärentem EET. Diese Betrachtungen sind von Interesse, da in experimentellen Studien kohärente Beiträge zum EET in photoaktiven Proteinen, sogar bei Raumtemperatur, gefunden wurden [129, 130].

5 Elektronische Kopplung in Bichromophoren: Brückenpolarisierbarkeit und Kopplung über Bindungen

Werden zwei Moleküle, die in Wechselwirkung mit Licht treten können, kovalent durch eine molekulare Brücke miteinander verbunden, so bezeichnet man das Gesamtsystem als Bichromophor. Bichromophore mit starren Brücken stellen, aufgrund ihrer definierten Geometrie, geeignete Systeme zur Untersuchung von EET dar, sofern sich die Brücke weitestgehend inert verhält [49]. Eine hohe Polarisierbarkeit der Brücke sowie Solvatationseffekte des umgebenden Mediums führen zu einer modifizierten Coulombkopplung, die sich nicht mit Hilfe der Förstertheorie beschreiben lässt [40, 55, 56]. Einerseits erfolgt eine direkte Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor durch den Raum. Daneben existieren aber aufgrund der Brücke auch bindungsvermittelte Wechselwirkungen zwischen den beiden Chromophoren des Systems. In experimentellen Messungen zu EET stellt somit die Verbrückung einen Störfaktor dar. Unser Interesse gilt daher der Frage, ob das interchromophore Kopplungsverhalten vorwiegend durch die Polarisierbarkeit des verbrückenden Elements oder durch bindungsvermittelte Wechselwirkungen beeinflusst wird und welche Brücken folglich geeignet sind.

Chen *et al.* untersuchten Brückeneffekte unter Verwendung des FED-Verfahrens von Hsu *et al.* [131]. Sie zeigten, dass eine kollineare Ausrichtung der Übergangsdipole von Donor und Akzeptor zu einer polarisierbaren Brücke die EET-Rate deutlich erhöht, verglichen mit der reinen Wechselwirkung durch den Raum ohne Brücke [58]. Russo *et al.* fanden mit einer Kombination aus CI und einer linearen Antwortfunktion [57], dass bindungsvermittelter EET für erlaubte Übergänge nur in geringem Ausmaß vorkommt, während er für schwach erlaubte an Bedeutung gewinnt. Einflüsse der umgebenden Matrix, in der das Molekül ein-

gebettet ist, werden dabei über ein polarisierbares Kontinuumsmodell (PCM von *polarizable continuum model*) eingebunden. Zu ähnlichen Resultaten kommen Curutchet *et al.* bei ihren Untersuchungen. Sie entwickelten ein Parametrisierungsverfahren zur Beschreibung bindungsbedingter Effekte, das anhand experimenteller Kopplungsdaten skaliert wird [49]. Dabei fanden sie, dass bindungsvermittelte Wechselwirkungen in stark gekoppelten Systemen große Bedeutung besitzen.

Im Folgenden wird der Einfluss verschiedener Arten von Brückentypen auf die exzitonische Kopplung untersucht. Zunächst erfolgt dies für einzeln vorliegende Moleküle. Zusätzlich werden Umgebungseffekte unter Verwendung des *conductor-like screening model* (COSMO) [125], das zur Gruppe der PCM gehört, einbezogen [132, 133].

5.1 Rechnerische Umsetzung

Sämtliche Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [120] ausgeführt. Die Grundzustandsgeometrien der Dimere wurden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) und dem BHLYP-Funktional bestimmt [134–136]. Das BHLYP-Funktional nutzt 50 % des exakten Austauschs. Empirisch lässt sich feststellen, dass es daher in der Lage ist, artifizielle Beimischungen niederenergetischer CT-Zustände zu den Übergängen im Spektrum zu reduzieren [137]. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden zusätzlich Rechnungen mit der in zweiter Ordnung korrelierten Polarisationspropagator-methode ADC(2) [122, 123] vorgenommen. Für die Geometrieoptimierung wurden die Basissätze SVP [121] und TZVP [121, 138] genutzt.

Rechnungen zu vertikalen Anregungen sowie zu statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten wurden unter Verwendung zeitabhängiger DFT (TDDFT) in Kombination mit den Basissätzen SVPD und TZVPD durchgeführt. Diese Basissätze enthalten eine kleine Anzahl zusätzlicher Basisfunktionen höherer Quantenzahlen des Bahndrehimpulses. Die Exponenten dieser Basisfunktionen wurden optimiert, um Eigenschaften innerhalb der linearen Antworttheorie zu berechnen [139]. Für die Anregungsenergien wurden Vergleichsrechnungen mit CIS/SVPD vorgenommen sowie Rechnungen mit der ADC(2)-Methode [122, 123] durchgeführt.

Durch Lösen der elektronischen Schrödingergleichung des gekoppelten Dimers erhält man, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, adiabatische Wellenfunktionen sowie Energien. Unser Interesse gilt der kopplungsbedingten Davydovaufspaltung $\Delta\Omega = 2V$ der ursprünglich ent-

arteten elektronischen Zustände S_1 und S_2 .

Um Umgebungseffekte einzubeziehen, wurden Rechnungen mit dem ebenfalls in TURBO-MOLE implementierten COSMO [125] durchgeführt [127]. Die Eigenschaften des Mediums werden dabei durch die dielektrische Konstante ϵ und den Brechungsindex n charakterisiert. Wir setzten $\epsilon = 2,2$ und $n = 1,5$, was einer PMMA-Matrix entspricht, wie sie in Einzelmolekülexperimenten zum Einsatz kommt [40].

5.2 Untersuchte Bichromophore

Die von uns betrachteten Systeme bestehen aus jeweils zwei *Perylendiimid* (PDI)-Chromophoren, die über eine Brücke miteinander verknüpft sind. Rylensfarbstoffe besitzen eine hohe Photostabilität, große Fluoreszenzquantenausbeuten und Absorptionskoeffizienten [18, 140, 141]. Aufgrund dieser photophysikalischen Eigenschaften ermöglicht PDI die experimentelle Untersuchung von EET [6, 18, 113, 142–149]. Die Orbitalknoten des HOMO und LUMO befinden sich an den Imidstickstoffen, wodurch PDI ein quasi geschlossenes System darstellt. Aufgrund der Orbitalstruktur gehen diese Stickstoffatome leicht kovalente Verknüpfungen ein [115]. Das Übergangsdipolmoment in PDI verläuft in Richtung der langen Molekülachse, die beide Stickstoffatome miteinander verbindet [18].

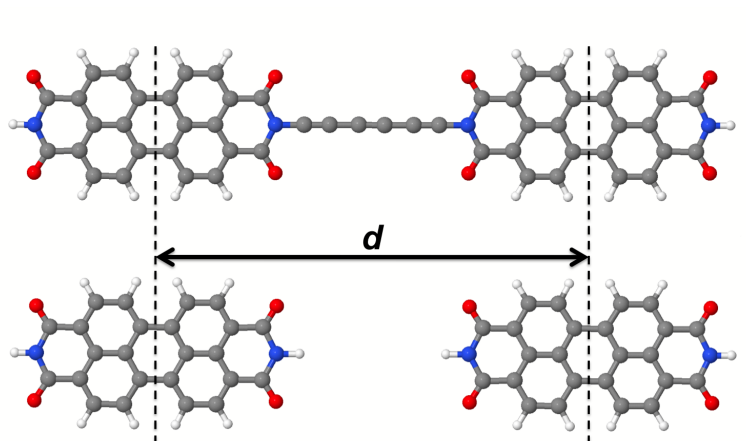


Abbildung 5.1: Beispiel für ein Dimer mit Chromophorenabstand d mit und ohne Brücke

Um den Einfluss von Brückeneffekten auf das Kopplungsverhalten zu untersuchen, betrachten wir in Kapitel 5.3 und 5.4 das Dimer sowohl mit als auch ohne Brücke. Dabei halten wir die beiden PDI-Einheiten zur besseren Vergleichbarkeit im selben Chromophorenabstand d zueinander. Die Strecke d gibt den Abstand zwischen den Mittelpunkten der beiden PDI-

5.2 Untersuchte Bichromophore

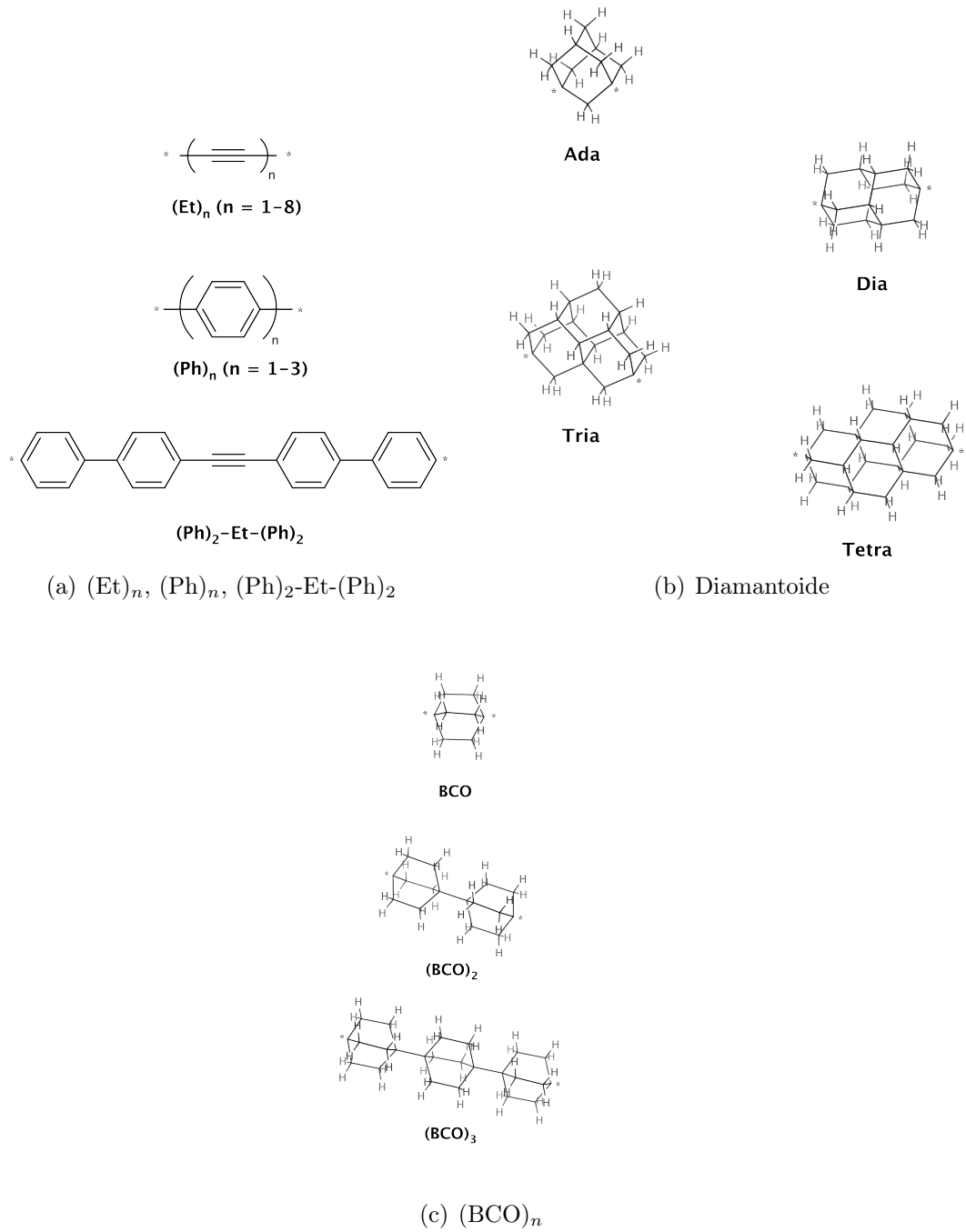


Abbildung 5.2: Chemische Struktur der untersuchten Brückenelemente

Moleküle an, wie in Abb. 5.1 dargestellt. Die von uns eingesetzten starren Brücken führen zu Abständen von 1,3 nm bis 3,4 nm. Bei experimentellen Untersuchungen liegt das Dimer nicht isoliert, sondern eingebettet in einer Matrix vor. Da das verbrückende Element mit seiner Umgebung in Wechselwirkung treten kann, gilt unser Interesse auch dem daraus resultierenden Effekt auf die Kopplung V .

Als Brückenelemente wurden sowohl gesättigte als auch ungesättigte organische Systeme untersucht. Sämtliche von uns untersuchten Brücken sind in Abb. 5.2 dargestellt. Ketten aus aromatischen Phenylringen $(\text{Ph})_n$ mit $n = 1 - 3$ (Abb. 5.2(a)) wurden bereits für experimentelle Studien herangezogen [18, 39, 86]. So wurden etwa für PDI- $(\text{Ph})_3$ -TDI Brückeneffekte nachgewiesen, die der Polarisierbarkeit der Brücke zugeschrieben wurden [40]. Weitere verbrückende Elemente von experimenteller Relevanz sind $(\text{Ph})_2$ -Et- $(\text{Ph})_2$ (Abb. 5.2(a)) [150] und verschiedene Diamantoide (Abb. 5.2(b)) [151]. Adamantan (Ada), Diamantan (Dia), Triamantan (Tria) und (Anti-)Tetramantan (Tetra) sind gesättigte Systeme, die eine Käfigstruktur aufweisen. Desweiteren betrachten wir gesättigte, aneinandergereihte Bicyclooctankäfige $(\text{BCO})_n$ mit $n = 1 - 3$ (Abb. 5.2(c)). Als weitere Dyade von Brückenelementen untersuchen wir lineare Ethinketten $(\text{Et})_n$ mit $n = 1 - 8$ (Abb. 5.2(a)). Aufgrund der konjugierten Mehrfachbindungen vermuten wir einen besonders starken Polarisierbarkeitseffekt im Vergleich zu den anderen Systemen.

Zu den Geometrieoptimierungen der Supersysteme ist anzumerken, dass die Verwendung des SVP- oder TZVP-Basissatzes nicht zu bedeutsamen Unterschieden führt. Bei der Berechnung mit dem größeren Basissatz erfolgt für sämtliche Dimere lediglich eine Verkürzung des Abstands d von bis zu 0.1 nm. Die entsprechenden Daten sind in Anhang D zu finden. Je nach Geometrie der Brücke weisen die Übergangsdipolmomente von Donor- und Akzeptorchromophor meist eine kollineare Anordnung auf (J-Kopplung). Weicht der Winkel zwischen den PDI-Molekülen von 0° ab, so ist der Einfluss auf das Kopplungsverhalten allerdings gering, wie frühere Studien gezeigt haben [40].

Auch für die Energieberechnungen ergibt die Verwendung des größeren TZVPD-Basissatzes, an Stelle von SVPD, keine wesentlichen Unterschiede der Davydovaufspaltungen $\Delta\Omega$ und somit auch der Kopplung V . Die vertikalen Anregungsenergien können ebenfalls den Tabellen in Anhang D entnommen werden.

Stellt man den BHLYP/SVPD-Ergebnissen Vergleichsrechnungen mit CIS/SVPD gegenüber, so tritt ein typisches TDDFT-Problem auf. Die Größe von Übergangsenergien wird

durch Beimischung des Hartee-Fock-Austauschs überschätzt [137,152]. Vergleicht man diese mit Ergebnissen auf ADC(2)-Niveau, so liefert ADC(2) etwas niedrigere Anregungsenergien als die DFT-Methode. Berücksichtigen wir Umgebungseffekte in einem polaren Medium, modelliert durch COSMO, so liegen die Übergangsenergien generell etwas niedriger als bei der Berechnung isolierter Bichromophore.

Unterschiede resultieren, je nach angewandter Methode, nicht nur für die Übergangsenergien, sondern auch für die damit verknüpfte Kopplungsstärke V . Diese fällt in der Reihenfolge $V(\text{CIS}) > V(\text{BHLYP}) > V(\text{ADC}(2))$.

Im Folgenden bezeichnen wir mit V_b die Kopplung im isolierten Dimer mit Brücke und mit V_n die Kopplung nach Herausschneiden der Verbindung zwischen den beiden Chromophoren. Das abstandsabhängige Verhältnis V_b/V_n aus CIS-Rechnungen ist demjenigen unter Verwendung der ADC(2)-Methode sehr ähnlich und bestätigt die BHLYP-Resultate. Lediglich bei langen $(\text{Et})_n$ -Ketten wird der mit BHLYP ermittelte Quotient V_b/V_n etwas zu groß.

5.3 Der Brückeneffekt in isolierten Molekülen

In diesem Kapitel wird der Einfluss unterschiedlicher Brückensysteme in einem isolierten PDI-Bichromophor untersucht. Die mit BHLYP/SVPD berechneten Kopplungen V der verbrückten Dimere sind abstandsabhängig in Abb. 5.3 graphisch dargestellt.

Der Einfluss der jeweiligen Brücke kann durch Vergleich der Kopplungsstärken in Dimeren mit Brücke und mit herausgeschnittener Brücke abgeschätzt werden. Alle von uns untersuchten Brückenelemente führen zu einer erhöhten Kopplung V gegenüber unverbrückten Bichromophoren. Den stärksten Einfluss besitzt die homologe $(\text{Et})_n$ -Reihe, gefolgt von $(\text{Ph})_n$ und $(\text{BCO})_n$. Während sich Dia und Tetra in ähnlicher Weise wie $(\text{BCO})_n$ auswirken, führen Ada und Tria nur zu einem schwachen Anstieg von V . Insgesamt zeichnet sich ab, dass Brückensysteme, die π -Elektronen enthalten, den stärksten Einfluss auf die elektronische Kopplung besitzen.

In Abb. 5.4 zeigen wir für die verschiedenen Bichromophore das abstandsabhängige Verhältnis V_b/V_n . In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass sich die aliphatischen Systeme bei kleinen Interchromophorabständen sehr ähnlich verhalten. Die Diamantoide und $(\text{BCO})_n$ als Brücke beeinflussen die Kopplung fast gleichermaßen. Auch in dieser Darstellung findet man einen stärker ausgeprägten Brückeneffekt für Systeme, die π -Elektronen enthalten. Die Ketten aus aromatischen Phenylringen führen lediglich zu einer kleinen Vergrößerung

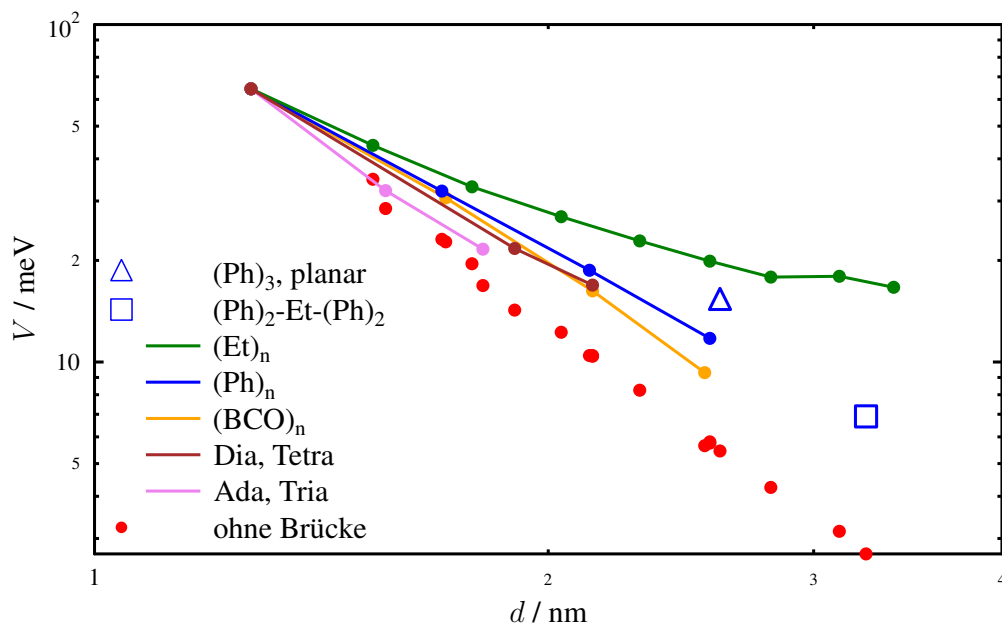


Abbildung 5.3: Abstandsabhängige Kopplung V in isolierten PDI-Bichromophoren mit verschiedenen Brücken mit BHLYP/SVPD berechnet

der Kopplung gegenüber den aliphatischen Brücken. $(Et)_n$, ein konjugiertes π -System mit alternierenden Dreifachbindungen, zeigt hingegen einen viel stärkeren Anstieg des Kopplungsverhältnisses mit zunehmendem Abstand d .

Die elektronische Kopplung folgt einem abstandsabhängigen Potenzgesetz und verläuft proportional zu d^{-x} . Die Förstersche Reduktion von V auf reine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen führt zu einem Idealwert von $x = 3$. Wie Tab. 5.1 zeigt, liegen die Bichromophore ohne Brücke mit $x = 3,34$ relativ nah am idealen Försterverhalten. Für sämtliche Brückensysteme werden Exponenten $x < 3$, entsprechend einem langsameren Abfallen der interchromophoren Kopplung, gefunden. Am deutlichsten fällt die Abweichung bei $(Et)_n$ -Brücken aus.

