

Abbildung 2.30: Simulierte Ionensignale in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ (Laserimpulsdauer $\tau_L = 130$ fs) unter Verwendung optischer Bloch-Gleichungen für verschiedene Phasenrelaxationszeiten T_2 .

2.4 Nichtadiabatische Kopplungsprozesse (interne Konversion)

Da *nichtadiabatischen Kopplungen* bei den in dieser Arbeit untersuchten molekulardynamischen Prozessen eine Schlüsselrolle zukommt, soll im folgenden eine kurze Übersicht über das ihrer mikroskopischen Beschreibung zugrundeliegende theoretische Konzept gegeben werden. Dabei wird insbesondere auf die Publikationen von G. Stock und W. Domcke [SD90, DS97] zurückgegriffen. Durch nichtadiabatische bzw. Nicht-Born-Oppenheimer-(BO)-Kopplungen verursachte (strahlungslose) Übergänge zwischen verschiedenen adiabatischen elektronischen Potentialenergieflächen (PES) sind im Zusammenhang mit der photoinduzierten Dynamik in polyatomaren Systemen eher die Regel als die Ausnahme und treten insbesondere dann auf, wenn sich die entsprechenden elektronischen Zustände 'sehr nahe' kommen. Dies ist vor allem bei größeren Molekülen mit ihrer Vielfalt eng benachbarter elektronischer Zustände häufig der Fall. Von besonderer Bedeutung sind hierbei sog. *konische Durchdringungen* oder *photochemische Trichter* (s. Abb. 2.31b), also Punkte bzw. begrenzte Bereiche von Hyperflächen im multidimensionalen Kernkonfigurationsraum, bei denen eine exakte Entartung adiabatischer

PES vorliegt. Bei *vermiedenen Kreuzungen* kommt es nur beinahe zu einer Entar-

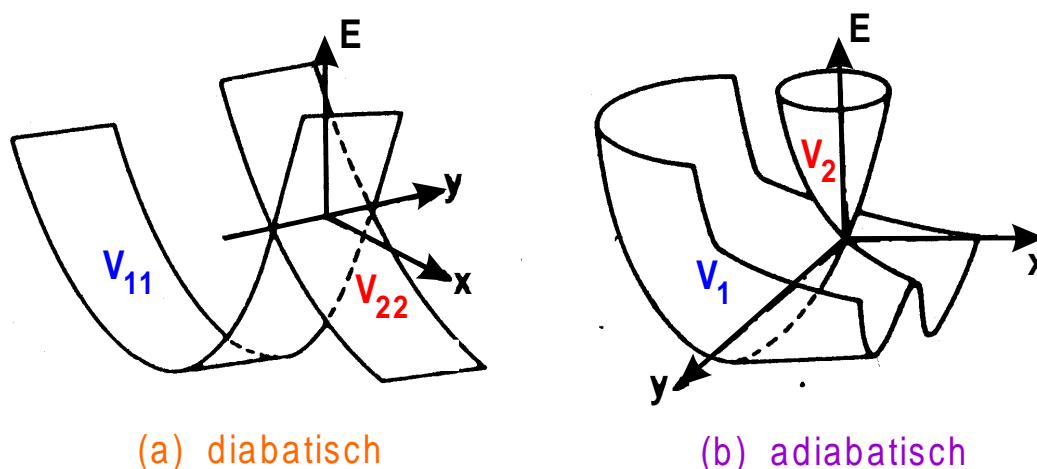


Abbildung 2.31: Diabatische (a) und adiabatische (b) Potentialenergieflächen im Falle einer konischen Durchschneidung. x und y sind symmetrieerhaltende bzw. symmetrierniedrigende Koordinaten. Die Skizze ist an eine Abb. in [LBD85] angelehnt.

tung, wobei hier nur ein Freiheitsgrad aktiv ist. Bei konischen Durchschneidungen hingegen sind es mindestens zwei. Die Divergenz des Nicht-BO-Kopplungselementes an dem 'Saum' einer konischen Durchdringung und die ausgeprägte Anharmonizität der adiabatischen PES verursachen eine sehr starke Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen wie auch zwischen zugehörigen, verschiedenen Moden, weshalb sie die Ultrakurzzeitdynamik auf den kürzesten Zeitskalen (Größenordnung 10^{-14} s) dominieren. Das Durchlaufen eines konischen Schnittes geht stets mit einer *internen Konversion* einher, d.h. einer Umwandlung der Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen in Kernschwingungsenergie. Dabei sind allerdings nur einige aktive Moden stark an den Übergang geknüpft. Ihre Kopplung an die inaktiven Moden ist wesentlich schwächer und wirkt sich erst bei viel längeren Zeiten aus, so daß die Separation dieser Zeitskalen einen Ansatz von reduzierter Dimensionalität ermöglicht. In Abb. 2.31 sind neben den adiabatischen PES eines photochemischen Trichters (b) auch die entsprechenden diabatischen PES skizziert. Letztere beschreiben dasselbe Problem in unterschiedlicher Formulierung unter Vermeidung der Singularität am Entartungspunkt der adiabatischen PES und sind deshalb bei konkreten Rechnungen zu der nichtadiabatischen Kopplungsdynamik zu bevorzugen. Was genau meint man, wenn von Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplung sowie von adiabatischen und diabati-

schen PES die Rede ist?