Brücke	x für isolierte Moleküle
keine Brücke	3,34
$(BCO)_n$	2,77
$(Ph)_n$	2,41
$(Et)_n$	1,37

Tabelle 5.1: Exponent x für den jeweiligen Fit $V \propto d^{-x}$ aus Abb. 5.3

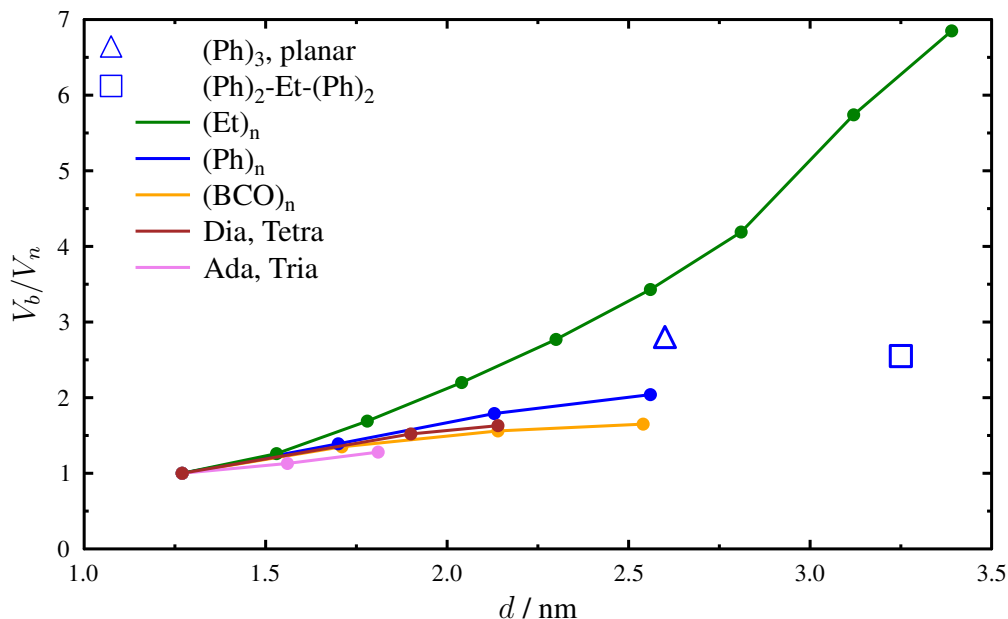
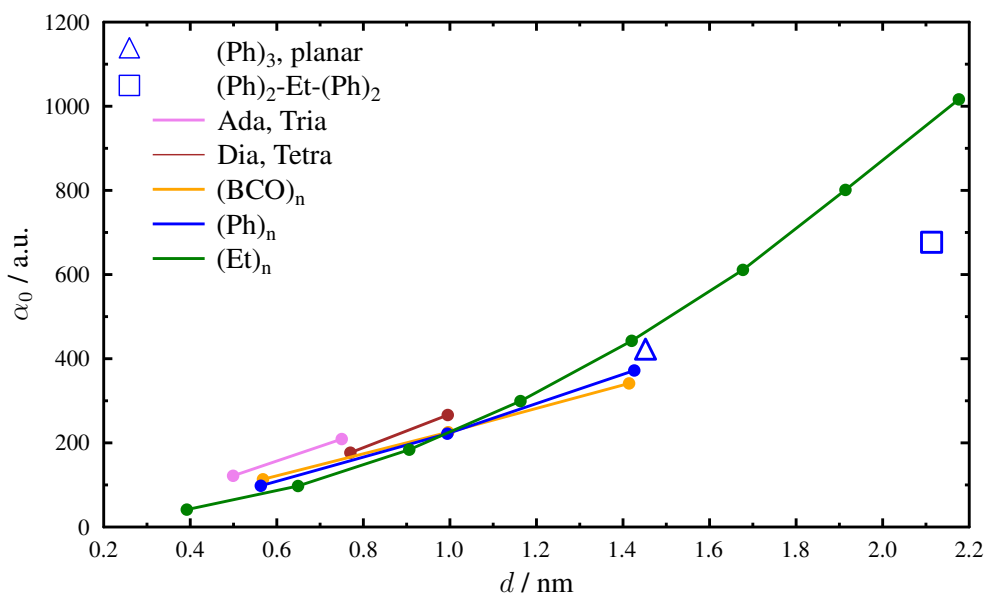


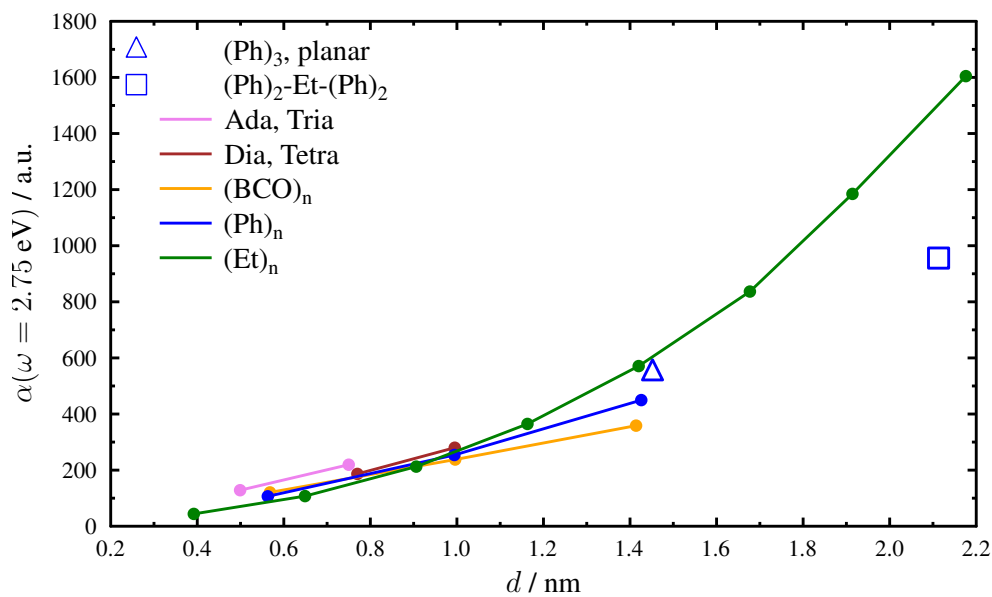
Abbildung 5.4: Abstandsabhängiges Verhältnis der Kopplung mit Brücke V_b zu derjenigen ohne Brücke V_n für verschiedene Brückenelemente in isolierten Bichromophoren mit BHLYP/SVPD berechnet

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich die Frage, ob es sich bei der Erhöhung der elektronischen Kopplung um einen bindungsvermittelten Effekt handelt. Bereits frühere Studien kamen zu der Annahme, dass unter anderem die Polarisierbarkeit des verbrückenden Elements eine Rolle spielt [40,58]. Dies ist insbesondere interessant, falls die Ursache der Kopplungsvergrößerung eine Wechselwirkung durch den Raum unter Einbeziehung der Brücke ist. Somit könnte die Kopplung durch jegliches Medium zwischen den Chromophoren erhöht werden, das eine große Polarisierbarkeit besitzt. Daher untersuchten wir die statische Polarisierbarkeit α_0 sowie die dynamische Polarisierbarkeit $\alpha(\omega = 2.75 \text{ eV})$ der verschiedenen Brücken. Der Wert 2.75 eV liegt etwa im Bereich des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs eines PDI-Chromophors und entspricht daher gerade derjenigen Energie, die im EET-Prozess übertragen werden kann.

In Abb. 5.5(a) ist zu erkennen, dass die statische Polarisierbarkeit α_0 bei allen Brückensystemen mit steigender Länge der Einheit zunimmt. Die Differenzen der statischen Polarisierbarkeiten bei verschiedenen Brücken sind allerdings nicht derart ausgeprägt, dass sie allein das unterschiedliche Kopplungsverhalten in den Bichromophoren erklären könnten. Lediglich für lange $(\text{Et})_n$ -Ketten zeigt sich ein Anstieg der Polarisierbarkeit, der sich auf das besonders ausgedehnte, konjugierte π -System zurückführen lässt. Die hohe Polarisier-



(a) Statische Polarisierbarkeit α_0



(b) Dynamische Polarisierbarkeit $\alpha(\omega = 2.75 \text{ eV})$

Abbildung 5.5: Abstandsabhängige, statische und dynamische Polarisierbarkeit verschiedener isolierter Brücken mit BHLYP/SVPD berechnet; Zu sehen ist jeweils nur diejenige Komponente der Polarisierbarkeit, deren Achse beide PDI-Chromophore miteinander verbindet.

barkeit steht also möglicherweise in Zusammenhang mit der deutlichen Vergrößerung von V im Fall von $(\text{Et})_n$. Bei Ethin handelt es sich um ein System von geringer Länge. Mit jeder weiteren Ethineinheit kommt eine polarisierbare Dreifachbindung hinzu. Daher sind bereits kurze $(\text{Et})_n$ -Ketten leicht polarisierbar.

Die Ergebnisse für die dynamischen Polarisierbarkeiten $\alpha(\omega = 2.75 \text{ eV})$ sind Abb. 5.5(b) zu entnehmen. Sie liegen zwar höher als die statischen Polarisierbarkeiten, die Kurven ähneln jedoch denjenigen in Abb. 5.5(a). Die Systeme $(\text{Ph})_n$ und $(\text{BCO})_n$ sowie die Diamantoide zeigen in beiden Graphen ein vergleichbares Verhalten. Für die $(\text{Et})_n$ -Reihe hingegen zeigt sich bei großen Brückenlängen ein steilerer Anstieg von $\alpha(\omega = 2.75 \text{ eV})$ als von α_0 , was unsere vorhergehende Interpretation der statischen Polarisierbarkeiten stützt.

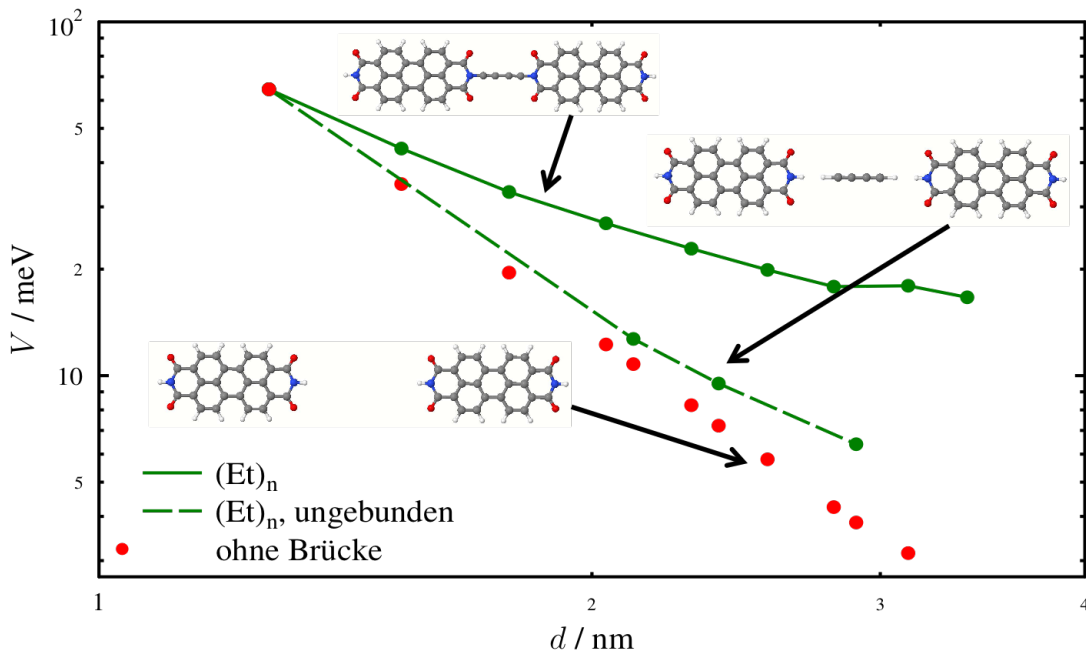


Abbildung 5.6: Elektronische Kopplung V für isolierte PDI-Dimere mit kovalent gebundenen und ungebundenen $(\text{Et})_n$ -Ketten mit BHLYP/SVPD berechnet

Um den Einfluss der chemischen Bindung auf die elektronische Kopplung zu untersuchen, betrachteten wir $(\text{Et})_n$, das den stärksten Brückeneffekt aufweist, genauer. Zu diesem Zweck wurde die chemische Bindung zwischen den Brückenelementen und den PDI-Chromophoren gelöst. Das Resultat ist in Abb. 5.6 zu sehen. Die Kopplungsstärken V der ungebundenen Systeme liegen recht nah an den Dimeren, bei denen die Brücke komplett entfernt wurde. Für

die Abstandsabhängigkeit der ungebundenen $(Et)_n$ -Dimere finden wir $V \propto d^{-2,85}$. Das entspricht einem försterähnlichen Potenzgesetz und liegt am nächsten zu den Bichromophoren ohne Brücke (Vgl. Tab. 5.1). Dies bedeutet, dass es sich bei dem vorliegenden Brückeneffekt um einen vorwiegend bindungsvermittelten Prozess handelt. Daraus lässt sich außerdem schließen, dass die Polarisierbarkeit der chemisch isoliert vorliegenden Brücke nur in untergeordnetem Maße eine Rolle spielt, anders als in [40] vermutet.

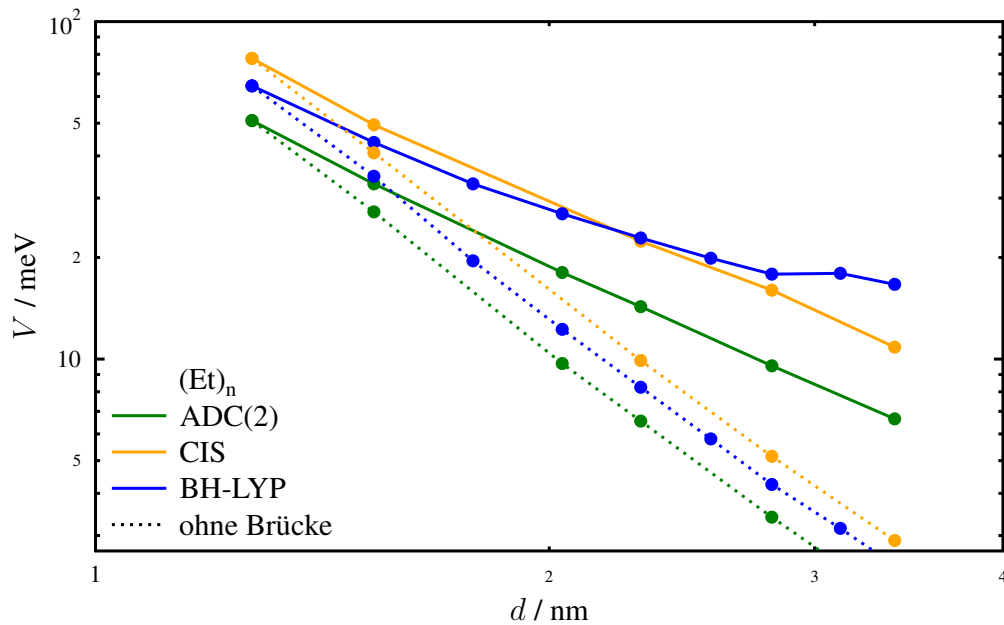


Abbildung 5.7: Elektronische Kopplung V für isolierte PDI-Dimere mit $(Et)_n$ -Brücken; Die angewandten Methoden sind ADC(2), CIS und das BHLYP-Funktional unter Verwendung eines SVPD-Basissatzes

Um die Güte unserer Ergebnisse einordnen zu können, haben wir die elektronischen Kopplungen für $(Et)_n$ -, $(BCO)_n$ - und $(Ph)_n$ -Brücken in den Dimeren auch mittels CIS und der korrelierten Methode ADC(2) berechnet. Die resultierenden Graphen für $(Et)_n$ sind exemplarisch in Abb. 5.7 dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen für $(BCO)_n$ und $(Ph)_n$ befinden sich in Anhang D. Der generelle Trend verläuft bei allen drei Methoden recht ähnlich. In Abb. 5.7 liegen die Kopplungsstärken für CIS, das keine Elektronenkorrelationseffekte berücksichtigt, etwas oberhalb der BHLYP-Werte. Die korrelierte ADC(2)-Methode hingegen führt zu verringerten Kopplungsstärken im Vergleich zu BHLYP. Diese Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen überein, die zeigen, dass die Berücksichtigung von Korrelationseffekten zu einer Reduktion der Kopplung um bis zu 30% führt [153]. In

Abb. 5.7 ist zu erkennen, dass die BHLYP-Kurve für $(Et)_n$ mit $n > 4$ höhere Werte für V annimmt als CIS. Dieser Effekt ist möglicherweise ein Artefakt des Funktionals. Allerdings hat dies keine weiteren Auswirkungen auf die in diesem Kapitel diskutierten Resultate und Schlüsse.

5.4 Elektronische Kopplung in einem Medium

In der Praxis finden Einzelmolekülexperimente zur Messung von EET nicht im Vakuum statt, sondern die Bichromophore liegen immobilisiert in einer Matrix vor. Häufig erfolgt die Einbettung der Dimere in das Polymer PMMA [40,86]. Dieses weist eine schwache Polarisierbarkeit sowie Polarität auf. Daraus ergibt sich eine potentielle, umgebungsbedingte Einflussnahme auf das Kopplungsverhalten der beiden Chromophore. Um Umgebungseffekte miteinzubeziehen, wurden zusätzliche Rechnungen unter Verwendung des COSMO-Modells durchgeführt [127]. Dabei wurden die Bichromophore in ein schwach polarisierbares Kontinuum gesetzt.

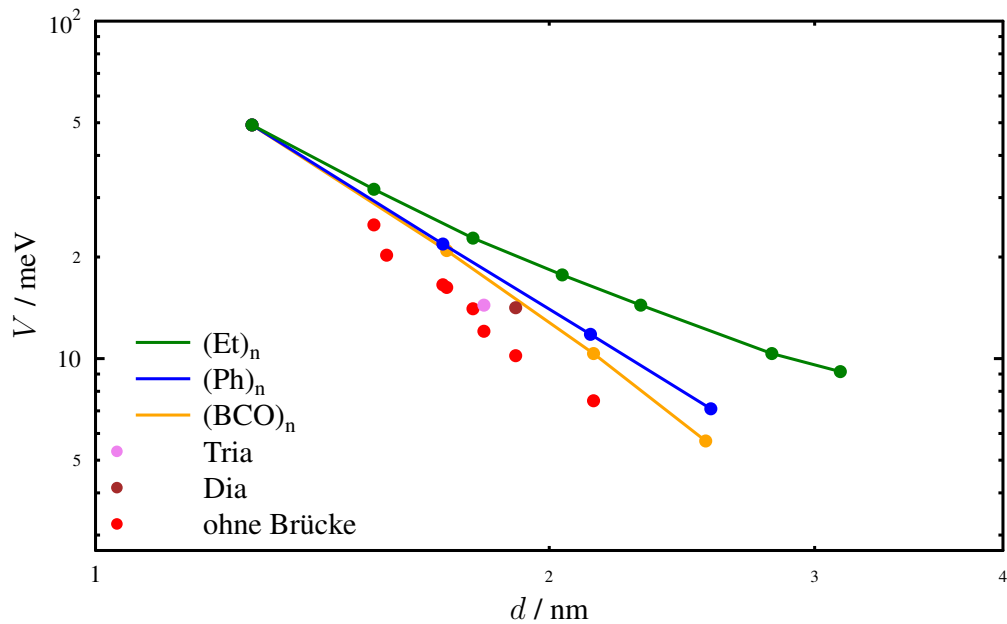


Abbildung 5.8: Abstandsabhängige Kopplung V in PDI-Bichromophoren mit verschiedenen Brücken mit BHLYP/SVPD und COSMO ($\epsilon = 2.2$, $n = 1.5$) bestimmt

Der Einfluss der jeweiligen Brücken auf die elektronische Kopplung in Abb. 5.8 verhält sich ähnlich wie in Abb. 5.3 bei isolierten Bichromophoren. $(Et)_n$ führt auch in einem Medium zur größten Steigerung der Kopplung, während $(BCO)_n$ und die Diamantoide den geringsten Einfluss besitzen.

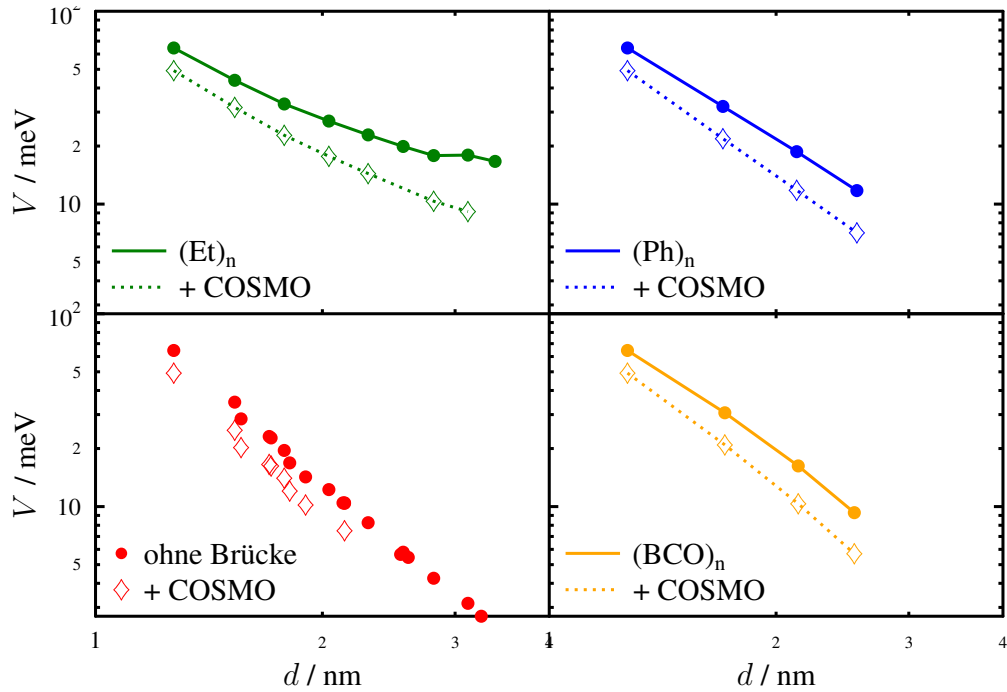


Abbildung 5.9: Abstandsabhängige Kopplung V in PDI-Bichromophoren mit verschiedenen Brücken mit B3LYP/SVPD als isoliertes System sowie samt COSMO ($\epsilon = 2,2$, $n = 1,5$) bestimmt

Die abstandsabhängige Kopplung der isolierten Dimere aus Abb. 5.3 und der Bichromophore in einem schwach polarisierbaren Medium aus Abb. 5.8 sind für verschiedene Brücken gemeinsam in Abb. 5.9 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Hinzunahme eines Mediums, unabhängig von der Brücke, eine Verschiebung zu kleineren Kopplungen bewirkt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass manche COSMO-Rechnungen nicht konvergierten. Dies geschah insbesondere bei Dimeren mit herausgeschnittener Brücke, bei PDI-Einheiten in großem Abstand zueinander. Die durch COSMO erzeugte Umgebung des Moleküls wurde dann für beide Chromophore separat konstruiert und nicht für ein Gesamtsystem. Dennoch lassen sich die wesentlichen Trends erkennen. Auch für unverbrückte Bichromophore zeigt sich die entsprechend verringerte Kopplung in einem Medium im Vergleich zu den isolierten

Systemen. Die COSMO-Umgebung reduziert V um etwa 24%. Dieser Wert lässt sich mit Vorhersagen aus Förster- und Onsagertheorie vergleichen. Deren Vorfaktoren würden zu Werten von 55% ($1/n^2$) beziehungsweise 45% ($3/(2n^2 + 1)$) führen. Hsu *et al.* fanden in ihren Untersuchungen [56], dass das Onsagermodell geeignet ist, um die Abschirmung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu beschreiben. Die Förstertheorie hingegen liefert qualitativ richtige Ergebnisse für monopoldominante Wechselwirkungen in geladenen Molekülen. Dazu müssen die Moleküle weit genug voneinander entfernt und komplett solvatisiert vorliegen. Einen besseren Erklärungsansatz für unsere Resultate finden wir bei Iozzi *et al.*, die ihr umgebendes Medium ebenfalls durch einen Kontinuumsansatz beschreiben [85]. Zunächst erhalten sie vergrößerte Übergangsdipolmomente der Chromophore. Andererseits verringert das Medium die Coulombwechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptormolekül. Dies bringt auch der Abschirmungsfaktor in Förster- und Onsagertheorie zum Ausdruck. Diese beiden Effekte kompensieren sich teilweise, was zu einem reduzierten effektiven Abschirmungsfaktor führt.

Brücke	x für isolierte Moleküle	x mit COSMO
keine Brücke	3,34	3,70
(BCO) _n	2,77	3,08
(Ph) _n	2,41	2,75
(Et) _n	1,37	1,86

Tabelle 5.2: Exponent x für den jeweiligen Fit $V \propto d^{-x}$ aus Abb. 5.3 und 5.8

Die auftretende Verschiebung in Abb. 5.9 ist nicht für alle Brückensysteme konstant. Dies zeigt sich an den Exponenten x der Potenzgesetzabhängigkeit $V \propto d^{-x}$ in Tab. 5.2. In Lösung liegt dieser um etwa 10% – 35% höher als bei isolierten Molekülen. Die Kopplung mit einem Vorfaktor zu belegen, reicht nicht aus, um diesen Effekt zu modellieren. Frühere Rechnungen zeigen, dass ein einzelner Abschirmungsfaktor für die Kopplung nur dann ausreicht, wenn schwache Kopplung vorliegt [127]. Die von uns gefundenen Abweichungen sind somit sowohl auf den Einfluss des Mediums als auch den der Brücke zurückzuführen, zwei Faktoren, die nur sehr schwer voneinander separiert werden können.

Die Erkenntnisse aus Kapitel 5.3 zu den ungebundenen (Et)_n-Brücken in Kombination mit den Untersuchungen zu Umgebungseinflüssen zeigen, dass es nicht möglich ist, Brücken nur als polarisierbares Medium zwischen beiden Chromophoren zu beschreiben. Die Brückeneffekte werden maßgeblich durch die chemische Bindung bedingt, wobei sich brückenvermittelte Wechselwirkungen und Umgebungseinflüsse teilweise kompensieren.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass alle untersuchten Brückenelemente zu einer Vergrößerung der elektronischen Kopplung V führen. Dieser Effekt lässt sich nicht nur über die Polarisierbarkeit der Brücke erklären. Die Kopplung kann auch für schwach polarisierbare Brückeneinheiten stark erhöht sein. Außerdem besitzt die chemische Bindung zwischen der Brücke und den Chromophoren einen entscheidenden Einfluss auf das Kopplungsverhalten. Die Brücke kann nicht einfach als polarsierbares Medium beschrieben werden. Ausschlaggebend für die Kopplungsstärke sind brückenvermittelte Wechselwirkungen. Diese Erkenntnis ist interessant, da bei Chromophoren mit großen Übergangsdipolmomenten in den Arbeiten von Russo *et al.* die Wechselwirkungen durch den Raum die größte Rolle spielten [57].

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden quantenchemische Untersuchungen zum Phänomen des elektronischen Energietransfers durchgeführt. Zum einen wurden theoretische Modelle zur Berücksichtigung temperaturabhängiger Elektron-Phonon-Kopplung (EP) in vibronischen Spektren hergeleitet [33] und numerischen Tests unterzogen. Zum anderen erfolgte die Bestimmung molekularer Eigenschaften bichromophorer Systeme unter Anwendung etablierter Rechenmethoden. Im Fokus standen das Zusammenspiel elektronischer Kopplung und statischer Unordnung sowie Energietransferzeiten und der Einfluss molekularer Brücken in Dimeren auf die Kopplung.

Zunächst simulierten wir die Temperaturabhängigkeit der Linienform eines vibronischen Übergangs, der an Phononen einer umgebenden Matrix koppelt. Dazu wurde die Spektralfunktion in Abhängigkeit des vibronischen Übergangs bestimmt, statt das elektronische System und die Schwingung getrennt zu behandeln. Dies ermöglicht sowohl die Berücksichtigung von Anharmonizitäten als auch des Duschinskyeffekts. Grundlage der Berechnungen sind zwei unterschiedliche Ansätze zur Behandlung der EP-Kopplung. Im EP-Modell erfolgt direkte Kopplung des vibronischen Übergangs an die Umgebungsphononen. Dieses Vorgehen ist aus der Dephasierungstheorie bekannt und wird dort für Systeme angewendet, die durch zwei elektronische Zustände beschrieben werden. Das VP-Modell (*vibration-phonon*) hingegen basiert auf einer bilinearen Kopplung der Molekülschwingungen und der Matrixphononen. Im Rahmen unserer Untersuchungen an Ohmschen Spektraldichten sowie einer kubischen Spektraldichte konnten wir zeigen, dass vor allem das niederfrequente Verhalten einer Spektraldichte das Aussehen eines Spektrums bestimmt. Die Spektren lassen sich sowohl durch eine Kumulantenentwicklung herleiten als auch durch Anwendung einer generalisierten Redfieldtheorie. Identische Ergebnisse erhält man mit beiden Methoden, sofern die zeitlich lokale Variante der Redfieldtheorie sowie die Säkularnäherung verwendet werden. Letztere führt zu einer Entkopplung der zeitlichen Entwicklung von Kohärenzen und der Besetzung von Zuständen.

Mit dem EP-Modell finden wir, wie auch in früheren Studien, Spektren, die bei Ohmschem Verhalten im niederfrequenten Bereich eine asymmetrische ZPL (*zero-phonon-line*) aber keine PSBs (*Phononenseitenbande*) aufweisen [23]. Die Wahl einer kubischen Spektraldichte führt zu einer ZPL verschwindender Breite neben einer breiten PSB für jeden Schwingungsübergang. Diese Spektrenform lässt sich auch experimentell wiederfinden. Aus Berechnungen im VP-Modell resultiert eine ZPL temperaturabhängiger Breite, die wie die PSBs mit abnehmender Temperatur an Intensität verliert. Die PSBs treten an den Positionen der Schwingungsfrequenzen auf und sind daher leicht mit Schwingungsprogressionen zu verwechseln. Die mit Hilfe des VP-Modells erhaltenen Spektren ähneln den Ergebnissen des Multimode-BO-Modells (*Brownian oscillator*). Die Breite der ZPL im Markovlimit ergibt sich als Summe sämtlicher lebensdauerbedingter Verbreiterungen aller am Übergang beteiligten Schwingungszustände. Dieser Zusammenhang stellt eine direkte Verbindung zur IR-Spektroskopie dar. Dabei stammen die wichtigsten Beiträge von den kleinsten Schwingungsfrequenzen.

Zur Untersuchung von elektronischem Energietransfer in realen Systemen wurden Rechnungen an einer homologen Reihe von Rylenchromophoren durchgeführt. Dabei konnten experimentelle Daten aus Tieftemperatureinzelmolekülmessungen zum Vergleich herangezogen werden, die sich auf Grundlage des vibronischen Kopplungsmodells interpretieren lassen [86]. Die Perylendiimididmere D0 bis D3 erwiesen sich als gut geeignet, das Zusammenspiel von elektronischer Kopplung in Bichromophoren und statischer Unordnung zu untersuchen. Eine Variation der Brückenlänge erlaubt es, verschiedene Kopplungsstärken zu erzeugen, die beim Energietransfer in biologischen Systemen auftreten. Die untersuchten Dimere durchlaufen den Grenzfall starker Kopplung in D0 über D1 hin zu schwacher Kopplung in D2 und D3. Während die elektronische Wellenfunktion in sämtlichen Systemen lokalisiert vorliegt, bestimmt die vibronische Wellenfunktion, ob es zu kohärentem oder inkohärentem elektronischem Energietransfer kommt [86].

Um die Energietransferzeiten zu bestimmen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, aus denen die jeweilige Kopplungsstärke anhand der Davydovaufspaltung ermittelt werden konnte. Auf Grundlage experimenteller HR-Faktoren (*Huang-Rhys*) wurde die spektrale Überlappung mit Hilfe des BO-Modells simuliert. Aus diesen Parametern berechneten wir die Transferzeiten und konnten ihre Wahrscheinlichkeitsverteilung aufgrund der Lageenergie des Moleküls darstellen. Die mittleren Transferdauern weisen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Messwerten auf. Weitere Verbesserungen bei der

Bestimmung molekularer Eigenschaften könnten aus der Verwendung des oben genannten VP-Modells zur Ermittlung vibronischer Spektren resultieren.

Zum Schluss untersuchten wir den Einfluss einer molekularen Verbrückung auf die elektronische Kopplung in Bichromophoren. Dabei wurden sowohl Art als auch Länge der Brücke variiert. Es lässt sich festhalten, dass alle untersuchten Brückenelemente zu einer Vergrößerung der elektronischen Kopplung führten. Dieser Effekt lässt sich nicht nur über die Polarisierbarkeit der Brücke erklären. Die Kopplung wurde auch durch schwach polarisierbare Brückeneinheiten stark erhöht. Außerdem ließ sich feststellen, dass die chemische Bindung zwischen der Brücke und den Chromophoren einen entscheidenden Einfluss auf das Kopplungsverhalten besitzt. Die Brücke kann nicht ausreichend durch ein polarsierbares Medium beschrieben werden. Ausschlaggebend für die Kopplungsstärke sind Wechselwirkungen, die brückenvermittelt erfolgen. Diese Erkenntnis ist von Interesse, da auch Arbeiten existieren, in denen Wechselwirkungen durch den Raum bei Chromophoren mit hohen Übergangsdipolmomenten die dominierende Rolle spielen.

Diese Arbeit stellt einen Beitrag zum Verständnis von elektronischem Energietransfer in bichromophoren Systemen dar. Mit Hilfe etablierter Rechenmethoden konnte das Zusammenspiel von elektronischer Kopplungsstärke und statischer Unordnung bereits in guter Übereinstimmung mit Einzelmolekülexperimenten untersucht werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Modelle zur Berücksichtigung von EP-Kopplung, insbesondere das VP-Modell, bieten allerdings Potential, die theoretischen Vorhersagen zu molekularen Eigenschaften weiter zu verbessern. Die von uns verwendeten analytischen Ausdrücke zur Berechnung vibronischer Spektren sollten sich leicht in bestehende Programmpakete implementieren lassen.

A Anhang zu Kapitel 3

A.1 Kumulantenentwicklung der Zeitkorrelationsfunktion

Um die Spektralfunktion in Gl. 3.4 und somit die entsprechende Zustandsdichte (Gl. 3.3) zu berechnen, lässt sich die Auswertung der ZKF in Gl. 3.5 mittels Kumulantenentwicklung vornehmen [22]. Zunächst kann die ZKF in Gl. 3.5 als $\langle \Pi_{aM,bN}(t)\Pi_{bN,aM}(0) \rangle = Tr_S Tr_B \{ \Pi_{aM,bN}(t)\Pi_{bN,aM}\rho(0) \}$ ausgedrückt werden, wobei

$$\rho(0) = \sigma(0)\rho_B \quad (\text{A.1})$$

den Dichteoperator des Gesamtsystems beschreibt. Liegen zum Zeitpunkt $t = 0$ keine Wechselwirkungen der Freiheitsgrade von System und Bad vor, so ist ein Produktansatz für ρ aus dem reduzierten Dichteoperator σ und einem Badanteil $\rho_B = Z_B^{-1}e^{-\beta H_B}$ möglich. Der reduzierte Dichteoperator und seine Matrixelemente ergeben sich über

$$\sigma(t) = Tr_B \{ \rho(t) \} \quad \Rightarrow \quad \sigma_{aM,bN}(t) = \langle aM | \sigma(t) | bN \rangle = Tr_S Tr_B \{ \Pi_{aM,bN} \rho(0) \}. \quad (\text{A.2})$$

Liegen keine Kohärenzen im Ausgangszustand vor, so ist $\sigma(0)$ diagonal und es gilt

$$\sigma_{aM,bN}(0) = \delta_{aM,bN} \sigma_{aM}(0) \quad \text{mit} \quad \sigma_{aM}(0) = p(E_{aM}) = Z_S^{-1}e^{-\beta E_{aM}}. \quad (\text{A.3})$$

Zur Berechnung der ZKF wird die Liouville-Bewegungsgleichung $\dot{A} = i[H,A] = iLA$ mit dem Liouville-Superoperator L herangezogen, deren Lösung sich zu $A(t) = e^{iLt}A(0)$ ergibt. Durch eine Störungsentwicklung des Zeitentwicklungsoperators e^{-iLt} ergibt sich $\Pi_{bN,aM}(-t) = e^{-iLt} \Pi_{bN,aM}$. Dies lässt sich zur Berechnung der ZKF $\langle \Pi_{aM,bN}(t)\Pi_{bN,aM}(0) \rangle = \langle \Pi_{aM,bN}(0)\Pi_{bN,aM}(-t) \rangle$ heranziehen. Die Störungsentwicklung erfolgt unter Verwendung

von $L_0 = L_S + L_B$ und lautet

$$e^{-iLt} = e^{-iL_0t} - i \int_0^t dt_1 e^{-iL_0(t-t_1)} L_{SB} e^{-iL_0t_1} - \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 e^{-iL_0(t-t_2)} L_{SB} e^{-iL_0(t_2-t_1)} L_{SB} e^{-iL_0t_1} + \dots \quad (\text{A.4})$$

Die resultierende System-Bad-Kopplung in zweiter Ordnung

$$\langle \Pi_{aM,bN}(t) \Pi_{bN,aM}(0) \rangle = \sum_{n=0}^2 \mathcal{K}_{aM,bN}^{(n)}(t) \quad (\text{A.5})$$

wird bestimmt durch

$$\mathcal{K}_{aM,bN}^{(0)}(t) = \langle \Pi_{aM,bN}(t) \Pi_{bN,aM}(0) \rangle_{(0)} = e^{i\omega_{aM,bN}t} \sigma_{aM}(0), \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{K}_{aM,bN}^{(1)}(t) = i \int_0^t dt_1 \langle \Pi_{aM,bN}(t-t_1) [\Pi_{bN,aM}(t_1), H_{SB}] \rangle_{(0)} = 0, \quad (\text{A.7})$$

$$\mathcal{K}_{aM,bN}^{(2)}(t) = - \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \langle \Pi_{aM,bN}(t-t_2) [[\Pi_{bN,aM}(t_2), H_{SB}(t_2-t_1)], H_{SB}] \rangle_{(0)}. \quad (\text{A.8})$$

Die Bezeichnung $\langle A(t) \rangle_{(0)}$ bedeutet, dass die zeitliche Entwicklung bezüglich $H_0 = H_S + H_B$ erfolgt und der Erwartungswert unter Berücksichtigung des Dichteoperators $\rho_{aM,bN}(0) = \rho_B \delta_{aM,bN} \sigma_{aM}(0)$ bestimmt wird (Vgl. Gl. A.1).

Durch Einsetzen von $\mathcal{K}_{aM,bN}^{(0)}(t) = e^{i\omega_{aM,bN}t} \sigma_{aM}(0)$ und $\mathcal{K}_{aM,bN}^{(1)}(t) = 0$ ergibt sich die Kumulantenentwicklung der ZKF in zweiter Ordnung zu

$$\langle \Pi_{aM,bN}(t) \Pi_{bN,aM}(0) \rangle = \sigma_{aM}(0) e^{i\omega_{aM,bN}t - \mathcal{K}_{aM,bN}(t)} \quad (\text{A.9})$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{aM,bN}(t) &\equiv \mathcal{K}_{aM,bN}^{(2)}(t) \\ &= \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 K_{aM,bN}(t_2-t_1) = \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} d\tau K_{aM,bN}(\tau) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

und

$$K_{aM,bN}(\tau) = \sum_k \left\{ \sum_L |G_{M,L}^{(a,k)}|^2 C_{-k}(\tau) e^{-i\omega_{M,L}^{(a)}\tau} + \sum_L |G_{N,L}^{(b,k)}|^2 C_k(\tau) e^{i\omega_{N,L}^{(b)}\tau} - G_{M,M}^{(a,k)} G_{N,N}^{(b,k)} [C_k(\tau) + C_{-k}(\tau)] \right\}. \quad (\text{A.11})$$

Mit Gl. A.11 kann nun Gl. A.10 ausgedrückt werden als

$$\mathcal{K}_{aM,bN}(t) = \mathcal{K}_{aM}^*(t) + \mathcal{K}_{bN}(t) - \mathcal{K}_{aM,bN}^{(0)}(t). \quad (\text{A.12})$$

Die Korrelationsfunktionen der Badoperatoren lassen sich unter Verwendung der Bosefunktion \bar{n}_k (Vgl. Kapitel 2.3.2) angeben als

$$C_{\pm k}(t) = C_k(\pm t) = \langle B_k(\pm t) B_k(0) \rangle_B = e^{\mp i\omega_k t} (\bar{n}_k + 1) + e^{\pm i\omega_k t} \bar{n}_k. \quad (\text{A.13})$$

A.2 Redfieldtheorie für Einteilchenübergangsoperatoren

Im Folgenden verwenden wir eine Projektionsoperatormethode, um die Bewegungsgleichungen der für uns relevanten Operatoren aufzustellen. Unser System wird dabei vom Gesamthamiltonoperator in Kapitel 3.1.1 beziehungsweise Gl. 3.2 beschrieben. Aus diesem soll ein Zusammenhang für die Temperaturabhängigkeit vibronischer Spektren in einem Bad harmonischer Oszillatoren abgeleitet werden. Diese Methodik ist aus der Behandlung dissipativer Systeme bekannt [14, 34], wobei wir analog zu einer Arbeit [101] vorgehen, in der NMR-Relaxation mittels Anwendung der *Redfieldtheorie* auf Einteilchenübergangsoperatoren behandelt wurde.