2.4.1 Born-Oppenheimer-Näherung, adiabatische und diabatische Darstellungen

Als Ausgangspunkt betrachtet man den molekularen Hamiltonoperator

$$H = T_N + T_{el} + V(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.28)$$

der sich aus Operatoren T_N und T_{el} der kinetischen Energien der Kerne und der Elektronen sowie der potentiellen Energie $V(\vec{r}, \vec{R})$ zusammensetzt. Die elektronischen und nuklearen Koordinaten werden kollektiv durch \vec{r} bzw. \vec{R} bezeichnet. Bei der *Born-Oppenheimer-Näherung (BO)* geht man davon aus, daß die Elektronen aufgrund ihrer sehr viel höheren Geschwindigkeit infolge ihrer kleinen Massen Kernbewegungen quasi instantan folgen. Die entsprechenden elektronischen Wellenfunktionen $\tilde{\varphi}_n(\vec{r}; \vec{R})$ hängen deshalb nur parametrisch von den Kernkoordinaten \vec{R} ab und die elektronischen sowie nuklearen Bewegungen lassen sich adiabatisch separieren. Die Elektronenbewegung ist dann von der Kernbewegung entkoppelt. Die adiabatischen *elektronischen BO-Zustände* $\tilde{\varphi}_n(\vec{r}; \vec{R})$ werden in diesem Rahmen als Lösungen der elektronischen zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\left\{ T_{el} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right\} \tilde{\varphi}_n(\vec{r}; \vec{R}) = V_n(\vec{R}) \tilde{\varphi}_n(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.29)$$

also eines elektronischen Eigenwertproblems bei festgehaltenen Kernen, eingeführt. Betrachtet man den gesamten Konfigurationsraum für die Kernkoordinaten \vec{R} , so bilden die Lösungen $V_n(\vec{R})$ multidimensionale *Potentialenergieflächen (PES)*, auf und zwischen denen sich aufgrund der resultierenden Kräfte $F_k(\vec{R}) = -\partial V_n(\vec{R})/\partial R_k$ die molekulare Dynamik entwickelt. Die gesamte zeitunabhängige molekulare Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ [die den molekularen Hamiltonoperator (Gl. 2.28) diagonalisiert] kann man als eine Entwicklung nach adiabatischen elektronischen Zuständen ausdrücken:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \tilde{\chi}_n(\vec{R}) \tilde{\varphi}_n(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.30)$$

Einsetzen der Entwicklung (Gl. 2.30) in die zu dem Gesamthamiltonian (2.28) gehörige zeitunabhängige Schrödingergleichung liefert ein System gekoppelter Gleichungen für

die Kernwellenfunktionen $\tilde{\chi}_n(\vec{R})$,

$$\left\{ T_N + V_n(\vec{R}) - E \right\} \tilde{\chi}_n(\vec{R}) = \sum_{m \neq n} \Lambda_{nm} \tilde{\chi}_m(\vec{R}), \quad \text{wobei} \quad (2.31)$$

$$\Lambda_{nm} = - \int d\vec{r}' \tilde{\varphi}_n^*(\vec{r}'; \vec{R}) \left[T_N, \tilde{\varphi}_m(\vec{r}'; \vec{R}) \right]. \quad (2.32)$$

Hierbei erfolgt die Integration über alle elektronischen Koordinaten und E bezeichnet den Energieeigenwert zu dem Gesamthamiltonian (2.28). Die Matrixelemente Λ_{nm} des nuklearen kinetischen Energieoperators, die selbst Operatoren im Kernkoordinatenraum bilden, repräsentieren die *nichtadiabatische Kopplung* (zwischen den elektronischen Zuständen $\tilde{\varphi}_n$ und $\tilde{\varphi}_m$) in der adiabatischen elektronischen Darstellung (Basis). Trennt man die Kopplung nach Ableitungstermen erster und zweiter Ordnung auf,

$$f_{nm}^{(k)}(\vec{R}) = \int d\vec{r}' \tilde{\varphi}_n^*(\vec{r}'; \vec{R}) \frac{\partial}{\partial R_k} \tilde{\varphi}_m(\vec{r}'; \vec{R}) \quad (2.33)$$

$$h_{nm}^{(k)}(\vec{R}) = \int d\vec{r}' \tilde{\varphi}_n^*(\vec{r}'; \vec{R}) \frac{\partial^2}{\partial R_k^2} \tilde{\varphi}_m(\vec{r}'; \vec{R}), \quad (2.34)$$

so lassen sich die Λ_{nm} mit den Kernmassen M_j schreiben als

$$\Lambda_{nm} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{M_k} f_{nm}^{(k)} \frac{\partial}{\partial R_k} - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} h_{nm}^{(k)}. \quad (2.35)$$