Ein Projektionsoperator $\mathcal{P}A = Tr_B\{\rho_B A\}$ mit $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$ wird eingeführt. Unter Verwendung des Liouville-Superoperators L (Vgl. Kapitel A.1) ergibt sich für die Bewegungsgleichung $\Pi_{aM,bN}(t)$ der Ausdruck $\dot{\Pi}_{aM,bN}(t) = iL\Pi_{aM,bN}(t) = e^{iLt}iL\Pi_{aM,bN}(0) = i\mathcal{P}L\Pi_{aM,bN}(t) + i\mathcal{Q}L\Pi_{aM,bN}(t)$. Für den relevanten Hamiltonoperator findet man $\mathcal{P}L_B\Pi_{aM,bN} = \mathcal{P}L_{SB}\Pi_{aM,bN} = 0$ sowie $\mathcal{P}L_S\Pi_{aM,bN} = \omega_{aM,bN}\Pi_{aM,bN}$. Der Ausdruck $\mathcal{P}L_{SB}\Pi_{aM,bN}$ ergibt gerade 0, da Q die Normalkoordinate eines Badoszillators darstellt und daher $Tr_B\{\rho_B Q\} = 0$ gilt. Für Prozesse, an denen mehr als ein Photon beteiligt ist, muss dieser Zusammenhang

entsprechend angepasst werden. Durch Einführen der *stochastischen Kraft*

$$F_{aM,bN}(t) = ie^{i\mathcal{Q}Lt} \mathcal{Q}L\Pi_{aM,bN}(0) = ie^{i\mathcal{Q}Lt} L_{SB}\Pi_{aM,bN}(0), \quad (\text{A.14})$$

für die sich $\mathcal{P}F_{aM,bN}(t) = 0$ ergibt, lässt sich die Bewegungsgleichung schreiben als

$$\dot{\Pi}_{aM,bN}(t) = i\omega_{aM,bN}\Pi_{aM,bN}(t) + F_{aM,bN}(t) + i \int_0^t d\tau e^{iL(t-\tau)} \mathcal{P}L_{SB}F_{aM,bN}(\tau). \quad (\text{A.15})$$

Behandelt man H_{SB} störungstheoretisch in zweiter Ordnung, so kann die zeitliche Entwicklung über $e^{i\mathcal{Q}Lt} \simeq e^{i(L_S+L_B)t} = e^{iL_0t}$ genähert werden. Die Matrixelemente $\langle \mu | \dot{\Pi}_{aM,bN}(t) | \nu \rangle$ werden unter Verwendung des Operators $Tr_B\{\rho_B L_{SB} e^{iL_0\tau} L_{SB} \Pi_{aM,bN}\}$ bestimmt. An dieser Stelle geht die Zeitabhängigkeit des Operators in die Kopplung von System und Bad ein und die lineare Kopplung in den Phononenkoordinaten wird berücksichtigt. Nach Berechnung sämtlicher Terme ist die Bewegungsgleichung für $\Pi_{aM,bN}(t)$ zeitlich nicht lokal [101]. Mit der Näherung $\Pi_{a'M',b'N'}(t-\tau) \simeq e^{-iL_0\tau} \Pi_{a'M',b'N'}(t) = e^{-i\omega_{a'M',b'N'}\tau} \Pi_{a'M',b'N'}(t)$ wird Gl. A.15 zeitlich lokal

$$\begin{aligned} \dot{\Pi}_{aM,bN}(t) &= i\omega_{aM,bN}\Pi_{aM,bN}(t) + F_{aM,bN}(t) \\ &- \int_0^t d\tau \sum_{a'M',b'N'} K_{aMbN,a'M'b'N'}(\tau) e^{i\omega_{aM,bN}\tau} \Pi_{a'M',b'N'}(t-\tau). \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Verwendung der Funktionen aus Gl. A.13 ergibt für den Relaxationsterm

$$\begin{aligned} K_{aMbN,a'M'b'N'}(\tau) &= \sum_k \left\{ \delta_{b'N',bN} \sum_L G_{a'M',aL}^{(k)} G_{L,M}^{(a,k)} C_{-k}(\tau) e^{-i\omega_{M,L}^{(a)}\tau} \right. \\ &+ \delta_{a'M',aM} \sum_L G_{N,L}^{(b,k)} G_{bL,b'N'}^{(k)} C_k(\tau) e^{i\omega_{N,L}^{(b)}\tau} \\ &\left. - G_{a'M',aM}^{(k)} G_{bN,b'N'}^{(k)} [C_k(\tau) e^{i\omega_{a'M',aM}\tau} + C_{-k}(\tau) e^{-i\omega_{b'N',bN}\tau}] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Der diagonale Anteil $K_{aMbN,aMbN}$ entspricht dabei gerade der Kumulante zweiter Ordnung in Gl. A.11. Die explizite Berechnung der Elemente $F_{aM,bN}(t)$ in zweiter Ordnung von H_{SB} ist zwar möglich, jedoch nicht erforderlich, da alle Größen über das umgebende Bad gemittelt werden und daraus $\langle F_{aM,bN}(t) \rangle_B = 0$ resultiert.

Gl. A.16 enthält den oszillierenden Faktor $e^{i(\omega_{aM,bN} - \omega_{a'M',b'N'})\tau}$. Daraus ist zu erkennen, dass

die größten Beiträge zu finden sind, wenn $\omega_{aM,bN} - \omega_{a'M',b'N'} = 0$ wird. Beschränkung auf genau diese Terme entspricht der sogenannten *Säkularnäherung*. Werden nur die Diagonalbeiträge ($a'M' = aM$ und $b'N' = bN$) in Gl. A.16 behalten und die Säkularnäherung angewendet, so werden die gemittelten Bewegungsgleichungen über

$$\frac{d}{dt} \langle \Pi_{aM,bN}(t) \rangle_B = \left\{ i\omega_{aM,bN} - \int_0^t d\tau K_{aMbN,a'M'b'N'}(\tau) \right\} \langle \Pi_{aM,bN}(t) \rangle_B \quad (\text{A.18})$$

sowie

$$\langle \Pi_{aM,bN}(t) \rangle_B = e^{i\omega_{aM,bN}t - \mathcal{K}_{aM,bN}(t)} \langle \Pi_{aM,bN}(0) \rangle_B \quad (\text{A.19})$$

mit

$$\mathcal{K}_{aM,bN}(t) = \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} d\tau K_{aMbN,aMbN}(t) \quad (\text{A.20})$$

bestimmt. Multiplikation des resultierenden Ausdrucks A.19 mit $\Pi_{bN,aM}$ ergibt gerade das Ergebnis der Kumulantenentwicklung in Gl. A.9. Dies beweist, dass, sofern keine entarteten Zustände vorliegen, die Säkularnäherung ohne Anwendung der Markovnäherung zu identischen Ergebnissen führt wie die Kumulantenentwicklung.

Die Näherung $\Pi_{a'M',b'N'}(t - \tau) \simeq e^{-i\omega_{a'M',b'N'}\tau} \Pi_{a'M',b'N'}(t)$ in Kombination mit der Erweiterung des Zeitintegrals ins Unendliche entspricht der Markovnäherung. Diese lässt sich nach Definition der Redfieldmatrix anwenden. Die Redfieldmatrixelemente werden mit Hilfe des konvergenzerzwingenden Faktors $e^{-\epsilon\tau}$ definiert als

$$R_{aMbN,a'M'b'N'} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t d\tau K_{aMbN,a'M'b'N'}(\tau) e^{-\epsilon\tau} \quad (\text{A.21})$$

und man erhält das lineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Pi_{aM,bN}(t) \rangle_B &= i\omega_{aM,bN} \langle \Pi_{aM,bN}(t) \rangle_B \\ &\quad - \sum_{a'M',b'N'} R_{aMbN,a'M'b'N'}(\tau) \langle \Pi_{a'M',b'N'}(t) \rangle_B, \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

wobei „ \sum “ über der Summe bedeutet, dass die Summe nur über Terme läuft, für die $\omega_{aM,bN} - \omega_{a'M',b'N'} = 0$ gilt. Weil Gl. A.22 die Mittelung über die Badkoordinaten enthält, tauchen keine Beiträge der stochastischen Kraft mehr auf. Da das Gleichungssystem

aus Gl. A.22 durch eine Summe exponentiell abfallender Funktionen gelöst wird, erhält man durch FT Spektren, die nur Lorentzkurven enthalten. Wird nur der Diagonalteil der Matrix berücksichtigt, so erhalten wir die bereits bekannte Spektralfunktion aus Gl. 3.28.

A.3 Relevante Ausdrücke zur linearen Elektron-Phonon-Kopplung

In diesem Abschnitt werden einige Terme definiert, die zur Erläuterung der vibronischen Spektralfunktion und Kumulanten in Kapitel A.1 dienen. Für lineare EP-Kopplung mit den faktorisierten Kopplungskonstanten $G_{aM,bN}^{(k)}$ gemäß Gl. 3.14 kann der Relaxationsterm aus Gl. A.11 durch

$$K_{aM,bN}(\tau) = k_{aM}^*(t) + k_{bN}(t) - k_{aM,bN}^{(0)}(t) \quad (\text{A.23})$$

ausgedrückt werden. Er enthält die Funktionen

$$\begin{aligned} k_{aM}(t) &= \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 e^{i\omega_{M,L}^{(a)} t} C(t) \quad \text{und} \\ k_{aM,bN}^{(0)}(t) &= X_{M,M}^{(a)} X_{N,N}^{(b)} [C(t) + C^*(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Daraus ergibt sich die Kumulante zweiter Ordnung nach Gl. A.10 und Gl. A.12.

Die ZKF der Badoperatoren $C(t)$ (Gl. 2.34) wird im Falle linearer EP-Kopplung mit Gl. A.13 und den Kopplungskonstanten aus Gl. 3.13 und 3.14 zu

$$C(t) = \sum_k \omega_k^2 g_k^2 \langle B_k(t) B_k(0) \rangle = \sum_k \omega_k^2 g_k^2 [e^{-i\omega_k t} (\bar{n}_k + 1) + e^{i\omega_k t} \bar{n}_k]. \quad (\text{A.25})$$

Sie wird durch die Spektralfunktion der Umgebungsankopplung

$$J(\omega) = \sum_k g_k^2 \delta(\omega - \omega_k) \quad (\text{A.26})$$

komplett bestimmt und ist mit der spektralen Dichte (Gl. 2.40) über

$$C''(\omega) = \omega^2 J(\omega) = \sum_k \omega_k^2 g_k^2 \delta(\omega - \omega_k) \quad (\text{A.27})$$

verknüpft. Die spektrale Dichte ist die mit der Kopplung gewichtete Zustandsdichte der Phononen. Experimentelle Ermittlungen der spektralen Dichte von Farbstoffmolekülen in amorphen Polymerfestkörpern haben ergeben, dass diese meist im Bereich von $10 - 20 \text{ cm}^{-1}$ besonders hoch ist [26]. Über $C''(\omega)$ kann die ZKF als

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega C''(\omega) \left\{ \cos(\omega t) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - i \sin(\omega t) \right\} \quad (\text{A.28})$$

ausgedrückt werden. In der üblichen Notation zur Beschreibung optischer Spektren [22], lassen sich die folgenden Funktionen zur Bestimmung der Kumulanten $\mathcal{K}_{aM}(t)$ (Vgl. Gl. A.12) einführen:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{aM}(t) &= \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 g(\omega_{M,L}^{(a)}, t) \quad \text{mit} \\ g(\omega_{M,L}^{(a)}, t) &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{M,L}^{(a)} t''} C(t''). \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Ein analoger Ausdruck kann für $\mathcal{K}_{aM,bN}^{(0)}(t)$ abgeleitet werden. Da die optischen Übergangsfrequenzen eines Moleküls in der Regel um etwa zwei Größenordnungen höher liegen als das Maximum der spektralen Dichte, ist es in guter Näherung möglich, die Übergänge zu anderen elektronischen Zuständen zu vernachlässigen. Somit wird die Spektralfunktion maßgeblich durch die Schwingungsrelaxation innerhalb der beiden elektronischen Zuständen bestimmt, die am jeweiligen optischen Übergang beteiligt sind.

Im EP-Modell werden die Schwingungsfrequenzen $\omega_{M,L}^{(a)}$ für lineare Ankopplung an Molekülschwingungen gerade Null. Daher ist nach [23] nur der Grenzfall niedriger Frequenzen $\lim_{\omega \rightarrow 0} g(\omega, t)$ interessant und $g(0, t)$ wird zu Gl. 2.47, wie im BO-Modell [22]. Analog zu Gl. 3.26 erhalten wir

$$\begin{aligned} g(0, t) &= S_0(T) - i\lambda_0 \cdot t + \hat{g}(t) \quad \text{mit} \\ S_0(T) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{C''(\omega)}{\omega^2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right), \quad \lambda_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{C''(\omega)}{\omega}, \\ \hat{g}(t) &= - \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{C''(\omega)}{\omega^2} \left\{ \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos(\omega t) - i \sin(\omega t) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

In Gl. A.30 gibt es keine Dämpfung linear mit der Zeit, die eine Bestimmung der Linienverbreiterung Γ erlaubt. Daher kann eine Diskussion der Grenzfälle des Kopplungsverhaltens

nur in Abhängigkeit der jeweiligen spektralen Dichte erfolgen.

A.4 Kopplung an eine einzelne Badmode

Betrachtet man eine spektrale Dichte mit Kopplung an nur eine Mode ω_B , kann dies als vereinfachtes Modell für Kopplung an eine schmale Bande von Schwingungsmoden der umgebenden Matrix angesehen werden. Mit dem Ansatz für die spektrale Dichte in Gl. A.27

$$C_B''(\omega) = \gamma \delta(\omega - \omega_B), \quad (\text{A.31})$$

unter Verwendung der Kopplungskonstanten γ und der Definition $\Theta_B = \beta\hbar\omega_B$, ergibt sich die ZKF in Gl. 2.45 zu

$$C_B(t) = \gamma [\cos(\omega_B t) \coth(\Theta_B/2) - i \sin(\omega_B t)]. \quad (\text{A.32})$$

Damit lässt sich $g(\omega, t)$ in Gl. A.29 berechnen und $\mathcal{K}_{aM, bN}(t) = \mathcal{K}_{aM}^*(t) + \mathcal{K}_{bN}(t)$ kann bestimmt werden. Γ_{aM} in Gl. 3.26 verschwindet und man findet $\mathcal{K}_{aM}(t) = S_{aM} - i\Lambda_{aM} \cdot t + \hat{\mathcal{K}}_{aM}(t)$. Die Tatsache, dass der in der Zeit lineare Term rein imaginär ist, bedeutet, dass in diesem Modell keine lebensdauerbedingte Linienverbreiterung auftritt. Dies ist darin begründet, dass gemäß Gl. A.31 nur Phononen mit der exakten Energie eines Übergangs auch einen solchen verursachen. Die einzelnen Beiträge ergeben sich zu

$$\begin{aligned} S_{aM} &= S_0 \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 g_0(\omega_{M,L}^{(a)}), \\ g_0(\omega) &= \frac{\omega_B^2}{(\omega^2 - \omega_B^2)^2} \left[(\omega^2 + \omega_B^2) \coth\left(\frac{\Theta_B}{2}\right) + 2\omega\omega_B \right], \\ \Lambda_{aM} &= \lambda_0 \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 g_\infty(\omega_{M,L}^{(a)}), \\ g_\infty(\omega) &= \frac{\omega_B}{\omega^2 - \omega_B^2} \left[\omega \coth\left(\frac{\Theta_B}{2}\right) + \omega_B \right], \\ \hat{\mathcal{K}}_{aM}(t) &= S_0 \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 \hat{g}(\omega_{M,L}^{(a)}), \\ \hat{g}(\omega, t) &= \omega_B^2 \left[\frac{\bar{n}(\omega_B)}{(\omega + \omega_B)^2} e^{i(\omega + \omega_B)t} + \frac{\bar{n}(\omega_B) + 1}{(\omega - \omega_B)^2} e^{i(\omega - \omega_B)t} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Gl. A.33 enthält die Bosefunktion $\bar{n}(\omega)$, die klassischen HR-Faktoren $S_0 = \int d\omega C''(\omega)/\omega^2 = \gamma/\omega_B^2$ und die Reorganisationsenergie $\lambda_0 = \int d\omega C''(\omega)/\omega = \gamma/\omega_B$. Die Funktion $\hat{\mathcal{K}}_{aM}(t)$ beschreibt Prozesse, die für ein einzelnes Phonon ablaufen. Dabei steht der Term proportional zu $\bar{n}(\omega) + 1$ für einen Emissions- und der Ausdruck proportional zu $\bar{n}(\omega)$ für einen Absorptionsvorgang.

Im EP-Modell verschwindet das Kopplungsmatrixelement $X_{M,M}^{(a)} = 0$ für einen Übergang $|aM\rangle \rightarrow |bM\rangle$, während $X_{M,M}^{(b)} = 1$ übrig bleibt. In [105] wurde bereits diskutiert, wie in diesem Fall eine Aufteilung der Spektralfunktion in ZPL und PSBs erfolgt. Für die Kumulante finden wir

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{aM,bN}(t) &= \mathcal{K}_{bN}(t) = S_{ep} - i\lambda_{ep}t + \hat{\mathcal{K}}_{ep}(t) \quad \text{mit} \\ S_{ep} &= S_0 \coth\left(\frac{\Theta_B}{2}\right), \quad \lambda_{ep} = \lambda_0, \quad \hat{\mathcal{K}}_{ep}(t) = S_0 [\bar{n}(\omega_B)e^{i\omega_B t} + (\bar{n}(\omega_B) + 1)e^{-i\omega_B t}]. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Bei der spektroskopischen Untersuchung von Farbstoffmolekülen in einem amorphen Festkörper, beispielsweise einer Polymermatrix, liegt die Phononenfrequenz ω_B bei etwa 20 cm^{-1} . Dies entspricht der Frequenz des sogenannten Bosonenpeaks. Betrachten wir im VP-Modell Übergänge der Form $|aM\rangle \rightarrow |bN\rangle$, vereinfachen sich die Ausdrücke in Gl. A.33, da für die Molekülschwingungen $\omega_{M,L}^{(a)} \gg \omega_B$ und $\omega_{N,L}^{(b)} \gg \omega_B$ angenommen werden kann. Man findet dann

$$\begin{aligned} S_{aM} &= S_0 \coth\left(\frac{\Theta_B}{2}\right) \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 \left(\frac{\omega_B}{\omega_{M,L}^{(a)}}\right)^2, \\ \Lambda_{aM} &= -\lambda_0 \coth\left(\frac{\Theta_B}{2}\right) \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 \left(\frac{\omega_B}{\omega_{M,L}^{(a)}}\right)^2, \\ \hat{\mathcal{K}}_{aM}(t) &= S_0 \coth\left(\frac{\Theta_B}{2}\right) \sum_L |X_{M,L}^{(a)}|^2 \left(\frac{\omega_B}{\omega_{M,L}^{(a)}}\right)^2 e^{i\omega_{M,L}^{(a)} t}. \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Daher liegen die zu beobachtenden Schwingungsfrequenzen bei $\omega_{M,L}^{(a)}$ und $\omega_{N,L}^{(b)}$ sowie deren Kombinationen und Vielfachen. Je weiter die PSBs von der Frequenz ω_B entfernt liegen, desto niedriger wird ihre Intensität. Diese wird durch die effektiven HR-Faktoren $S_0 \coth(\Theta_B/2) \cdot |X_{M,L}^{(a)}|^2 (\omega_B/\omega_{M,L}^{(a)})^2$ bestimmt. Wie bereits im Zusammenhang mit Gl. 3.26

und 3.28 erwähnt, ist $\hat{\mathcal{K}}_{aM}(t)$ innerhalb der Markovnäherung zu vernachlässigen. Das bedeutet, dass PSBs im Falle schwacher Kopplung verschwindend kleine Amplituden annehmen. Dies geschieht, wenn sämtliche Frequenzen nicht in Resonanz zu ω_B vorliegen. Somit bleibt lediglich die ZPL erhalten und es gilt Gl. 3.28. Das Auftreten von PSBs wird stark von der Temperatur beeinflusst und lässt sich für $C_B''(\omega)$ gut nachvollziehen. Geht die Temperatur T gegen 0, so verschwindet auch die Bosefunktion $\bar{n}(\Theta_B) = (e^{\Theta_B} - 1)^{-1}$. Wird T groß, so lässt sich die Bosefunktion näherungsweise als $(\Theta_B)^{-1}$ ausdrücken. Dies bedeutet, dass hohe Temperaturen zu einer Verstärkung der PSB-Intensität führen, was aus Gl. A.33 folgt.

A.5 Exemplarische Spektraldichten

Um das Verhalten vibronischer Zustandsdichten zu untersuchen, verwenden wir unterschiedliche Arten von spektralen Dichten. Wir betrachten die Kopplung an eine einzelne Badmode sowie Spektraldichten, für die im niederfrequenten Bereich $C''(\omega) \sim \omega^n$ mit $n = 1, 3$ gilt. Dabei wird $n = 1$ als Ohmsches Verhalten bezeichnet. Auch für den hochfrequenten Bereich nehmen wir verschiedene Modifikationen der Formen der Spektraldichte vor.

Unsere Ergebnisse lassen sich mit den Resultaten von Jang *et al.* [23] vergleichen, die Spektraldichten der Art $\omega^n e^{-\omega/\omega_B}$ untersuchten. Diese besitzen einen exponentiellen Abbruch im hochfrequenten Bereich. Statt allerdings eine Näherung für die Funktion $\coth(x)$ einzuführen, entwickeln wir diese nach Matsubarafrequenzen in der Form

$$\coth\left(\frac{bx}{2}\right) = \frac{2}{bx} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4bx}{(2\pi n)^2 + (bx)^2}.$$

Mit dem EP-Modell finden Jang *et al.* für eine Ohmsche Spektraldichte eine ZPL endlicher Breite aber keine PSBs, sofern schwache Kopplung vorliegt. Im Falle eines kubischen Modells wird ihre berechnete ZPL sehr schmal und asymmetrische PSBs treten auf.

A.5.1 Ohmsche Spektraldichten

Kopplung an eine Drude-Spektraldichte

Ein bekanntes Modell, um die Ankopplung eines Ohmschen Phononenbades an vibronische Übergänge in einem Molekül zu beschreiben, ist die Verwendung einer Drude-

Spektraldichte

$$C_D''(\omega) = \gamma_D \frac{\omega}{\omega^2 + \omega_D^2} \Theta(\omega). \quad (\text{A.36})$$

Diese Zustandsdichte formt sich um die sogenannte Debyefrequenz ω_D und beinhaltet den Kopplungsparameter γ_D . Die sich daraus ableitende ZKF lautet unter Verwendung von $\Theta_D = \beta\hbar\omega_D$ und der Reorganisationsenergie λ_D aus Gl. 3.40

$$C_D(t) = \omega_D \lambda_D \left[\left(\cot\left(\frac{\Theta_D}{2}\right) - i \right) e^{-\omega_D t} + \frac{4\omega_D}{\Theta_D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n e^{-\nu_n t}}{\nu_n^2 - \omega_D^2} \right] \quad (\text{A.37})$$

wie in [22]. Dabei bezeichnet ν_n die Matsubarafrequenzen

$$\nu_n = \frac{2\pi}{\beta\hbar} n = \frac{2\pi\omega_D}{\Theta_D} n. \quad (\text{A.38})$$

Mit diesen Größen ergibt sich für eine Drude-Spektraldichte die Linienformfunktion $g(\omega, t)$ aus Gl. A.29 zu

$$g_D(\omega, t) = \omega_D \lambda_D \left[\left(\cot\left(\frac{\Theta_D}{2}\right) - i \right) I_D(\omega, t) + \frac{4\omega_D}{\Theta_D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n I_n(\omega, t)}{\nu_n^2 - \omega_D^2} \right] \quad (\text{A.39})$$

mit

$$I_x(\omega, t) = \left(\frac{\omega_x + i\omega}{\omega_x^2 + \omega^2} \right)^2 [e^{i\omega t - \omega_x t} - 1] + \left(\frac{\omega_x + i\omega}{\omega_x^2 + \omega^2} \right) \cdot t. \quad (\text{A.40})$$

Der Ausdruck $I_n(\omega, t)$ in der Summation aus Gl. A.39 ergibt sich analog zu $I_D(\omega, t)$, wobei sämtliche ω_x in Gl. A.40 durch die Matsubarafrequenzen ν_n beziehungsweise die Debyefrequenz ω_D zu ersetzen sind.

Liegt starke EP-Kopplung vor, so kann eine Kurzzeitnäherung betrachtet werden. $I_x(\omega, t)$ ist in diesem Grenzfall bis zu Termen der Größenordnung t^2 frequenzunabhängig:

$$\lim_{t \rightarrow 0} I_x(\omega, t) = \frac{1}{2} t^2 + \frac{1}{6} (i\omega - \omega_x) t^3 + \mathcal{O}(t^4). \quad (\text{A.41})$$

Die Varianz der gaußförmigen Spektralfunktion (Gl. 3.31) ergibt sich unter Verwendung von Gl. 3.30 zu

$$\sigma_{aM,bN}^2 = \omega_D \lambda_D \left[\left(\coth \left(\frac{\Theta_D}{2} \right) - i \right) + \frac{4\omega_D}{\Theta_D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n}{\nu_n^2 - \omega_D^2} \right]. \quad (\text{A.42})$$

Um einen analytischen Ausdruck für das schwache Kopplungslimit abzuleiten, muss eine Entwicklung des Exponentialterms vorgenommen werden. Damit findet man die Spektralfunktion

$$I_{aM,bN} = \frac{1}{\hbar} Y_{aM,bN} \cdot \{L(\Omega_{aM,bN}) + (1 - \hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t))\}. \quad (\text{A.43})$$

$Y_{aM,bN}$ ist ein konstanter Vorfaktor, es gilt $\Omega_{aM,bN} = \omega - \omega_{aM,bN} - (\Lambda_{aM} - \Lambda_{bN})$ und

$$L(\tilde{\Omega}) := \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\tilde{\Omega}t - \Gamma t} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\tilde{\Omega}^2 + \Gamma^2}. \quad (\text{A.44})$$

Für $\hat{\mathcal{K}}_{aM}(t)$ folgt

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{K}}_{aM}(t) &= \omega_D \lambda_D \sum_L |X_{M,L}^{(a)}| \cdot e^{i\omega t - \omega_D t} \\ &\cdot \left[\cot \left(\frac{\Theta_D}{2} \right) \frac{\omega_D^2 - \omega^2}{(\omega_D^2 + \omega^2)^2} + \frac{2\omega\omega_D}{(\omega_D^2 + \omega^2)^2} + \frac{4\omega_D}{\Theta_D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n(\omega_D^2 - \omega^2)}{(\nu_n^2 - \omega_D^2)(\omega_D^2 + \omega^2)^2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Diese Entwicklung ist nur innerhalb der harmonischen Näherung möglich. Für gleiche Schwingungsfrequenzen $\omega_{aM} = \omega_{bN}$ gilt nämlich $\hat{\mathcal{K}}_{aM}(t) \simeq \hat{\mathcal{K}}_{bN}(t)$, $\hat{\mathcal{K}}'_{aM}(t) \simeq \hat{\mathcal{K}}'_{bN}(t)$ und $\hat{\mathcal{K}}''_{aM}(t) \simeq \hat{\mathcal{K}}''_{bN}(t)$, wobei ein Strich jeweils den Realteil und zwei Striche den Imaginärteil der Funktion bezeichnen. Daraus folgt

$$e^{-\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)} \simeq e^{-[\hat{\mathcal{K}}'_{aM}(t) + \hat{\mathcal{K}}'_{bN}(t)]}, \quad (\text{A.46})$$

womit eine Termentwicklung vorgenommen werden kann.

Gilt aber $\omega_{aM} \neq \omega_{bN}$, so erhält man

$$e^{-\hat{\mathcal{K}}_{aM,bN}(t)} = \underbrace{e^{-i[-\hat{\mathcal{K}}''_{aM}(t) + \hat{\mathcal{K}}''_{bN}(t)]}}_{\text{nicht entwickelbar}} \cdot \underbrace{e^{-[\hat{\mathcal{K}}'_{aM}(t) + \hat{\mathcal{K}}'_{bN}(t)]}}_{\text{entwickelbar}}, \quad (\text{A.47})$$

worin sich der Exponentialterm der Imaginärteile nicht entwickeln lässt. Damit erhält $\Omega_{aM,bN}$ zusätzliche zeitabhängige Anteile

$$\bar{\Omega}_{aM,bN}(t) = \Omega_{aM,bN} \cdot t + \hat{\mathcal{K}}''_{aM}(t) - \hat{\mathcal{K}}''_{bN}(t) \simeq \Omega_{aM,bN} \cdot t. \quad (\text{A.48})$$

Allerdings können diese als klein angenommen und in guter Näherung vernachlässigt werden, sonst müsste eine Verschiebung der ZPL um $\bar{\omega}_{aM,bN}$ berücksichtigt werden

$$e^{-i\Omega_{aM,bN}t - \Gamma_{aM,bN}t} \Rightarrow e^{-i(\Omega_{aM,bN} \pm \bar{\omega}_{aM,bN})t - \Gamma_{aM,bN}t}. \quad (\text{A.49})$$

Für den Fall verschwindend kleiner vibronischer Frequenzen ω nimmt $I_x(\omega, t)$ die Form

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} I_x(\omega, t) = \frac{1}{\omega_x^2} [e^{-\omega_x t} + \omega_x t - 1] \quad (\text{A.50})$$

an und Gl. A.39 korrespondiert somit zu den Gl. 2.58 bis 2.60, wie im Modell eines überdämpften BOs. Vibronische Übergangsenergien, die 0 werden, führen wieder zu dem Bild eines Systems, das aus lediglich zwei elektronischen Zuständen besteht und Oszillatoren ankoppeln kann.

Bei hohen Temperaturen ($T \gg \hbar\omega_D$) wird Θ_D sehr klein ($\Theta_D \ll 1$) und in Gl. A.39 kann die Näherung $\cot(\Theta_D/2) \simeq 2/\Theta_D$ vorgenommen werden. Berücksichtigt man, dass für die Matsubarafrequenzen dann $\nu_n \gg 1$ gilt, wird aus Gl. A.39 die Hochtemperaturnäherung

$$g_{D,\text{HT}}(\omega, t) \simeq \omega_D \lambda_D (2/\Theta_D - i) I_D(\omega, t). \quad (\text{A.51})$$

Bildet man von dieser Funktion den Grenzwert für $\omega \rightarrow 0$, wie in Gl. A.50 beschrieben, wird die Hochtemperaturnäherung der diskreten Oszillatoren aus Gl. 2.58 bis 2.60 gefunden. In [22] lautet der resultierende Ausdruck

$$g(t) = \frac{2\lambda}{\hbar\beta\Lambda^2} [e^{-\Lambda t} + \Lambda t - 1] - i (\lambda/\Lambda) [e^{-\Lambda t} + \Lambda t - 1]. \quad (\text{A.52})$$

Vergleicht man diesen mit unserem Modell, so findet man für die Modulationsfrequenz $\Lambda = \omega_D$.

Für tiefe Temperaturen ($T \ll \hbar\omega_D$) ist keine weitere Approximation möglich, da $\Theta_D \gg 1$

dafür sorgt, dass der Ausdruck $\cot(\Theta_D/2)$ nicht vereinfacht werden kann. Da $\cot(\Theta_D/2)$ auch negative Werte annehmen kann, ist es gegebenenfalls erforderlich, die auftretenden Polstellen durch entsprechende Summation über eine ausreichende Anzahl an Matsubara-Frequenzen auszugleichen.

Kopplung an eine modifizierte Drude-Spektraldichte

Um den Einfluss des hochfrequenten Teils einer Spektraldichte zu untersuchen, betrachten wir eine weitere Ohmsche Spektraldichte, die für große Frequenzen steiler abfällt ($\propto \omega^{-3}$)

$$C''_{MD}(\omega) = \gamma_{MD} \frac{\omega}{(\omega^2 + \omega_D^2)^2} \Theta(\omega). \quad (\text{A.53})$$

Daraus ergibt sich mit λ_{MD} aus Gl. 3.40 die ZKF

$$C_{MD}(t) = \omega_D \lambda_{MD} \left[\cot\left(\frac{\Theta_D}{2}\right) (1 + \omega_D t) e^{-\omega_D t} - i(\omega_D t) e^{-\omega_D t} + \frac{8\omega_D^2}{\Theta_D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n (\nu_n e^{-\omega_D t} - \omega_D e^{-\nu_n t})}{(\nu_n^2 - \omega_D^2)^2} \right] \quad (\text{A.54})$$

sowie für die Funktion $g(\omega, t)$ aus Gl. A.29

$$g_{MD}(\omega, t) = \omega_D \lambda_{MD} \left[\cot\left(\frac{\Theta_D}{2}\right) \{I_D(\omega, t) + J_D(\omega, t)\} - i J_D(\omega, t) + \frac{8\omega_D^2}{\Theta_D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n}{(\nu_n^2 - \omega_D^2)^2} \{\nu_n I_D(\omega, t) - \omega_D I_n(\omega, t)\} \right]. \quad (\text{A.55})$$

Die Funktionen $I_x(\omega, t)$ sind durch Gl. A.40 definiert und die Funktion

$$J_x(\omega, t) = 2\omega_x \left(\frac{\omega_x + i\omega}{\omega_x^2 + \omega^2}\right)^3 [e^{i\omega t - \omega_x t} - 1] + \left(\frac{\omega_x + i\omega}{\omega_x^2 + \omega^2}\right)^2 \cdot (\omega_x t) \cdot [e^{i\omega t - \omega_x t} + 1] \quad (\text{A.56})$$

besitzt das Grenzwertverhalten

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow 0} J_x(\omega, t) &= \frac{1}{\omega_x^2} [e^{-\omega_x t} (\omega_x t + 2) + \omega_x t - 2], \\ \lim_{t \rightarrow 0} J_x(\omega, t) &= \frac{\omega_x}{6} t^3 - \frac{\omega_x}{12} (\omega_x - i\omega) t^4 + \mathcal{O}(t^5). \end{aligned} \quad (\text{A.57})$$

A.5.2 Kubische Spektraldichte

Neben Ohmschen Bädern betrachteten wir auch Spektraldichten mit einem flacheren Anstieg im niederfrequenten Bereich wie beispielsweise

$$C_C''(\omega) = \gamma_C \frac{\omega^3}{(\omega^2 + \omega_C^2)^2} \Theta(\omega). \quad (\text{A.58})$$

Durch analytische Integration findet man die ZKF

$$C_C(t) = \omega_C \lambda_C \left[\left(\cot \left(\frac{\Theta_C}{2} \right) - 2i \right) e^{-\omega_C t} - \left(\cot \left(\frac{\Theta_C}{2} \right) - i \right) (\omega_C t) e^{-\omega_C t} + \frac{8\omega_C}{\Theta_C} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n^2}{(\nu_n^2 - \omega_C^2)^2} \{ \nu_n e^{-\nu_n t} - \omega_C e^{-\omega_C t} \} \right] \quad (\text{A.59})$$

mit λ_C aus Gl. 3.40 und $\Theta_C = \beta \hbar \omega_C$. Als Linienformfunktion $g(\omega, t)$ erhält man mit $I_x(\omega, t)$ und $J_x(\omega, t)$ aus Gl. A.40 und A.56

$$g_C(\omega, t) = \omega_C \lambda_C \left[\left(\cot \left(\frac{\Theta_C}{2} \right) - 2i \right) I_C(\omega, t) - \left(\cot \left(\frac{\Theta_C}{2} \right) - i \right) J_C(\omega, t) + \frac{8\omega_C}{\Theta_C} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n^2}{(\nu_n^2 - \omega_C^2)^2} \{ \nu_n I_n(\omega, t) - \omega_C I_C(\omega, t) \} \right]. \quad (\text{A.60})$$

Im EP-Modell finden wir für die Kumulante zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(t) &= \mathcal{K}_{bM}(t) = S - i\lambda_C \cdot t - \hat{\kappa}(t) \quad \text{mit} \\ S &= \frac{\lambda_C}{\omega_C} \left[\cot \left(\frac{\Theta_C}{2} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8\omega_C^2 \nu_n}{\Theta_C (\nu_n^2 - \omega_C^2)^2} (\nu_n - \omega_C) \right], \\ \hat{\kappa}'(t) &= \frac{\lambda_C}{\omega_C} \left[\cot \left(\frac{\Theta_C}{2} \right) (\omega_C t + 1) e^{-\omega_C t} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8\omega_C^2 \nu_n}{\Theta_C (\nu_n^2 - \omega_C^2)^2} (\nu_n e^{-\omega_C t} - \omega_C e^{-\nu_n t}) \right], \\ \hat{\kappa}''(t) &= -\frac{\lambda_C}{\omega_C} (\omega_C t) e^{-\omega_C t}. \end{aligned} \quad (\text{A.61})$$

$\hat{\kappa}'(t)$ bezeichnet den Real-, $\hat{\kappa}''(t)$ den Imaginärteil von $\mathcal{K}(t)$. Da keine Linienbreite Γ proportional zur Zeit existiert, ergibt die FT von $e^{-\mathcal{K}(t)}$ eine δ -Funktion sowie eine PSB. Die δ -Funktion resultiert, da auch für lange Zeiträume der Term für die ZPL gegen den festen Wert e^{-S} läuft. Entsprechend ergibt sich die PSB aus der FT von $e^{-\mathcal{K}(t)} - e^{-S}$.

Im VP-Modell wollen wir lediglich das Ergebnis der Markovnäherung betrachten, da die Linienbreite $\Gamma_C(\omega)$ der kubischen Spektraldichte in direktem Zusammenhang zu $\Gamma_D(\omega)$ einer Drude-Spektraldichte steht.

Nehmen wir an, dass nur die Molekülschwingung der Frequenz $\omega_{M,L}^{(a)}$ an die Phononen koppelt, so folgt aus Gl. A.39

$$\Gamma_D(\omega_{M,L}^{(a)}) = \omega_D \lambda_D |X_{M,L}^{(a)}|^2 \left[\frac{\cot(\Theta_D/2) \omega_D + \omega_{M,L}^{(a)}}{\omega_D^2 + \omega_{M,L}^{(a)2}} + \frac{4\omega_D}{\Theta_D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n^2}{(\nu_n^2 - \omega_D^2)(\nu_n^2 + \omega_{M,L}^{(a)2})} \right]. \quad (\text{A.62})$$

Mit der Entwicklung $\cot(\Theta_D/2) = 2/\Theta_D + (4\omega_D/\Theta_D) \sum_n \omega_D/(\omega_D^2 - \nu_n^2)$ wird Gl. A.62 zu

$$\begin{aligned} \Gamma_D(\omega_{M,L}^{(a)}) &= \omega_D \lambda_D |X_{M,L}^{(a)}|^2 \frac{\omega_{M,L}^{(a)}}{\omega_D^2 + \omega_{M,L}^{(a)2}} \left[\coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_{M,L}^{(a)}}{2}\right) + 1 \right] \quad \text{für } \omega_{M,L}^{(a)} \geq 0, \\ &= \omega_D \lambda_D |X_{M,L}^{(a)}|^2 \frac{\omega_{M,L}^{(a)}}{\omega_D^2 + \omega_{M,L}^{(a)2}} \left[\coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_{M,L}^{(a)}}{2}\right) - 1 \right] \quad \text{für } \omega_{M,L}^{(a)} < 0. \end{aligned} \quad (\text{A.63})$$

Verwendet man den Ausdruck $\Gamma_D(\omega_{M,L}^{(a)})|_{\omega_D \rightarrow \omega_C}$ für Gl. A.63, in der ω_D durch ω_C ersetzt wird, so erhält man nach Gl. A.60 der kubischen Spektraldichte die Linienbreite

$$\Gamma_C(\omega_{M,L}^{(a)}) = \frac{2\omega_{M,L}^{(a)2}}{\omega_C^2 + \omega_{M,L}^{(a)2}} \Gamma_D(\omega_{M,L}^{(a)})|_{\omega_D \rightarrow \omega_C}. \quad (\text{A.64})$$

Die so erhaltenen Ausdrücke entsprechen denen, die aus der Markovnäherung folgen [14].

B Methoden zur Berechnung der elektronischen Wellenfunktion von Grundzustand und angeregten Zuständen

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über diejenigen Rechenmethoden gegeben werden, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden. Ziel war die Berechnung verschiedener Eigenschaften des Grundzustands eines Moleküls sowie dessen elektronisch angeregter Zustände.

B.1 Grundzustandsmethoden

B.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sind die *Hohenberg-Kohn-Theoreme* (HK-Theoreme). Aus ihnen geht hervor, dass die Gesamtelektronendichte $\rho(r)$ die elektronische Gesamtenergie eines Systems im Grundzustand vollständig bestimmt [154]. Die Gesamtenergie lässt sich als Funktional der Elektronendichte gemäß

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{eK}[\rho] + V_{ee}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + V_{eK}[\rho] \quad (\text{B.1})$$

darstellen. Die Summe besteht aus den Funktionalen der kinetischen Energie $T[\rho]$, der Kern-Elektron- und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, $V_{eK}[\rho]$ und $V_{ee}[\rho]$. Während sich $V_{eK}[\rho]$ bestimmen lässt, sind die beiden anderen Funktionale unbekannt und werden im HK-Funktional $F_{\text{HK}}[\rho]$ zusammengefasst. Eine Zerlegung von $V_{ee}[\rho]$ in einen Coulombanteil $J[\rho]$ und eine nicht-klassische Wechselwirkung ist möglich, allerdings ist letztere nicht bekannt.

Um dennoch einen Ausdruck für das Energiefunktional aufstellen zu können, verwendeten Kohn und Sham ein nicht-wechselwirkendes Referenzsystem. Dieses hat die gleiche Elektronendichte $\rho(r)$ wie das System mit Wechselwirkungen, lässt sich aber mit einer Slaterdeterminanten $\Psi_{\text{RS}} = 1/\sqrt{N!} |\varphi_1 \dots \varphi_i \dots \varphi_N|$ und den Orbitalen φ_i als Wellenfunktion darstellen. Durch Einführung des Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho]$ und der kinetischen Energie des Referenzsystems $T_{\text{RS}}[\rho] = \sum_i \langle \varphi_i | -1/2 \nabla^2 | \varphi_i \rangle$ wird das HK-Funktional zu

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T_{\text{RS}}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad \text{mit} \quad E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{RS}}[\rho] - J[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (\text{B.2})$$

Da nach dem 2. HK-Theorem für B.1 ein Variationsprinzip gilt, lässt sich das Energiefunktional minimieren und man findet die Kohn-Sham-Gleichungen (KS-Gleichungen)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r_1) \right] \varphi_i(r_1) = \epsilon_i \varphi_i(r_1) \quad \text{mit}$$

$$v_{\text{eff}} = \frac{\partial V_{eK}[\rho]}{\partial \rho} + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho} = v(r_1) + \int dr_2 \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} + v_{XC}(r_1). \quad (\text{B.3})$$

Die Struktur der KS-Gleichungen entspricht derjenigen der Hartree-Fock-Gleichungen (HF-Gleichungen). Auch sie lassen sich durch Anwendung eines iterativen Verfahrens lösen. Bis hierhin handelt es sich bei der DFT um eine exakte Theorie. Sie erfährt erst Näherungen, wenn das unbekannte Funktional $E_{XC}[\rho]$ gewählt werden muss.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das B3LYP und das B3-LYP-Hybridfunktional verwendet [134–136]. Sie enthalten 50 % beziehungsweise 20 % des Austauschbeitrags der HF-Theorie.

B.1.2 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

Die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) stellt einen einfachen *ab initio*-Ansatz zur genäherten Beschreibung der Coulombkorrelation dar [155]. Mit dieser Methode lassen sich Molekülstrukturen und deren relative Energien oftmals gut abschätzen.

Im MP2-Ansatz wird der Hamiltonoperator aus der Summe $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ des ungestörten Operators \hat{H}_0 und des Störoperators \hat{H}' aufgebaut. Für \hat{H}_0 wird die Summe der Fockoperatoren aus der HF-Theorie verwendet und die Störung ergibt sich als Differenz $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0$. Die Summe $E^{(0)} + E^{(1)} = E_{\text{HF}}$ der Energiekorrekturterme in nullter und erster Ordnung

$E^{(0)}$ und $E^{(1)}$ ergibt gerade die HF-Energie E_{HF} . Folglich stellt erst der Korrekturbeitrag in zweiter Ordnung den ersten Beitrag zur Beschreibung der Coulombkorrelation dar. Es gilt

$$E^{(2)} = E_{\text{MP2}} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \langle \varphi_a \varphi_b | | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad \text{mit} \quad t_{ij}^{ab} = -\frac{\langle \varphi_i \varphi_j | | \varphi_a \varphi_b \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}. \quad (\text{B.4})$$

Bei t_{ij}^{ab} handelt es sich um Amplituden, φ_i und φ_j bezeichnen besetzte Spinorbitale, φ_a und φ_b unbesetzte.