Die Vernachlässigung des nichtadiabatischen Kopplungsoperators Λ_{nm} in Gleichung 2.31 führt zu den ungekoppelten Gleichungen

$$\left\{ T_N + V_n(\vec{R}) - E \right\} \tilde{\chi}_n(\vec{R}) = 0, \quad (2.36)$$

welche jeweils die Schrödingergleichung für die Kernbewegung in dem zum n ten elektronischen Zustand gehörigen Potential der Elektronen darstellen. Die Kopplung zu anderen elektronischen Zuständen ist dann nicht vorhanden und deshalb vollzieht sich die Kerndynamik in jedem elektronischen Zustand unbeeinflusst von der Kernbewegung in anderen Zuständen. Diese Separation definiert die adiabatische bzw. Born-Oppenheimer-Näherung.

Innerhalb dieser Näherung ist die Lösung des Gesamtproblems in zwei aufeinanderfolgende Teilprobleme aufgespalten:

- Die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (2.29) für festgehaltene Kernkoordinaten \vec{R} .

- Die Lösung der nuklearen Schrödingergleichung (2.36) mit den Potentialen $V_n(\vec{R})$, die im ersten Schritt erhalten wurden.

Das erste Problem ist Gegenstand der modernen Quantenchemie, bei der man die elektronische Schrödingergleichung durch *ab initio*-Methoden ('First principles'), also ohne phänomenologische oder experimentelle Eingabedaten, löst. Die *ab initio*-Potentiale $V_n(\vec{R})$ dienen dann als Eingabegrößen für die Lösung der nuklearen Schrödingergleichung, die bei gebundener Bewegung im Rahmen der Molekülspektroskopie oder bei ungebundener Bewegung in der zugehörigen Streutheorie erfolgt.

Die Born-Oppenheimer-Näherung ist dann angemessen, wenn die elektronischen Wellenfunktionen $\tilde{\varphi}_n(\vec{r}; \vec{R})$ sich nur schwach mit den Kernkoordinaten \vec{R} ändern, d.h., wenn die durch die kinetische Kernenergie bedingten Kopplungsmatrixelemente Λ_{nm} klein im Vergleich zu dem Abstand der elektronischen Energieniveaus sind. Dies ist im allgemeinen dann der Fall, wenn der Abstand der elektronischen Energieniveaus groß im Vergleich zu typischen Energieabständen der nuklearen Bewegung ist. Die nichtadiabatischen Kopplungen werden jedoch stark oder sogar singulär, wenn sich zwei elektronische PES sehr nahe kommen oder einander sogar schneiden. In diesem Fall ändert sich der Charakter der elektronischen Wellenfunktion abrupt mit \vec{R} und die Ableitungen nach den Kernkoordinaten sind nicht mehr vernachlässigbar. Dies geschieht üblicherweise in der Nähe vermiedener Kreuzungen oder konischer Durchschneidungen unterschiedlicher PES, wo die Born-Oppenheimer-Näherung aufgrund der nichtadiabatischen Kopplung zusammenbricht.

Da divergente Kopplungen bei der konkreten Berechnung erhebliche Schwierigkeiten aufwerfen, geht man in einer solchen Situation zu einer alternativen Entwicklung der gesamten molekularen Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ nach sog. *diabatischen* elektronischen Zuständen über,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}; \vec{R}) . \quad (2.37)$$

Diese vermeidet singuläre Kopplungselemente durch die Annahme, daß Kopplungen durch Ableitungen in der diabatischen Basis vernachlässigbar sind. In diabatischer Darstellung werden die gekoppelten Gleichungen zu

$$\left\{ T_N + V_n(\vec{R}) - E \right\} \chi_n(\vec{R}) = \sum_{m \neq n} V_{nm}(\vec{R}) \chi_m(\vec{R}) \quad (2.38)$$

mit den Matrixelementen $V_{nm}(\vec{R})$ des elektronischen Hamiltonoperators in der diabatischen Basis:

$$V_{nm}(\vec{R}) = \int d\vec{r} \varphi_n^*(\vec{r}; \vec{R}) \left[T_{el} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right] \varphi_m(\vec{r}; \vec{R}) . \quad (2.39)$$

Die Ableitungskopplungen Λ_{nm} der adiabatischen Darstellung werden also durch Potentialenergiekopplungen V_{nm} in der diabatischen Darstellung ersetzt. Diabatische elektronische Zustände kann man aus adiabatischen explizit konstruieren (s. Referenz [DS97]), wobei die Transformation von adiabatisch zu diabatisch sich dadurch auszeichnet, daß sie den singulären Teil der nichtadiabatischen Kopplung am Punkt der konischen Durchdringung eliminiert.