B.2 Methoden zur Behandlung elektronisch angeregter Zustände

B.2.1 Lineare Antworttheorie

Die Antwort eines zeitunabhängigen Systems auf eine zeitabhängige Störung ist Gegenstand der sogenannten *Antworttheorie* [156].

In der zeitabhängigen Störungstheorie wird der Erwartungswert eines Operators A in einer Reihe

$$\langle A \rangle(t) = \langle A_0 \rangle + e^{-i\omega t} \alpha(\omega) \langle\langle A, A \rangle\rangle_\omega + \dots \quad (\text{B.5})$$

entwickelt. Bei ω handelt es sich um die Oszillatorfrequenz einer periodischen Störung und $\alpha(\omega)$ stellt einen Störparameter dar. Wird die Entwicklung in Gl. B.5 nach dem linearen Term abgebrochen, so wird die Methode als *lineare Antworttheorie* bezeichnet. Handelt es sich bei $|\varphi_i\rangle$ um einen vollständigen Satz an Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators, so wird die *lineare Antwortfunktion* des Dipolmomentoperators eines elektrischen Wechselfeldes μ zu

$$\langle\langle \mu, \mu \rangle\rangle_\omega = \sum_{i>0} \frac{\langle \varphi_0 | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_0 \rangle}{\omega - (\omega_i - \omega_0)} - \sum_{i>0} \frac{\langle \varphi_0 | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_0 \rangle}{\omega + (\omega_i - \omega_0)}. \quad (\text{B.6})$$

In der exakten Theorie sind die Frequenzen $\omega_i - \omega_0$ und $-\omega_i + \omega_0$ die Anregungsenergien des Moleküls. Die lineare Antwort in Gl. B.6 weist genau dann Polstellen auf, wenn eine dieser beiden Frequenzen für ω eingesetzt wird. Damit ergeben die Matrixelemente im Zähler von Gl. B.6 die Übergangsmomente des Moleküls. Durch Anwenden der linearen Antworttheorie auf eine Grundzustandsmethode lassen sich daher angeregte Zustände beschreiben.

B.2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Bei der zeitabhängigen DFT-Methode (TDDFT, von *time-dependent density-functional-theory*) werden die KS-Gleichungen zeitabhängig. Mit ihnen wird die Antwortfunktion der Elektronendichte eines Systems auf ein externes, zeitabhängiges Potential $V_{ext}(t)$ ermittelt. $V_{ext}(t)$ wird durch ein oszillierendes, elektromagnetisches Feld induziert. Mit der adiabatischen Näherung gilt für den Austauschterm $v_{XC}(\omega) \approx v_{XC}(0)$. Die Polstellen der Antwortfunktion lassen sich durch Lösen des Eigenwertproblems

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_1 \\ \mathbf{C}_2 \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_1 \\ \mathbf{C}_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

erhalten [137]. Die Matrizen \mathbf{A} und \mathbf{B} enthalten die Elemente

$$A_{iajb} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + \langle \varphi_i\varphi_b | \varphi_a\varphi_j \rangle - c_{\text{HF}}\langle \varphi_i\varphi_b | \varphi_j\varphi_a \rangle + (1 - c_{\text{HF}})\langle \varphi_i\varphi_b | f | \varphi_a\varphi_j \rangle, \quad (\text{B.8})$$

$$B_{iajb} = \langle \varphi_i\varphi_j | \varphi_a\varphi_b \rangle - c_{\text{HF}}\langle \varphi_i\varphi_j | \varphi_b\varphi_a \rangle + (1 - c_{\text{HF}})\langle \varphi_i\varphi_j | f | \varphi_a\varphi_b \rangle. \quad (\text{B.9})$$

φ_i und φ_j sind besetzte Spinorbitale, φ_a und φ_b unbesetzte. Die Orbitalenergien werden mit ϵ bezeichnet und c_{HF} ist der jeweilige Anteil an HF-Austausch für Hybridfunktionale. Der Operator f steht für einen nicht-lokalen Austausch-Korrelationsterm. Die Koeffizientenvektoren \mathbf{C}_1 und \mathbf{C}_2 gehorchen der Normierungsbedingung $\begin{pmatrix} \mathbf{C}_1^\dagger & \mathbf{C}_2^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_1 \\ \mathbf{C}_2 \end{pmatrix} = 1$. Ein bekanntes Problem bei TDDFT-Rechnungen ist, dass Anregungsenergien für CT-Zustände zu klein vorhergesagt werden [137]. Die Schwierigkeit liegt darin, dass besetzte und virtuelle Orbitale in unterschiedlichen Fragmenten lokalisiert vorliegen. Ist der Abstand dieser Fragmente groß, so wird das Austauschintegral, das die Coulombanziehung von Elektron und Loch beschreibt (jeweils letztes Integral in Gl. B.8 und B.9), sehr klein und somit unterschätzt. Da meist lokale Austausch-Korrelations-Funktionale zur Näherung der Matrixelemente in Gl. B.8 und B.9 verwendet werden, lassen sich nicht-lokale CT-Zustände nur unzureichend beschreiben .

B.2.3 Die ADC(2)-Methode

Bei der *algebraic diagrammatic construction through second order*-Methode (ADC(2)-Methode) wird die lineare Antwortfunktion direkt in zweiter Ordnung der Störungstheorie parametrisiert und beinhaltet daher Korrelationseffekte [157, 158]. Es handelt sich um eine

Polarisationspropagatormethode, in der die Antwortfunktion $\langle\langle A, A \rangle\rangle_\omega$ eines Einelektronenoperators A mit Hilfe des Polarisationspropagators P bestimmt wird. P kann in eine Spektraldarstellung überführt werden, die die gleiche Polstruktur besitzt wie Gl. B.6. Zur Ermittlung der ADC(2)-Ausdrücke wird eine Störungsentwicklung bis zur zweiten Ordnung für den Polarisationspropagator und die Antwortfunktion durchgeführt. Die Antwortfunktion ist dann in der diagrammatischen Störungsentwicklung, aufgrund der unendlichen partiellen Summen, bis zur zweiten Ordnung exakt. Somit lassen sich Anregungsenergien und Übergangsmomente bis zur zweiten Ordnung korrekt auffinden.

ADC(2) besitzt keine entsprechende Grundzustandsmethode. Häufig wird dennoch MP2 als solche bezeichnet, da bei der Parametrisierung die MP2-Amplituden in die ADC(2)-Matrix eingesetzt werden.

B.2.4 Die Configuration-Interaction Singles-Methode

In der Configuration-Interaction Singles-Methode (CIS-Methode) wird die Wellenfunktion $\Psi_{\text{CIS}} = \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a$ aus einer Linearkombination einfach angeregter HF-Determinanten $\Psi_i^a = 1/\sqrt{N} |\varphi_1 \dots \varphi_a \varphi_j \dots \varphi_N|$ konstruiert [159]. In den Determinanten wird jeweils ein besetztes Orbital φ_i durch ein virtuelles Orbital φ_a ersetzt. Zur Ermittlung der CI-Koeffizienten c_i^a wird die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{A}\mathbf{c} = \omega\mathbf{c} \quad (\text{B.10})$$

gelöst. Die Matrixelemente

$$A_{iajb} = \langle \Psi_i^a | H - E_{\text{HF}} | \Psi_j^b \rangle = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + \langle \varphi_i \varphi_b | \varphi_a \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_b | \varphi_j \varphi_a \rangle \quad (\text{B.11})$$

stammen aus der zeitabhängigen HF-Theorie. Als Eigenwerte für Gl. B.10 findet man die Anregungsenergien ω des betrachteten Systems. Diese werden in der Regel zu groß bestimmt, da CIS keine Coulombkorrelation berücksichtigt.

C Anhang zu Kapitel 4

C.1 Verhältnis von Kopplungsstärke und statischer Unordnung

In den Kapiteln 2.2.4 und 4.2 wurde erwähnt [86], dass aus dem Verhältnis $|\tilde{V}/\sigma_{\Delta_0}|$ von reduzierter Kopplung \tilde{V} und statischer Unordnung σ_{Δ_0} ein Kriterium abgeleitet werden kann, das Auskunft gibt, ob starke oder schwache Kopplung in einem Bichromophor vorliegt. Dazu wird der sogenannte Interferenzbeitrag \mathcal{C} benötigt, der Werte von 0 bis 1 annehmen kann. Ist $\mathcal{C} \approx 1$, so liegt ein delokalisierte Zustand vor, während $\mathcal{C} \approx 0$ einen lokalisierten Zustand kennzeichnet. Im Zwei-Zustands-Modell gilt

$$\mathcal{C}(\tilde{V}/\Delta_0) = 2C_0^{A^*B^0}C_0^{A^0B^*} = -2C_1^{A^*B^0}C_1^{A^0B^*} = \sin(\Theta) = 2 \left(\sqrt{4 + (\tilde{V}/\Delta_0)^{-2}} \right)^{-1}, \quad (\text{C.1})$$

wobei Δ_0 die Lageenergie aus Abb. 2.4 ist. Die Entwicklungskoeffizienten der Dimerwellenfunktion stammen aus Gl. 2.24 und ergeben sich anhand der Eigenvektoren aus Kapitel 2.2.4 zu $C_0^{A^*B^0} = \cos(\Theta/2)$, $C_0^{A^0B^*} = \sin(\Theta/2)$, $C_1^{A^*B^0} = -\sin(\Theta/2)$ und $C_1^{A^0B^*} = \cos(\Theta/2)$. Die Funktion \mathcal{C} ist in Abb. C.1(a) in Abhängigkeit des Verhältnisses \tilde{V}/Δ_0 zu sehen sowie in Abb. C.1(b) für die effektiven Kopplungen \tilde{V} aus Tab. 4.1 bei veränderlicher Lageenergie Δ_0 .

Um nun oben besagtes Kriterium abzuleiten, wird die Funktion $\mathcal{C}(\Delta_0)$ aus Abb. C.1(b) mit der Verteilungsfunktion $P(\Delta_0)$ aus Gl. 2.28 verglichen. Wir betrachten $P(\Delta_0)$ nur für $\Delta_0 > 0$ und setzen als Standardabweichung die experimentell ermittelte, statische Unordnung $\sigma_{\Delta_0} = 155 \text{ cm}^{-1}$ aus Kapitel 4.2 ein. Die halbe Halbwertsbreite (HWHM von *half width at half maximum*) dieser Gaußverteilung liegt bei $\sigma_{\Delta_0} \sqrt{2 \ln(2)}$ und die HWHM der Funktion $\mathcal{C}(\Delta_0)$ beträgt $|\tilde{V}| \sqrt{12}$. Das kritische Verhältnis $|\tilde{V}/\sigma_{\Delta_0}|_{krit}$ ist erreicht, wenn beide HWHM gleich werden und hat dann den Wert $\sqrt{\ln(2)}/6 \approx 0,34$. Liegt nun $|\tilde{V}/\sigma_{\Delta_0}|$ über 0,34, so liegt $\mathcal{C}(\Delta_0)$ nah bei 1, unabhängig von der absoluten Größe der Lageenergie Δ_0 .

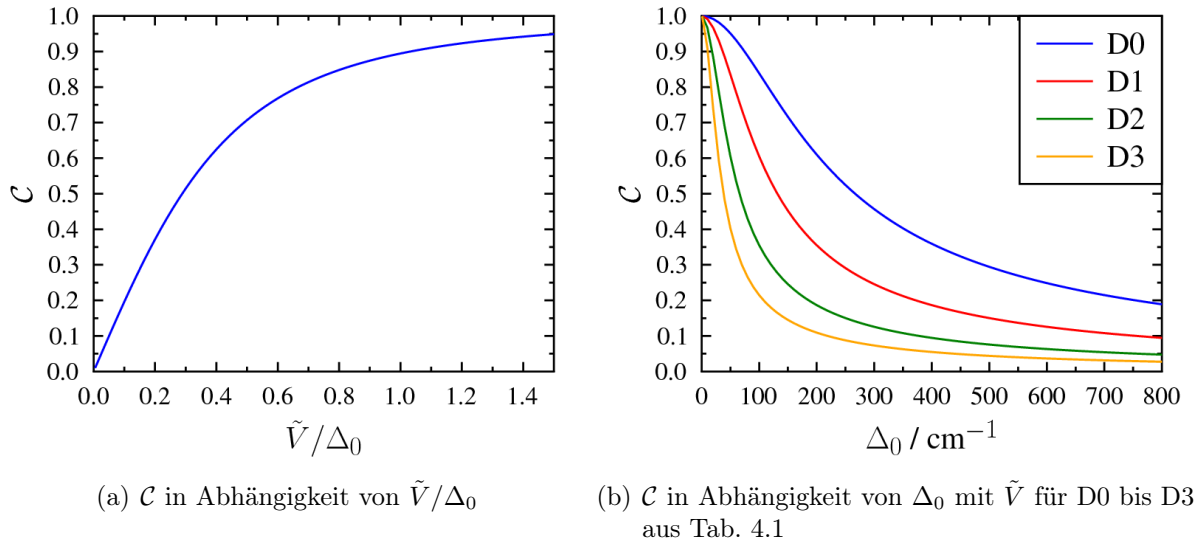


Abbildung C.1: Interferenzbeitrag \mathcal{C}

Dieser Fall wird als starke Kopplung interpretiert. Gilt hingegen $|\tilde{V}/\sigma_{\Delta_0}| < 0,34$, erreicht $\mathcal{C}(\Delta_0)$ Werte in der Nähe von 0. Dies entspricht definitionsgemäß schwacher Kopplung.

C.2 Tabellen

D _{2h}				C ₂	
Zustand	E / eV	Zustand	E / eV	Zustand	E / eV
1A _g	5,05	1A _u	6,06	1A	3,60
2A _g	5,92	2A _u	8,41	2A	5,24
3A _g	6,97	3A _u	8,60	3A	6,22
4A _g	7,35	4A _u	9,00	4A	6,27
5A _g	8,48	5A _u	9,56	5A	6,31
6A _g	8,63	6A _u	9,96	6A	6,72
1B _{1g}	6,05	1B _{1u}	3,31	1B	4,73
2B _{1g}	7,91	2B _{1u}	6,60	2B	4,88
3B _{1g}	9,30	3B _{1u}	6,79	3B	4,98
4B _{1g}	9,61	4B _{1u}	7,28	4B	5,90
5B _{1g}	9,76	5B _{1u}	7,69	5B	5,98
6B _{1g}	9,85	6B _{1u}	8,02	6B	5,98
1B _{2g}	4,51	1B _{2u}	5,76		
2B _{2g}	4,67	2B _{2u}	8,26		
3B _{2g}	5,72	3B _{2u}	8,98		
4B _{2g}	5,83	4B _{2u}	9,20		
5B _{2g}	7,28	5B _{2u}	9,57		
6B _{2g}	7,80	6B _{2u}	9,85		
1B _{3g}	5,76	1B _{3u}	4,78		
2B _{3g}	7,56	2B _{3u}	6,41		
3B _{3g}	8,59	3B _{3u}	6,97		
4B _{3g}	9,12	4B _{3u}	7,30		
5B _{3g}	9,42	5B _{3u}	7,52		
6B _{3g}	9,74	6B _{3u}	7,77		

Tabelle C.1: Vertikale Übergangsenergien aus dem S_0 -Zustand des PDI-Monomers mit CIS/SVP in D_{2h}- und C₂-Symmetrie berechnet. D_{2h} ist die höchstmögliche Symmetrie des Monomers, in den Bichromophoren aus Kapitel 4 besitzt PDI nur noch C₂-Symmetrie.

C.2 Tabellen

	D0	D1	D2	D3
Zustand	E /eV	E / eV	E /eV	E / eV
1A	3,67	3,67	3,61	3,60
2A	5,25	5,25	5,23	5,23
3A	6,06	6,06	6,19	6,19
1B ₁	3,52	3,52	3,57	3,58
2B ₁	5,22	5,22	5,22	5,22
3B ₁	6,06	6,06	5,85	5,47
1B ₂	4,73	4,73	4,73	4,73
2B ₂	4,88	4,88	4,88	4,88
3B ₂	4,98	4,98	4,98	4,98
1B ₃	4,73	4,73	4,73	4,73
2B ₃	4,88	4,88	4,88	4,88
3B ₃	4,97	4,97	4,97	4,98

Tabelle C.2: Vertikale Übergangsenergien aus dem S_0 -Zustand der Bichromophore D0, D1, D2 und D3 mit CIS/SVP in D_2 -Symmetrie berechnet

	D0	D1	D2	D3
Zustand	E /eV	E / eV	E /eV	E / eV
1A	3,52	3,56	3,57	3,58
2A	3,67	3,63	3,61	3,60
3A	5,22	5,22	5,22	5,22
1B	4,73	4,73	4,73	4,73
2B	4,73	4,73	4,73	4,73
3B	4,88	4,88	4,88	4,88

Tabelle C.3: Vertikale Übergangsenergien aus dem S_0 -Zustand der Bichromophore D0, D1, D2 und D3 mit CIS/SVP in C_2 -Symmetrie berechnet

C.3 Simulation des Absorptionsspektrums von D3

Unter Verwendung des in TURBOMOLE implementierten Programms *intact* wurden die niedrigsten Schwingungszustände des Absorptionsspektrums von D3 simuliert [96]. Die Berechnungen durch *intact* beruhen auf einer Kopplung der Übergangselektronendichten der beiden Chromophore im Dimer. Die Simulation soll Aufschluss darüber geben, weshalb für D1 bis D3 Spektren mit zwei ZPLs gemessen werden können. Untersucht wird zu diesem Zweck der Einfluss der Lageenergie Δ_0 der Bichromophore sowie der relativen Orientierung der PDI-Einheiten zueinander. Dazu wurden Simulationen für unterschiedliche Quotienten \tilde{V}/Δ_0 und verschiedene Winkel Θ durchgeführt (Vgl. Abb. C.2). Θ bezeichnet den aufgrund der Brücke auftretenden Winkel des Übergangsmoments relativ zur Hauptachse in einem Bichromophor.

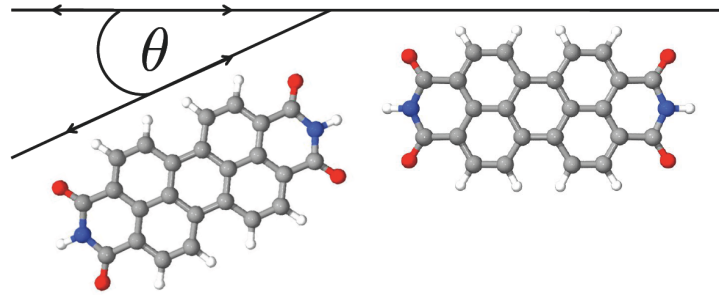


Abbildung C.2: Winkel Θ des Übergangsmoments in einem Bichromophor relativ zur Hauptverbindungsachse; Die Verbrückung im Dimer ist nicht dargestellt.

Liegen die Übergangsdipole in einem Bichromophor kollinear zueinander ($\Theta = 0^\circ$), so ist nur der Übergang in den energetisch niedrigsten vibronischen Zustand $|\Psi_0^{\text{Dimer}^*}\rangle$ erlaubt, der Übergang in den nächsthöheren Zustand $|\Psi_1^{\text{Dimer}^*}\rangle$ ist verboten. Die Übergangsstärken ergeben sich im Zwei-Zustands-Modell, entsprechend Gl. 2.25, zu

$$A_{00} = |\langle \Psi_0^{\text{Dimer}^*} | \hat{\mu} | \Psi_0^{\text{Dimer}^0} \rangle|^2 = |\mu_{0,*}|^2 F_{00} (1 + \cos(\Theta) C) \quad \text{und}$$

$$A_{10} = |\langle \Psi_1^{\text{Dimer}^*} | \hat{\mu} | \Psi_0^{\text{Dimer}^0} \rangle|^2 = |\mu_{0,*}|^2 F_{00} (1 - \cos(\Theta) C).$$

Für $\Theta = 0^\circ$ und $\Delta_0 = 0$ findet man $A_{00} = 2|\hat{\mu}_{0,*}|^2 F_{00} = 2A_{00}^{\text{PDI}}$ mit A_{00}^{PDI} , der Übergangsstärke im PDI-Monomer, und $A_{10} = 0$. Folglich wäre mit nur einer ZPL in den Dimerabsorptionsspektren zu rechnen.