Das bisher Gesagte kann man folgendermaßen zusammenfassen:

Eine exakte Lösung $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ der molekularen Schrödingergleichung diagonalisiert den Hamiltonoperator in der Matrixdarstellung

$$\langle \Psi_n | H | \Psi_m \rangle = \delta_{nm} E_n . \quad (2.40)$$

Entwickelt man $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ nach Basisfunktionen φ_n , so verschwinden die Nichtdiagonalelemente

$$\langle \varphi_n | H | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle + \langle \varphi_n | T_{el} + V(\vec{r}, \vec{R}) | \varphi_m \rangle \quad (2.41)$$

für die einzelnen Basisfunktionen nicht. Für

- *diabatische Funktionen* φ_n setzt man (mit $n \neq m$)

$$\langle \varphi_n | T_N | \varphi_m \rangle \equiv 0, \text{ aber dann ist} \quad (2.42)$$

$$\langle \varphi_n | T_{el} + V(\vec{r}, \vec{R}) | \varphi_m \rangle \neq 0. \quad (2.43)$$

Dies bedeutet, daß sich PES zu diabatischen Zuständen auch bei gleicher Symmetrie kreuzen können (keine Singularität), was für exakte Lösungen verboten ist. Demgegenüber sind

- *adiabatische Funktionen* $\tilde{\varphi}_n$ genau diejenigen, die den elektronischen Anteil des Hamiltonoperators diagonalisieren ($n \neq m$),

$$\langle \tilde{\varphi}_n | T_{el} + V(\vec{r}, \vec{R}) | \tilde{\varphi}_m \rangle \equiv 0, \text{ aber dann ist} \quad (2.44)$$

$$\langle \tilde{\varphi}_n | T_N | \tilde{\varphi}_m \rangle \neq 0 . \quad (2.45)$$

Bei Betrachtung von ein oder zwei Freiheitsgraden vermeiden adiabatische PES gleicher Symmetrie Kreuzungen und stoßen sich ab. In der Nähe einer vermiedenen Kreuzung wird die Ableitung von $\tilde{\varphi}_n$ nach R und damit das Nichtdiagonalelement (2.45) (nichtadiabatische Kopplung) groß.

Ein anderer Zugang zu diabatischen und adiabatischen Potentialen ergibt sich aus der Betrachtung des Korrelationsdiagramms zwischen Zuständen eines 'united atoms' und den Niveaus zweier getrennter Atome. Führt man die Kerne so langsam auseinander, daß sich die Elektronenkonfigurationen stets der neuen Konformation anpassen können, so erhält man adiabatische PES, führt man sie schnell auseinander, ergeben sich diabatische. Eine Beschreibung im adiabatischen Bild ist dann angemessen, wenn die PES energetisch so weit auseinanderliegen, daß die mittlere Übergangszeit von einem elektronischen Zustand zum anderen wesentlich größer als eine nukleare Schwingungsperiode im höheren Zustand ist.

Der Ansatz zur Erfassung des Nicht-Born-Oppenheimer-Verhaltens soll nun an dem Beispiel der konischen Durchdringung der Potentialenergieflächen $S_2(\pi\pi^*)$ und $S_1(n\pi^*)$ von Pyrazin illustriert werden. Bei der Darstellung genügt es, sich auf die Normalkoordinate Q_{10a} (B_{1g} -Symmetrie), die die $S_1(^1B_{3u})$ - und $S_2(^1B_{2u})$ -Zustände von Pyrazin in erster Ordnung koppelt, wie auch auf eine der total symmetrischen Koordinaten (Q_{6a}) zu beschränken, die eine Kreuzung der S_1 - und S_2 -PES induzieren. In Abb. 2.32 ist die konische Durchdringung der S_1 - und S_2 -Flächen von Pyrazin aus der Arbeit von W. Domcke und G. Stock ([DS97]) wiedergegeben. In der adiabatischen Darstellung (a) ist die konische Form der PES in der Nähe der Durchschneidung klar zu erkennen, während die PES in diabatischer Darstellung (b) glatte Funktionen der nuklearen Normalkoordinaten sind. In Kap. 3.4.3 werden weitere Abbildungen zu konischen Schnitten in Pyrazin gezeigt. Außerdem wird dort auch die Konstruktion eines Modellhamiltonians für das multidimensionale Kurvenkreuzungsproblem in diabatischer elektronischer Darstellung für Pyrazin erläutert, bei dem alle nicht wesentlich an der internen Konversion beteiligten Normalmoden/inneren Freiheitsgrade nicht explizit enthalten bzw. 'eingefroren' sind.