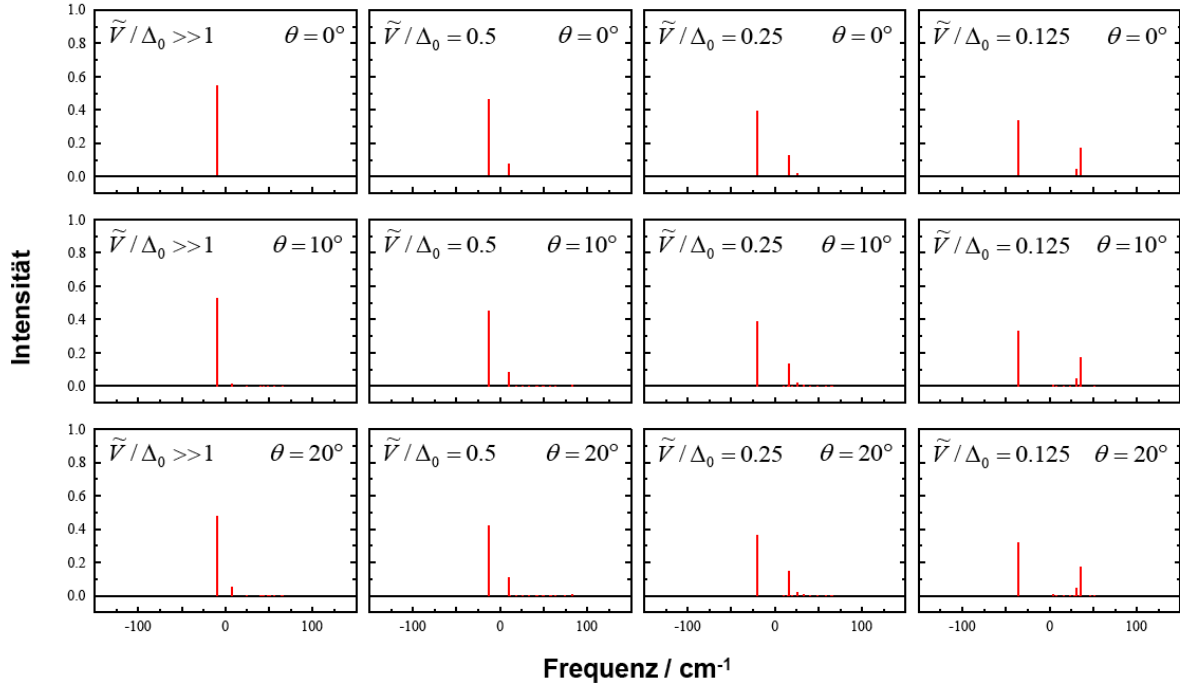


Abbildung C.3: Simulierte Absorptionsspektren von D3 mit $\langle V_{exp} \rangle = 34 \text{ cm}^{-1}$ (Vgl. Kapitel 4.2) unter Verwendung numerischer Moden und mehr als zwei Zuständen; Untersucht werden der Einfluss der Lageenergie Δ_0 und des brückenbedingten Winkels des Übergangsmoments Θ relativ zur Verbindungsachse der beiden Chromophore (Vgl. Abb. C.2) [117,118]

Die Absorptionsspektren sind in Abb. C.3 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass insbesondere das Verhältnis der effektiven elektronischen Kopplung \tilde{V} zur Lageenergie Δ_0 entscheidend für das Aussehen des Spektrums ist.

Liegt der Fall $\tilde{V} \gg \Delta_0$ vor, besitzt das Spektrum nur einen Übergang, wie dies im Fall starker Kopplung zu erwarten ist (Vgl. Kapitel 2.2.4). Wird Δ_0 größer, erscheint eine zweite Linie im Spektrum, die zu einer höheren Energie verschoben ist. Die beiden Linien entsprechen den elektronischen Übergängen von Donor und Akzeptor. Der energetische Abstand der Übergänge ergibt sich aus Gl. 2.26. Die zwei Übergänge treten insbesondere dann mit hoher Intensität auf, wenn Δ_0 den Wert von \tilde{V} deutlich übersteigt und schwache Kopplung vorliegt. Da mit steigender Brückenlänge \tilde{V} abnimmt, wird eine immer kleinere Energie Δ_0 erforderlich, um zwei ZPLs im Spektrum finden zu können. Bei der höherenergetischen Linie in den Spektren sind weitere Übergänge zu erkennen. Sie haben ihren Ursprung in Resonanzen mit Schwingungszuständen des Chromophors tieferer Energie.

Der Winkel Θ in Abb. C.2 variiert von 0° bis 20° , entsprechend experimentell gefundener Orientierungen der Chromophore in ähnlichen Dimersystemen [36, 40]. Der Einfluss der flexiblen Verbrückung auf das Absorptionsspektrum ist allerdings, wie auch frühere Untersuchungen zeigen [40], gering und in guter Näherung vernachlässigbar.

D Anhang zu Kapitel 5

System	V_b / meV	V_n / meV	$R_{b/n}$	d / nm
PDI-PDI	64,5	64,5	1,00	1,27
PDI-(Ph) ₁ -PDI	32,1	23,1	1,39	1,70
PDI-(Ph) ₂ -PDI	18,7	10,5	1,79	2,13
PDI-(Ph) ₃ -PDI	11,7	5,7	2,04	2,56
PDI-(Ph) ₃ -PDI (D_{2h})	15,1	5,5	2,76	2,60
PDI-(BCO) ₁ -PDI	30,7	22,7	1,35	1,71
PDI-(BCO) ₂ -PDI	16,3	10,4	1,56	2,14
PDI-(BCO) ₃ -PDI	9,3	5,6	1,65	2,54
PDI-(Et) ₁ -PDI	43,9	34,8	1,26	1,53
PDI-(Et) ₂ -PDI	33,0	19,5	1,69	1,78
PDI-(Et) ₃ -PDI	26,9	12,3	2,20	2,04
PDI-(Et) ₄ -PDI	22,8	8,2	2,77	2,30
PDI-(Et) ₅ -PDI	19,9	5,8	3,43	2,56
PDI-(Et) ₆ -PDI	17,8	4,3	4,19	2,81
PDI-(Et) ₇ -PDI	18,0	3,1	5,74	3,12
PDI-(Et) ₈ -PDI	16,6	2,4	6,85	3,39
PDI-(Ph) ₂ -Et-(Ph) ₂ -PDI	6,9	2,7	2,55	3,25
PDI-Ada-PDI (C_{2v})	32,2	28,5	1,13	1,56
PDI-Tria-PDI (C_{2v})	21,6	16,9	1,28	1,81
PDI-Dia-PDI (C_{2h})	21,7	14,3	1,52	1,90
PDI-Tetra-PDI (C_{2h})	16,9	10,4	1,63	2,14

Tabelle D.1: Elektronische Kopplung V der niedrigsten angeregten Zustände für isolierte Bichromophore mit BHLYP/SVPD berechnet; Die Geometrien wurden mit dem selben Funktional in Kombination mit einem SVP-Basissatz optimiert. $R_{b/n}$ bezeichnet das Verhältnis der Kopplung mit Brücke V_b und derjenigen ohne Brücke V_n sowie d den intermolekularen Abstand der Chromophorzentren.

System	V_b / meV	V_n / meV	$R_{b/n}$	d / nm
PDI-PDI	64,4	64,4	1,00	1,26
PDI-(Ph) ₁ -PDI	32,5	22,9	1,42	1,69
PDI-(Ph) ₂ -PDI	18,7	10,4	1,80	2,12
PDI-(Ph) ₃ -PDI	11,5	5,7	2,01	2,55
PDI-(BCO) ₁ -PDI	30,7	22,6	1,36	1,70
PDI-(BCO) ₃ -PDI	-	5,6	-	2,53
PDI-(Et) ₂ -PDI	32,7	19,6	1,67	1,78
PDI-(Et) ₃ -PDI	26,7	12,2	2,18	2,03
PDI-(Et) ₄ -PDI	-	8,2	-	2,29
PDI-(Et) ₅ -PDI	-	5,8	-	2,54
PDI-(Et) ₆ -PDI	-	4,3	-	2,80
PDI-(Ph) ₂ -Et-(Ph) ₂ -PDI	6,7	2,7	2,48	3,24

Tabelle D.2: Elektronische Kopplung V der niedrigsten angeregten Zustände für isolierte Bichromophore mit BHLYP/TZVPD berechnet; Die Geometrien wurden mit dem selben Funktional in Kombination mit einem TZVP-Basissatz optimiert. $R_{b/n}$ bezeichnet das Verhältnis der Kopplung mit Brücke V_b und derjenigen ohne Brücke V_n sowie d den intermolekularen Abstand der Chromophorzentren.

System	V_b / meV	V_n / meV	$R_{b/n}$	d / nm
PDI-PDI	77,8	77,8	1,00	1,27
PDI-(Ph) ₁ -PDI	36,9	27,4	1,35	1,70
PDI-(Ph) ₂ -PDI	20,9	12,5	1,67	2,13
PDI-(Ph) ₃ -PDI	12,6	6,9	1,82	2,56
PDI-(BCO) ₁ -PDI	33,1	26,9	1,23	1,71
PDI-(BCO) ₂ -PDI	16,8	12,5	1,34	2,14
PDI-(BCO) ₃ -PDI	9,4	6,8	1,38	2,54
PDI-(Et) ₁ -PDI	49,4	40,8	1,21	1,53
PDI-(Et) ₄ -PDI	22,4	9,9	2,26	2,30
PDI-(Et) ₆ -PDI	16,0	5,1	3,12	2,81
PDI-(Et) ₈ -PDI	10,8	2,9	3,71	3,39

Tabelle D.3: Elektronische Kopplung V der niedrigsten angeregten Zustände für isolierte Bichromophore mit CIS/SVPD berechnet; Die Geometrien wurden mit dem BHLYP-Funktional in Kombination mit einem SVP-Basissatz optimiert. $R_{b/n}$ bezeichnet das Verhältnis der Kopplung mit Brücke V_b und derjenigen ohne Brücke V_n sowie d den intermolekularen Abstand der Chromophorzentren.

System	V_b / meV	V_n / meV	$R_{b/n}$	d / nm
PDI-PDI	50,9	50,9	1,00	1,27
PDI-(Ph) ₁ -PDI	25,3	18,2	1,39	1,70
PDI-(Ph) ₂ -PDI	14,2	8,3	1,72	2,13
PDI-(Ph) ₃ -PDI	8,4	4,6	1,85	2,56
PDI-(BCO) ₁ -PDI	23,8	17,9	1,33	1,71
PDI-(BCO) ₂ -PDI	12,4	8,2	1,50	2,14
PDI-(BCO) ₃ -PDI	-	4,5	-	2,54
PDI-(Et) ₁ -PDI	33,0	27,3	1,21	1,53
PDI-(Et) ₃ -PDI	18,0	9,7	1,85	2,04
PDI-(Et) ₄ -PDI	14,3	6,5	2,19	2,30
PDI-(Et) ₆ -PDI	9,6	3,4	2,83	2,81
PDI-(Et) ₈ -PDI	6,7	1,9	3,48	3,39

Tabelle D.4: Elektronische Kopplung V der niedrigsten angeregten Zustände für isolierte Bichromophore mit ADC(2)/SVPD berechnet; Die Geometrien wurden mit dem BHLYP-Funktional in Kombination mit einem SVP-Basissatz optimiert. $R_{b/n}$ bezeichnet das Verhältnis der Kopplung mit Brücke V_b und derjenigen ohne Brücke V_n sowie d den intermolekularen Abstand der Chromophorzentren.

System	V_b / meV	V_n / meV	$R_{b/n}$	d / nm
PDI-(Et) ₁ -PDI (ungebunden)	12,7	10,8	1,18	2,12
PDI-(Et) ₂ -PDI (ungebunden)	9,5	7,2	1,32	2,39
PDI-(Et) ₄ -PDI (ungebunden)	6,4	3,8	1,67	2,90

Tabelle D.5: Elektronische Kopplung V der niedrigsten angeregten Zustände isolierter Bichromophore mit ungebundener (Et) _{n} -Brücke mit BHLYP/SVPD berechnet; Die Geometrien wurden mit dem selben Funktional in Kombination mit einem SVP-Basissatz optimiert. $R_{b/n}$ bezeichnet das Verhältnis der Kopplung mit Brücke V_b und derjenigen ohne Brücke V_n sowie d den intermolekularen Abstand der Chromophorzentren.

System	V_b / meV	V_n / meV	$R_{b/n}$	d / nm
PDI-(Et) ₁ -PDI (ungebunden)	9,9	8,5	1,16	2,12
PDI-(Et) ₂ -PDI (ungebunden)	7,3	5,7	1,27	2,39
PDI-(Et) ₄ -PDI (ungebunden)	4,6	-	-	2,90

Tabelle D.6: Elektronische Kopplung V der niedrigsten angeregten Zustände isolierter Bichromophore mit ungebundener (Et) _{n} -Brücke mit ADC(2)/SVPD berechnet; Die Geometrien wurden mit dem BHLYP-Funktional in Kombination mit einem SVP-Basissatz optimiert. $R_{b/n}$ bezeichnet das Verhältnis der Kopplung mit Brücke V_b und derjenigen ohne Brücke V_n sowie d den intermolekularen Abstand der Chromophorzentren.

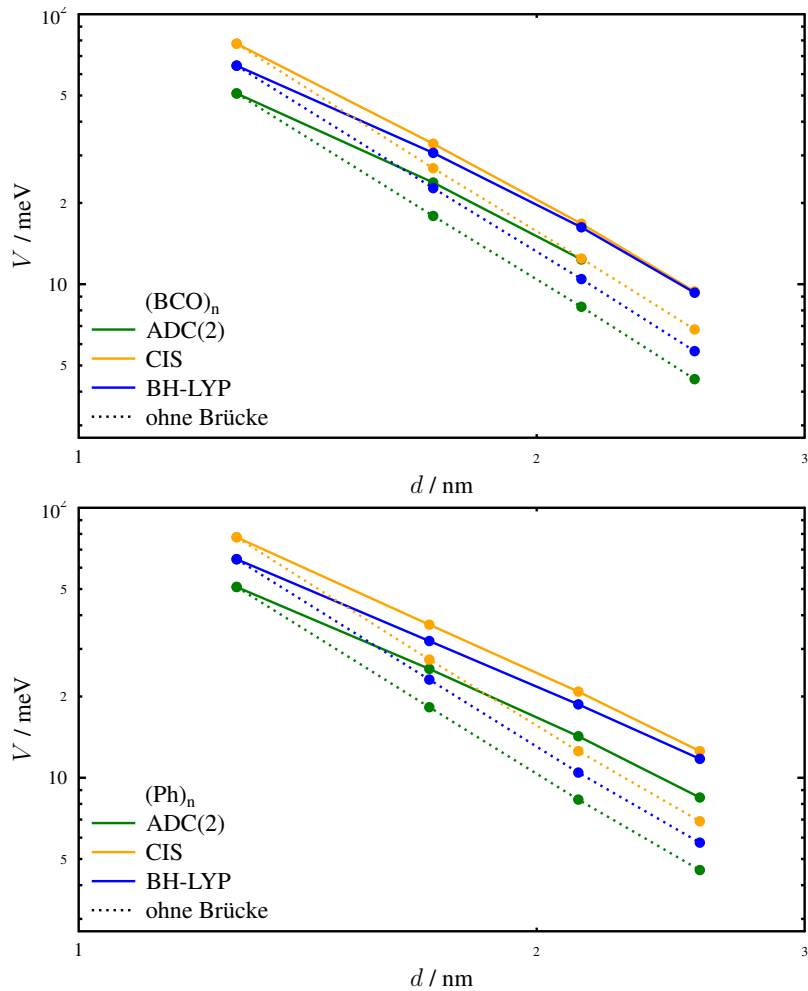


Abbildung D.1: Elektronische Kopplung V für isolierte Bichromophore mit (BCO) _{n} (oben) und (Ph) _{n} (unten); Die Methoden im Vergleich sind ADC(2), CIS und das BHLYP-Funktional unter Verwendung eines SVPD-Basissatzes

Molekül	Punktgruppe	Zust. S ₁	Zust. S ₂	mit Brücke		ohne Brücke	
				E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV	E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV
PDI-PDI	D ₂	1B ₁	1A	-	-	2,765	2,894
PDI-(Ph) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,798	2,862	2,748	2,795
PDI-(Ph) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,809	2,847	2,762	2,783
PDI-(Ph) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,745	2,768	2,767	2,778
PDI-(Ph) ₃ -PDI	D _{2h}	1B _{1u}	1A _g	2,724	2,755	2,759	2,769
PDI-(BCO) ₁ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,718	2,779	2,742	2,788
PDI-(BCO) ₂ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,732	2,764	2,756	2,776
PDI-(BCO) ₃ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,752	2,771	2,774	2,785
PDI-(Et) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,715	2,803	2,735	2,805
PDI-(Et) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,722	2,788	2,752	2,791
PDI-(Et) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,725	2,779	2,760	2,784
PDI-(Et) ₄ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,726	2,772	2,763	2,780
PDI-(Et) ₅ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,727	2,767	2,766	2,777
PDI-(Et) ₆ -PDI	D ₂	1B ₁	2A	2,727	2,763	2,767	2,776
PDI-(Et) ₇ -PDI	D ₂	1B ₁	2A	2,723	2,759	2,698	2,704
PDI-(Et) ₈ -PDI	D ₂	2B ₁	3A	2,723	2,757	2,699	2,703
PDI-(Ph) ₂ -Et-(Ph) ₂ -PDI	C ₂	1A	2A	2,748	2,762	2,770	2,775
PDI-(Et) ₁ -PDI (ungebunden)	D ₂	1B ₁	1A	2,756	2,782	2,761	2,782
PDI-(Et) ₂ -PDI (ungebunden)	D ₂	1B ₁	1A	2,759	2,778	2,764	2,779
PDI-(Et) ₄ -PDI (ungebunden)	D ₂	1B ₁	1A	2,761	2,774	2,768	2,775
PDI-Ada-PDI	C _{2v}	1B ₂	1A ₁	2,734	2,798	2,754	2,811
PDI-Dia-PDI	C _{2h}	1B _u	1A _g	2,745	2,788	2,771	2,800
PDI-Tria-PDI	C _{2v}	1B ₂	1A ₁	2,744	2,787	2,768	2,801
PDI-Tetra-PDI	C _{2h}	1B _u	1A _g	2,729	2,763	2,755	2,776

Tabelle D.7: Vertikale Anregungsenergien für isolierte Bichromophore mit BHLYP/SVPD bestimmt zur Berechnung von Tab. D.1 und D.5

Molekül	Punktgruppe	Zust. S ₁	Zust. S ₂	mit Brücke		ohne Brücke	
				E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV	E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV
PDI-PDI	D ₂	1B ₁	1A	-	-	2,737	2,865
PDI-(Ph) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,768	2,833	2,751	2,797
PDI-(Ph) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,781	2,818	2,765	2,786
PDI-(Ph) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,748	2,771	2,769	2,781
PDI-(Ph) ₃ -PDI	D _{2h}	1B _{1u}	1A _g	-	-	2,761	2,772
PDI-(BCO) ₁ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,718	2,779	2,746	2,791
PDI-(BCO) ₃ -PDI	C _s	1A''	1A'	-	-	2,779	2,790
PDI-(Et) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,726	2,792	2,755	2,794
PDI-(Et) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,729	2,783	2,763	2,787
PDI-(Et) ₄ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	-	-	2,767	2,783
PDI-(Et) ₅ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	-	-	2,769	2,781
PDI-(Et) ₆ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	-	-	2,770	2,779
PDI-(Ph) ₂ -Et-(Ph) ₂ -PDI	C ₂	1A	2A	2,752	2,766	2,772	2,778

Tabelle D.8: Vertikale Anregungsenergien für isolierte Bichromophore mit BHLYP/TZVPD bestimmt zur Berechnung von Tab. D.2

Molekül	Punktgruppe	Zust. S ₁	Zust. S ₂	mit Brücke		ohne Brücke	
				E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV	E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV
PDI-PDI	D ₂	1B ₁	1A	-	-	3,350	3,505
PDI-(Ph) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,388	3,462	3,338	3,393
PDI-(Ph) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,401	3,443	3,354	3,379
PDI-(Ph) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,337	3,363	3,359	3,373
PDI-(BCO) ₁ -PDI	C _s	1A''	1A'	3,310	3,376	3,331	3,385
PDI-(BCO) ₂ -PDI	C _s	1A''	1A'	3,326	3,360	3,346	3,371
PDI-(BCO) ₃ -PDI	C _s	1A''	1A'	3,348	3,366	3,366	3,379
PDI-(Et) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,305	3,404	3,324	3,405
PDI-(Et) ₄ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,323	3,368	3,355	3,375
PDI-(Et) ₆ -PDI	D ₂	1B ₁	2A	3,326	3,358	3,359	3,370
PDI-(Et) ₈ -PDI	D ₂	2B ₁	3A	3,330	3,352	3,287	3,293

Tabelle D.9: Vertikale Anregungsenergien für isolierte Bichromophore mit CIS/SVPD bestimmt zur Berechnung von Tab. D.3

Molekül	Punktgruppe	Zust. S ₁	Zust. S ₂	mit Brücke		ohne Brücke	
				E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV	E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV
PDI-PDI	D ₂	1B ₁	1A	-	-	2,784	2,886
PDI-(Ph) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,813	2,864	2,708	2,744
PDI-(Ph) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,822	2,851	2,719	2,735
PDI-(Ph) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,697	2,714	2,722	2,731
PDI-(BCO) ₁ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,670	2,718	2,703	2,739
PDI-(BCO) ₂ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,680	2,705	2,713	2,730
PDI-(BCO) ₃ -PDI	C _s	1A''	1A'	-	-	2,732	2,741
PDI-(Et) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,680	2,746	2,697	2,752
PDI-(Et) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,687	2,723	2,715	2,734
PDI-(Et) ₄ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,689	2,717	2,719	2,732
PDI-(Et) ₆ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,690	2,709	2,721	2,728
PDI-(Et) ₈ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,691	2,704	2,655	2,659
PDI-(Et) ₁ -PDI (ungebunden)	D ₂	1B ₁	1A	2,712	2,731	2,716	2,733
PDI-(Et) ₂ -PDI (ungebunden)	D ₂	1B ₁	1A	2,713	2,728	2,719	2,730
PDI-(Et) ₄ -PDI (ungebunden)	D ₂	1B ₁	1A	2,715	2,724	-	-

Tabelle D.10: Vertikale Anregungsenergien für isolierte Bichromophore mit ADC(2)/SVPD bestimmt zur Berechnung von Tab. D.4 und D.6