In Abb. 2.33 sind aus [DS97] diabatische und adiabatische PES übernommen, die im Rahmen eines nichtadiabatischen Photoisomerisationsmodells erhalten wurden, das sich z.B. auf die in Kap. 3.3.2 behandelte interne Konversion in Ethylen anwenden läßt.

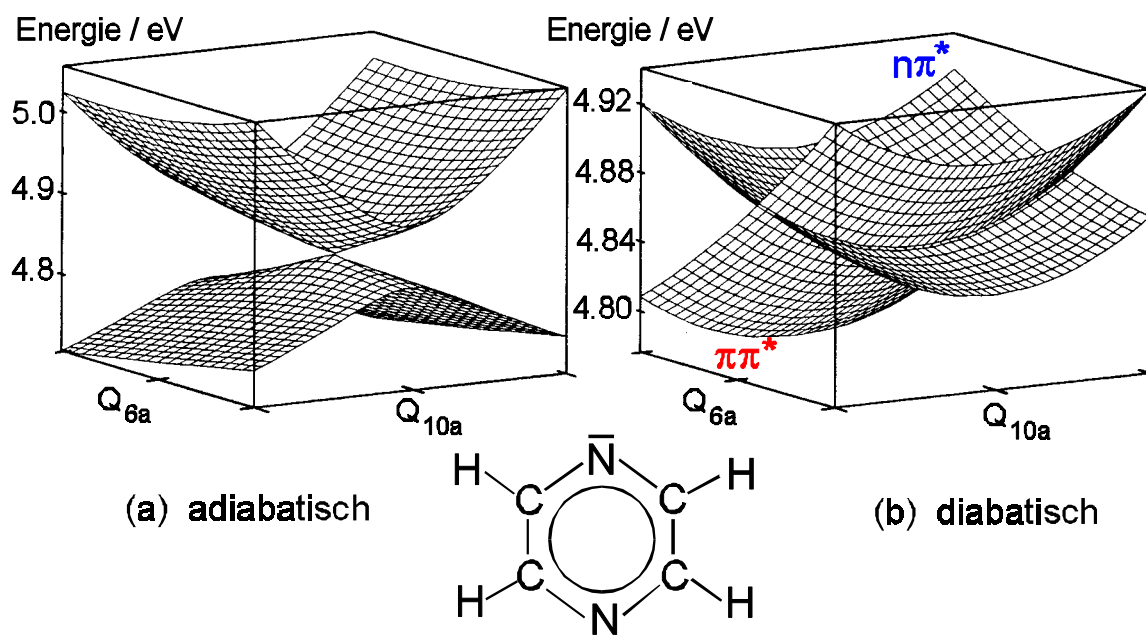


Abbildung 2.32: Darstellung der konischen Durchschneidung S_1 - S_2 in Pyrazin im Q_{6a} - Q_{10a} -Raum, berechnet von der Gruppe W. Domckes [DS97]. Es sind sowohl die adiabatischen (a) wie auch die diabatischen (b) PES gezeigt.

Dabei geht man davon aus, daß die Bindungstorsionsbewegung im angeregten Zustand zu einer (annähernden) Entartung der S_0 - und S_1 -PES bei einem Torsionswinkel von 90° und damit zu einer ultraschnellen internen Konversion in den Grundzustand führt. Die Darstellungen in Abb. 2.33a für die diabatischen PES und in Abb. 2.33b für die adiabatischen PES sind auf die Abhängigkeiten von der Torsions- sowie der Kopplungsordinate Q_C beschränkt.

Diabatische Modellpotentiale wie die hier gezeigten haben sich als geeignet erwiesen, die wesentlichen Aspekte eines photochemischen Trichters zu erfassen, indem sie einen Zugang zu den mit der ultraschnellen internen Konversion einhergehenden Prozessen bieten: irreversible Isomerisierungsdynamik, Energietransfer zwischen Moden (ausgeprägte Kopplungseffekte zwischen Moden, da die PES in der Nähe des Trichters stark anharmonisch sind), Kohärenzzerfall der Schwingungsbewegung auf der fs-Zeitskala ('Dephasing', Verlust der Phasenkohärenz des anfänglich erzeugten Wellenpaketes) und daraus folgend irreversible Zeitentwicklung der elektronischen Bevölkerung hin zur niedrigeren PES.

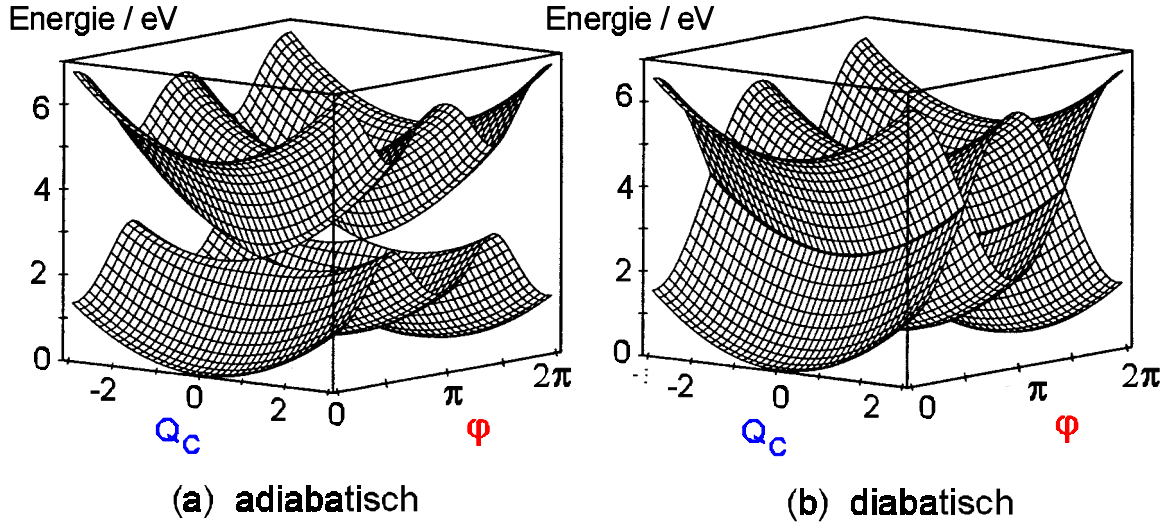


Abbildung 2.33: Adiabatische (a) und diabatische (b) PES eines Photoisomerisationsmodells im zweidimensionalen Raum, der von dem Torsionswinkel φ und der Kopplungskoordeate Q_c aufgespannt wird. Berechnet von W. Domcke und seinen Mitarbeitern [DS97].

2.4.2 Dynamik an einer konischen Durchschneidung

Will man zu einer zeitabhängigen Beschreibung nichtadiabatischer Dynamik übergehen, muß man die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H_M |\Psi(t)\rangle \quad (2.46)$$

mit dem gesamten molekularen Hamiltonoperator H_M lösen, der bei Wechselwirkung mit einem äußeren zeitabhängigen Feld um den Anteil

$$H_{WW}(t) = - \sum_{n>m} |\varphi_n\rangle \vec{\mu}_{nm} \cdot \vec{E}(t) \langle \varphi_m| + h.c. \quad (2.47)$$

zu ergänzen ist, der die elektronischen Übergangsdipolmomentfunktionen in adiabatischer oder diabatischer Darstellung enthält:

$$\vec{\mu}_{nm}(\vec{R}) = \int d\vec{r} \varphi_n^*(\vec{r}; \vec{R}) \vec{\mu} \varphi_m(\vec{r}; \vec{R}) \quad \text{mit} \quad (2.48)$$

$$\vec{\mu}_{nm}(\vec{R}) = - \sum_{i=1}^N e \vec{r}_i \quad (2.49)$$

Zur Darstellung des Zustandsvektors $|\Psi(t)\rangle$ entwickelt man diesen in einem vollständigen Satz zeitunabhängiger Basiszustände und konvertiert die zeitabhängige Schröding-

ergleichung (2.46) in ein großes System gekoppelter gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \vec{C}(t) = \vec{V} \vec{C}(t). \quad (2.50)$$

Nach der numerischen Lösung des Gleichungssystems (2.50) kann ein Wellenpaket auf der n ten diabatischen PES konstruiert werden. Analysiert man die Zeitentwicklung (Propagation) eines solchen, z.B. durch einen Laserimpuls erzeugten, Wellenpaketes während seines Durchgangs durch die konische Durchschneidung, so erhält man ein detailliertes mikroskopisches Bild der Dynamik an einer konischen Durchdringung, welches in Abb. 2.34 veranschaulicht ist ([DSS98]). Die relevanten dynamischen Phänomene