System	V_b / meV	V_n / meV	$R_{b/n}$	d / nm
PDI-PDI	49,3	49,3	1,00	1,27
PDI-(Ph) ₁ -PDI	21,9	16,5	1,32	1,70
PDI-(Ph) ₂ -PDI	11,8	-	-	2,13
PDI-(Ph) ₃ -PDI	7,1	-	-	2,56
PDI-(BCO) ₁ -PDI	20,9	16,2	1,29	1,71
PDI-(BCO) ₂ -PDI	10,4	7,5	1,38	2,14
PDI-(BCO) ₃ -PDI	5,7	-	-	2,54
PDI-(Et) ₁ -PDI	31,8	24,9	1,27	1,53
PDI-(Et) ₂ -PDI	22,7	14,0	1,62	1,78
PDI-(Et) ₃ -PDI	17,7	-	-	2,04
PDI-(Et) ₄ -PDI	14,4	-	-	2,30
PDI-(Et) ₆ -PDI	10,4	-	-	2,81
PDI-(Et) ₇ -PDI	9,1	-	-	3,12
PDI-Ada-PDI	-	20,2	-	1,56
PDI-Dia-PDI	14,2	10,2	1,39	1,90
PDI-Tria-PDI	14,4	12,1	1,19	1,81

Tabelle D.11: Elektronische Kopplung V der niedrigsten angeregten Zustände verschiedener Bichromophore mit BHLYP/SVPD berechnet wie in Tab. D.1, hier unter Verwendung von COSMO zur Simulation einer PMMA-Matrix ($\epsilon = 2,2$, $n = 1,5$)

System	V_b / meV	V_n / meV	$R_{b/n}$	d / nm
PDI-PDI	54,0	54,0	1,00	1,27
PDI-(Ph) ₁ -PDI	23,0	17,8	1,29	1,70
PDI-(Ph) ₂ -PDI	12,1	8,2	1,48	2,13
PDI-(Ph) ₃ -PDI	7,0	16,3	0,43	2,56
PDI-(Et) ₁ -PDI	32,5	26,6	1,22	1,53
PDI-(Et) ₃ -PDI	16,5	-	-	2,04
PDI-(Et) ₄ -PDI	12,8	6,4	1,98	2,30
PDI-(Et) ₆ -PDI	8,2	3,3	2,46	2,81
PDI-(Et) ₈ -PDI	4,8	1,9	2,54	3,39

Tabelle D.12: Elektronische Kopplung V der niedrigsten angeregten Zustände verschiedener Bichromophore mit CIS/SVPD berechnet wie in Tab. D.3, hier unter Verwendung von COSMO zur Simulation einer PMMA-Matrix ($\epsilon = 2,2$, $n = 1,5$)

Molekül	Punktgruppe	Zust. S ₁	Zust. S ₂	mit Brücke		ohne Brücke	
				E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV	E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV
PDI-PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,664	2,763	-	-
PDI-(Ph) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,692	2,736	2,638	2,671
PDI-(Ph) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,701	2,725	-	-
PDI-(Ph) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,709	2,723	-	-
PDI-(BCO) ₁ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,616	2,658	2,631	2,664
PDI-(BCO) ₂ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,626	2,647	2,640	2,655
PDI-(BCO) ₃ -PDI	C _s	1A''	1A'	2,645	2,657	-	-
PDI-(Et) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,614	2,678	2,630	2,680
PDI-(Et) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,620	2,665	2,641	2,669
PDI-(Et) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,622	2,657	-	-
PDI-(Et) ₄ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,623	2,652	-	-
PDI-(Et) ₆ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	2,624	2,645	-	-
PDI-(Et) ₇ -PDI	D ₂	1B ₁	2A	2,624	2,643	-	-
PDI-Ada-PDI	C _{2v}	1B ₂	1A ₁	-	-	2,648	2,688
PDI-Dia-PDI	C _{2h}	1B _u	1A _g	2,643	2,671	2,659	2,679
PDI-Tria-PDI	C _{2v}	1B ₂	1A ₁	2,642	2,671	2,657	2,681

Tabelle D.13: Vertikale Anregungsenergien mit BHLYP/SVPD unter Verwendung von COSMO bestimmt zur Berechnung von Tab. D.11

Molekül	Punktgruppe	Zust. S ₁	Zust. S ₂	mit Brücke		ohne Brücke	
				E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV	E(S ₁) / eV	E(S ₂) / eV
PDI-PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,230	3,338	-	-
PDI-(Ph) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,258	3,304	3,208	3,243
PDI-(Ph) ₂ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,267	3,292	3,217	3,234
PDI-(Ph) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,210	3,224	3,197	3,230
PDI-(Et) ₁ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,187	3,252	3,199	3,252
PDI-(Et) ₃ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,197	3,230	-	3,234
PDI-(Et) ₄ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,198	3,224	3,217	3,229
PDI-(Et) ₆ -PDI	D ₂	1B ₁	1A	3,202	3,218	3,220	3,227
PDI-(Et) ₈ -PDI	D ₂	2B ₁	2A	3,205	3,215	3,148	3,152

Tabelle D.14: Vertikale Anregungsenergien mit CIS/SVPD unter Verwendung von COSMO bestimmt zur Berechnung von Tab. D.12

Literaturverzeichnis

- [1] van Grondelle, R. *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**, *811*, 147.
- [2] Ong, P.-L.; Levitsky, I. A. *Energies*, **2010**, *3*, 313.
- [3] Rieger, R.; Müllen, K. *J. Phys. Org. Chem.*, **2010**, *23*, 315.
- [4] Kalinowski, J.; Di Marco, P. D.; Fattori, V.; Guiletti, L.; Cocchi, M. *J. Appl. Phys.*, **1998**, *83*, 4242.
- [5] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science*, **2001**, *293*, 1119.
- [6] Grimsdale, A.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5592.
- [7] Schmaltz, B.; Weil, T.; Müllen, K. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1067.
- [8] Li, C.; Liu, M. Y.; Pschirer, N. G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6817.
- [9] Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 268.
- [10] Avlasevich, Y.; Li, C.; Müllen, K. *J. Mat. Chem.*, **2010**, *20*, 3814.
- [11] van Oijen, A.; Ketelaars, M.; Köhler, J.; Aartsma, T.; Schmidt, J. *Science*, **1999**, *285*, 400.
- [12] Hofmann, C.; Ketelaars, M.; Matsushita, M.; Michel, H.; Aartsma, T. J.; Köhler, J. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *90*, 13004.
- [13] Sando, G. M.; Spears, K. G.; Hupp, J. T.; Ruhoff, P. T. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 5317.

- [14] May, V.; Kühn, O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley, Weinheim, 2004.
- [15] Jankowiak, H.-C.; Stuber, J.; Berger, R. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 234101.
- [16] Bloino, J.; Biczysko, M.; Crescenzi, O.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 244105.
- [17] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2999.
- [18] Diehl, F. P.; Roos, C.; Jankowiak, H.-C.; Berger, R.; Köhn, A.; Diezemann, G.; Basché, T. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 1638.
- [19] Fleming, G. R.; Cho, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1996**, *47*, 109.
- [20] Leggett, A. J.; Chakravarty, S.; Dorsey, A. T.; Fisher, M. P. A.; Garg, A.; Zwerger, W. *Rev. Mod. Phys.*, **1987**, *59*, 1.
- [21] Weiss, U. *Quantum Dissipative Systems*. World Scientific, Singapur, 1993.
- [22] Mukamel, S. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, Berlin, 1995.
- [23] Jang, S.; Cao, J.; Silbey, R. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 8313.
- [24] Friedrich, J.; Haarer, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 113.
- [25] Kanematsu, Y.; Ahn, J. S.; Kushida, T. *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 9066.
- [26] Kanematsu, Y.; Enomoto, M.; Nishikawa, Y.; Kushida, T.; Ahn, J. S. *J. Luminescence*, **1995**, *64*, 109.
- [27] Renge, I. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 5835.
- [28] Knox, R.; van Amerongen, H. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 5289.
- [29] Verdal, N.; Kelley, A. M. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 7985.
- [30] Ye, J.; Zhao, Y.; Ng, N.; Cao, J. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 5897.
- [31] Toutounji, M. M.; Small, G. J. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 3828.
- [32] Toutounji, M. M. *Int. J. Quantum Chem.*, **2009**, *109*, 3399.

- [33] Diezemann, G. *persönliche Mitteilung*.
- [34] Fick, E.; Sauermann, G. *The Quantum Statistics of Dynamic Processes*. Springer series in solid-state physics, Vol. 88, Berlin, 1990.
- [35] Hettich, C.; Schmitt, C.; Zitzmann, J.; Kuhn, S.; Gerhardt, I.; Sandoghdar, V. *Science*, **2002**, *298*, 385.
- [36] Hübner, C.; Ksenofontov, V.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 10867.
- [37] Hinze, G.; Haase, M.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 6725.
- [38] Fückel, B.; Hinze, G.; Diezemann, G.; Nolde, F.; Müllen, K.; Gauss, J.; Basché, T. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 144903.
- [39] Métivier, R.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *98*, 047802.
- [40] Fückel, B.; Köhn, A.; Harding, M.; Diezemann, G.; Hinze, G.; Basché, T.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 074505.
- [41] Curutchet, C.; Feist, F. A.; van Averbek, B.; Mennucci, B.; Jacob, J.; Müllen, K.; Basché, T.; Beljonne, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 7378.
- [42] Diehl, F. P. *persönliche Mitteilung*.
- [43] Fulton, R. L.; Gouterman, M. *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*, 1059.
- [44] Fulton, R. L.; Gouterman, M. *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 2280.
- [45] Engel, G. S.; Calhoun, T. R.; Read, E. L.; Ahn, T.-K.; Mančal, T.; Cheng, Y.-C.; Blankenship, R. E.; Fleming, G. R. *Nature*, **2007**, *446*, 782.
- [46] Collini, E.; Scholes, G. D. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 4223.
- [47] Scholes, G. D.; Fleming, G. R.; Olaya-Castro, A.; van Grondelle, R. *Nature Chem.*, **2012**, *3*, 763.
- [48] Hildner, R.; Brings, D.; Nieder, J. B.; Cogdell, R. J.; van Hulst, N. F. *Science*, **2013**, *340*, 1448.

- [49] Curutchet, C.; Mennucci, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16733.
- [50] McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*, 508.
- [51] Scholes, G. D.; Ghiggino, K. P.; Oliver, A. M.; Padden-Row, M. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4345.
- [52] Clayton, A. H. A.; Scholes, G. D.; Ghiggino, K. P.; Padden-Row, M. N. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 10912.
- [53] Kilså, K.; Kajanus, J.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7329.
- [54] Becker, K.; Lupton, J. M.; Feldmann, J.; Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 680.
- [55] Curutchet, C.; Mennucci, B.; Scholes, G. D.; Beljonne, D. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 3759.
- [56] Hsu, C.; Fleming, G. R.; Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 3065.
- [57] Russo, V.; Curutchet, C.; Mennucci, B. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 853.
- [58] Chen, H.-C.; You, Z.-Q.; Hsu, C.-P. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 084708.
- [59] Curutchet, C.; Muñoz-Losa, A.; Monti, S.; Kongsted, J.; Scholes, G. D.; Mennucci, B. *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, *5*, 1838.
- [60] Neugebauer, J.; Curutchet, C.; Muñoz-Losa, A.; Mennucci, B. *J. Chem. Theory Comput.*, **2010**, *6*, 1843.
- [61] Förster, T. *Naturwissenschaften*, **1946**, *33*, 166.
- [62] Förster, T. *Ann. Physik*, **1948**, *2*, 55.
- [63] Ha, T.; Enderle, T.; Ogletree, G. F.; Chemla, D. S.; Selvin, P. R.; Weiss, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1996**, *93*, 6264.
- [64] Weiss, S. *Nat. Struct. Biol.*, **2000**, *7*, 724.
- [65] Huser, T.; Yan, M. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2001**, *144*, 43.

- [66] Jares-Erijman, E.; Jovin, T. M. *Nat. Biotechnol.*, **2003**, *21*, 1387.
- [67] Grey, J. K.; Kim, D. Y.; Lee, Y. J.; Gutierrez, J. J.; Luong, N.; Ferraris, J. P.; Barbara, P. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6207.
- [68] Beljonne, D.; Cornil, J.; Muccioli, L.; Zannoni, C.; Brédas, J.-L.; Castet, F. *Chem. Mater.*, **2010**, *23*, 591.
- [69] Kodis, G.; Terazono, Y.; Liddell, P. A.; Andreasson, J.; Garg, V.; Hambourger, M.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1818.
- [70] Chen, C. Y.; Wu, S. J.; Wu, C. G.; Chen, J. G.; Ho, K. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5822.
- [71] Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971.
- [72] Swager, T. M. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 201.
- [73] Förster, T. *Modern Quantum Chemistry: Action of Light and Organic Crystals*. Academic, New York, 1965.
- [74] Scholes, G. D.; Ghiggino, K. P. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 1251.
- [75] Harcourt, R. D.; Scholes, G. D.; Ghiggino, K. P. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 10521.
- [76] Scholes, G. D.; Harcourt, R. D.; Ghiggino, K. P. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 9574.
- [77] Scholes, G. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, *54*, 57.
- [78] Wong, K. F.; Bagchi, B.; Rossky, P. J. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 5752.
- [79] Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836.
- [80] Hwang, I.; Scholes, G. D. *Chem. Mat.*, **2011**, *23*, 610.
- [81] Klafter, J.; Jortner, J. *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *60*, 5.
- [82] Reimers, J. R.; Hush, N. S. *Chem. Phys.*, **1990**, *146*, 89.
- [83] Scholes, G. D.; Harcourt, R. D. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 5054.
- [84] Speiser, S. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 1953.

- [85] Iozzi, M. F.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 7029.
- [86] Diehl, F. P.; Roos, C.; Duymaz, A.; Lunkenheimer, B.; Köhn, A.; Basché, T. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 262.
- [87] Simpson, W. T.; Peterson, D. L. *J. Chem. Phys.*, **1957**, *26*, 588.
- [88] McClure, D. S. *Can. J. Chem.*, **1958**, *36*, 59.
- [89] Witkowski, A.; Moffitt, W. *J. Chem. Phys.*, **1960**, *33*, 872.
- [90] Huang, K.; Rhys, S. *Proc. Soc. (London)*, **1950**, *204A*, 406.
- [91] Pekar, S. *Usp. Fiz. Nauk*, **1953**, *50*, 193.
- [92] Lax, M. *J. Chem. Phys.*, **1952**, *20*, 1752.
- [93] Dubo, R.; Toyozawa, Y. *Prog. Theoret. Phys.*, **1955**, *13*, 160.
- [94] Markham, J. J. *Rev. Mod. Phys.*, **1959**, *31*, 956.
- [95] Duschinsky, F. *Acta Physiochim. URSS*, **1937**, *7*, 551.
- [96] Köhn, A. *persönliche Mitteilung*.
- [97] Kasha, M. *Radiation Research*, **1963**, *20*, 50.
- [98] Spano, F. C.; Mukamel, S. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 683.
- [99] Bosma, W. B.; Yan, Y. J.; Mukamel, S. *Phys. Rev. A*, **1990**, *42*, 6920.
- [100] Tanimura, Y.; Mukamel, S. *Phys. Rev. E*, **1993**, *47*, 118.
- [101] Albers, J.; Deutch, J. *J. Chem. Phys. B*, **1971**, *55*, 2613.
- [102] Yoon, B.; Deutch, J.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 4687.
- [103] Renger, T.; Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 9997.
- [104] Yan, Y.; Xu, R. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2005**, *56*, 187.
- [105] Berkelbach, T. C.; Hybertsen, M. S.; Reichman, D. R. *J. Chem. Phys.*, **2013**, *138*, 114102.

- [106] Würger, A. *From Coherent Tunneling to Relaxation*. Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 135, Berlin, 1997.
- [107] McCutcheon, D. P. S.; Nazir, A. *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135*, 114501.
- [108] Kikas, J.; Suisalu, A.; Zazubovich, V.; Vois, P. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 4434.
- [109] Lippitz, M.; Hübner, C. G.; Christ, T.; Eichner, H.; Bordat, P.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Basché, T. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *92*, 103001.
- [110] Kistler, K. A.; Pochas, C. M.; Yamagata, H.; Matsika, S.; Spano, F. C. *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 77.
- [111] Hayes, D.; Griffin, G. B.; Engel, G. S. *Science*, **2013**, *340*, 1431.
- [112] Langhals, H.; Jona, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 952.
- [113] Liu, R.; Holman, M.; Zang, L.; Adams, D. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 6522.
- [114] Holman, M. W.; Yan, P.; Ching, K.-C.; Liu, R.; Ishak, F. I.; Adams, D. M. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *413*, 501.
- [115] Würthner, F. *Chem. Comm.*, **2004**, p 1564.
- [116] Hinze, G.; Métivier, R.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 124516.
- [117] Diehl, F. P. *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Rylene-Farbstoffen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen und zur thermischen Besetzung molekularer Schwingungszustände*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
- [118] Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von F. P. Diehl.
- [119] Spano, F. C.; Yamagata, H. *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 5135.
- [120] TURBOMOLE V6.3 2011, entwickelt an der Universität Karlsruhe und am Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; verfügbar unter <http://www.turbomole.com>.
- [121] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2571.

- [122] Schirmer, J.; Trofimov, A. B. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 11449.
- [123] Hättig, C. *Adv. Quantum Chem.*, **2005**, *50*, 37.
- [124] Weigend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *294*, 143.
- [125] Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1993**, *2*, 799.
- [126] Lunkenheimer, B.; Köhn, A. *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, *9*, 977.
- [127] Lunkenheimer, B. *persönliche Mitteilung*.
- [128] Liao, J.-Q.; Huang, J.-F.; Kuang, L.-M.; Sun, C. P. *Phys. Rev. A*, **2010**, *82*, 52109.
- [129] Lee, H.; Cheng, Y. C.; Fleming, G. R. *Science*, **2010**, *316*, 1462.
- [130] Scholes, G. D. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2.
- [131] Hsu, C.-P.; You, Z.-Q.; Chen, H.-C. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 1204.
- [132] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.*, **1981**, *55*, 117.
- [133] Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 3032.
- [134] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- [135] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- [136] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- [137] Dreuw, A.; Weisman, J. L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 2943.
- [138] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829.
- [139] Rappoport, D.; Furche, F. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 134105.
- [140] Kummer, S.; Kulzer, F.; Kettner, R.; Basché, T.; Tietz, C.; Glowatz, C.; Kryschi, C. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 7673.
- [141] Mais, S.; Tittel, J.; Basché, T.; Bräuchle, C.; Göhde, W.; Fuchs, H.; Müller, G.; Müllen, K. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 8435.

- [142] Hofkens, J.; Latterini, L.; de Belder, G.; Gensch, T.; Maus, M.; Vosch, T.; Karni, Y.; Schweitzer, G.; de Schryver, F. C.; Hermann, A.; Müllen, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *304*, 1.
- [143] de Belder, G.; Schweitzer, G.; Jordens, S.; Lor, M.; Mitra, S.; Hofkens, J.; de Feyter, S.; van der Auweraer, M.; Herrmann, A.; Weil, T.; Müllen, K.; de Schryver, F. C. *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, *2*, 49.
- [144] Hofkens, J.; Vosch, T.; Maus, M.; Köhn, F.; Cotlet, M.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; de Schryver, F. C. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *333*, 255.
- [145] Maus, M.; Mitra, S.; Lor, M.; Hofkens, J.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; de Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 3961.
- [146] Vosch, T.; Cotlet, M.; Hofkens, J.; van der Biest, K.; Lor, M.; Weston, K.; Tinnefeld, P.; Sauer, M.; Latterini, L.; Müllen, K.; de Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 6920.
- [147] Margineanu, A.; Hofkens, J.; Cotlet, M.; Habuchi, S.; Stefan, A.; Qu, J.; Kohl, C.; Müllen, K.; Vercammen, J.; Engelborghs, Y.; Gensch, T.; de Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12242.
- [148] Izquierdo, M. A.; Bell, T. D. M.; Habuchi, S.; Fron, E.; Pilot, R.; Vosch, T.; de Feyter, S.; Verhoeven, J.; Jacob, J.; Müllen, K.; Hofkens, J.; de Schryver, F. C. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *401*, 503.
- [149] Fron, E.; Bell, T. D. M.; van Vooren, A.; Schweitzer, G.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Toele, P.; Jacob, J.; Müllen, K.; Hofkens, J.; van der Auweraer, M.; de Schryver, F. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 610.
- [150] Fückel, B.; Hinze, G.; Wu, J.; Müllen, K.; Basché, T. *Chem. Phys. Chem.*, **2012**, *13*, 938.
- [151] Schwertfeger, H.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1022.
- [152] Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 12697.
- [153] Fink, R.; Pfister, J.; Schneider, A.; Zhao, H.; Engels, B. *Chem. Phys.*, **2008**, *343*, 353.

- [154] Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, New York, 2004.
- [155] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Mineola, New York, 1996.
- [156] Christiansen, O.; Jørgensen, P.; Hättig, C. *Int. J. Quant. Chem.*, **1998**, *68*, 1.
- [157] Schirmer, J. *Phys. Rev. A*, **1981**, *26*, 2395.
- [158] Trofimov, A.; Schirmer, J. *J. Phys. B*, **1995**, *28*, 2299.
- [159] Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 135.

Veröffentlichungen

- Diehl, F. P.; Roos, C.; Jankowiak, H.-C.; Berger, R.; Köhn, A.; Diezemann, G.; Basché, T. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 1638
- Diehl, F. P.; Roos, C.; Duymaz, A.; Lunkenheimer, B.; Köhn, A.; Basché, T. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 262