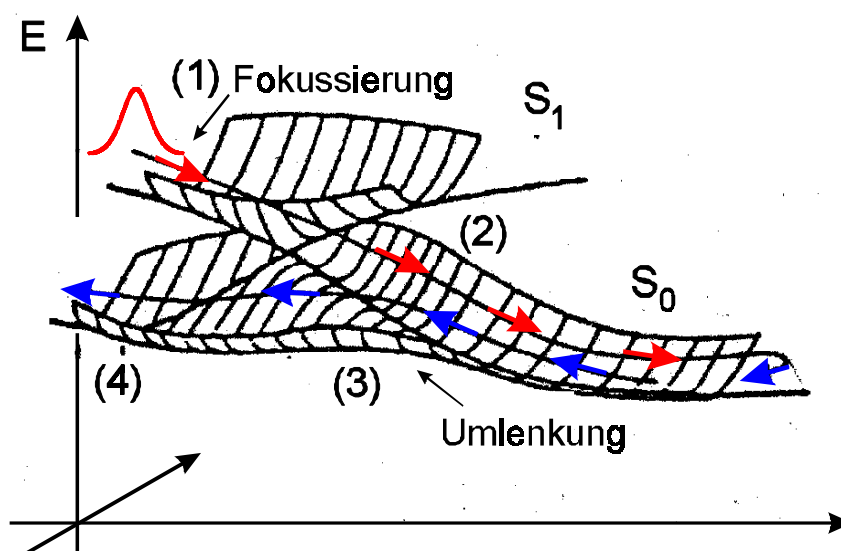


Abbildung 2.34: Mechanismus einer konischen Durchdringung $S_0 - S_1$. Der Weg des auf der angeregten PES erzeugten Wellenpakets durch den Trichter und an ihm vorbei ist durch Pfeile markiert. Die Schritte (1) - (4) sind im Text erläutert.

sind:

- i.) die Fokussierung des anfänglichen Wellenpaketes auf den Apex des Konus aufgrund der konvexen Form der oberen diabatischen PES (S_1),
- ii.) erster Durchgang durch die Durchdringung, die mit hoher Wahrscheinlichkeit zu der tieferen Fläche (S_1) führt,
- iii.) Umlenkung des zurücklaufenden Wellenpaketes infolge der konkaven Form der

unteren adiabatischen Fläche (S_0), was eine Rückkehr des Wellenpaketes zur oberen PES verhindert,

iv.) Schwingungsenergielaxation, die eine oder mehrere zusätzliche ('accepting') Moden involviert, den Energieinhalt der aktiven Moden unter die Energie des Punktes der Durchschneidung erniedrigt und damit die Irreversibilität des Prozesses sicherstellt.

Ein wesentlicher Aspekt dieses Bildes ultraschneller Relaxationsdynamik mittels photochemischer Trichter ist der Umstand, daß selbst in großen Molekülen nur einige Freiheitsgrade direkt an dem Vorgang beteiligt sind. Im Gegensatz zu der traditionellen Vorstellung strahlungsloser Übergänge in polyatomaren Molekülen erfaßt man die Dynamik anhand der lokalen Topologie von PES und nicht mit Hilfe der Gesamtzustandsdichte des Moleküls. Es stehen also lokale Eigenschaften der multidimensionalen PES wie Steigungen, Barrieren und photochemische Trichter im Mittelpunkt der Betrachtung. In Abb. 2.35 erkennt man eine weitere schematische Ansicht der adiabatischen PES des Photoisomerisierungsmodells von W. Domcke und G. Stock [DS97] als Funktion des Torsionswinkels φ und der Kopplungsmode x_c . Das Gaußsche Wellenpaket im Grundzustand ($\varphi = 0$, $x_c = 0$) und die Anregung des molekularen Systems auf seine obere PES zur Zeit $t = 0$ durch einen ultrakurzen Laserimpuls sind ebenso zur Illustration eingezeichnet wie die beiden möglichen Pfade der sich anschließenden Wellenpaketpropagation. Es ist offensichtlich, daß eine ultraschnelle Isomerisierung zugleich mit einer schnellen internen Konversion zum elektronischen Grundzustand verbunden ist. In Kap. 3.3.2 wird hierauf im Zusammenhang mit der Photodissoziationsdynamik von Ethylen zurückgegriffen.

In allen bislang theoretisch studierten Systemen konischer Durchschneidungen waren zur korrekten Beschreibung des Relaxationsverhaltens elektronischer Populationen wenigstens drei stark gekoppelte Kernfreiheitsgrade nötig. Wie beschreibt man nun eine Situation, in der kein photochemischer Trichter vorliegt, aber trotzdem interne Konversion (auf einer wesentlich längeren Zeitskala) stattfindet?

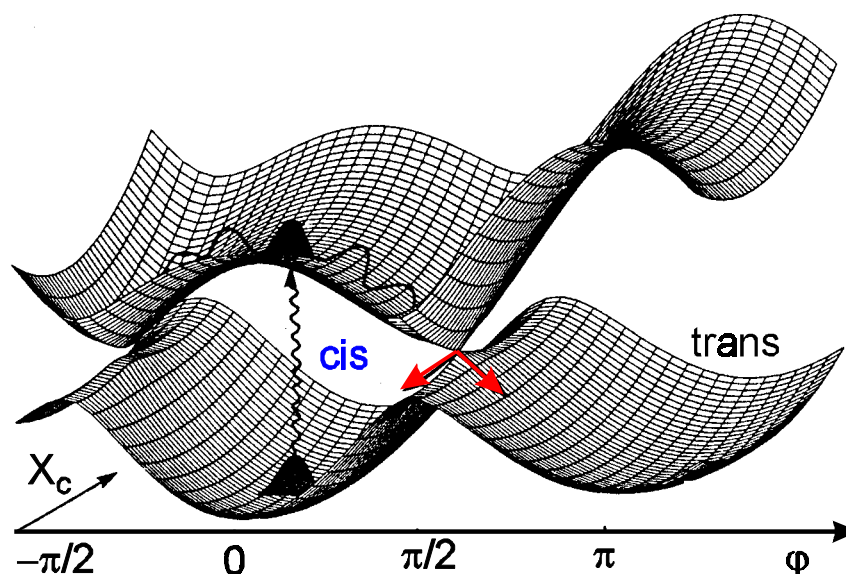


Abbildung 2.35: Schematische Ansicht der adiabatischen PES des Photoisomerisierungsmodells von W. Domcke und G. Stock [DS97] als Funktion des Torsionswinkels φ und der Kopplungsmode x_c . Es wird angenommen, daß das molekulare System anfänglich in seinem vibronischen Grundzustand ist, was näherungsweise durch ein Gaußsches Wellenpaket dargestellt ist ($\varphi = 0$, $x_c = 0$). Zur Zeit $t = 0$ wird das Molekül durch einen ultrakurzen Laserimpuls auf seine obere PES angeregt und vollzieht anschließend eine ultraschnelle Isomerisierung sowie interne Konversion zum adiabatischen elektronischen Grundzustand.

2.4.3 Interne Konversion bei einer schwachen, nichtadiabatischen Kopplung

Die Verhältnisse, wie sie bei vergleichsweise schwacher nichtadiabatischer Kopplung vorliegen, sind schon sehr viel länger bekannt als die bislang erläuterten photochemischen Trichter, deren Relevanz für die Beschreibung ultraschneller Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplungsdynamik erst in den letzten Jahren weithin akzeptiert wurde. Die folgenden Ausführungen stützen sich auf die Arbeit von M. Bixon und J. Jortner [BJ68] und gehen von der in Abb. 2.36 schematisierten Situation aus. Die beiden elektronischen Zustände n and m sind über ihre Schwingungsniveaus v_n und v_m (v_n und v_m sind hier als Abkürzungen für Sätze von Schwingungsquantenzahlen gewählt) nichtadiabatisch gekoppelt. $V_{v_n \rightarrow v_m}$ steht für das nichtadiabatische Kopplungsmatrixelement. Die Energieerhaltung ist durch Partizipation niederenergetischer Moden erfüllt. Die Größe

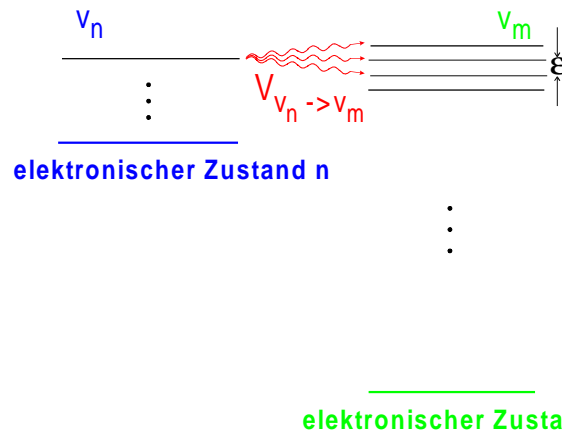


Abbildung 2.36: Modell für die nichtadiabatische Kopplung zwischen zwei energetisch nicht zu dicht beieinander liegenden elektronischen Zuständen n and m. v_n und v_m sind Sätze von Schwingungsquantenzahlen und $V_{v_n \rightarrow v_m}$ das nichtadiabatische Kopplungsmatrixelement. Die Größe ϵ bezeichnet den mittleren Niveauabstand in dem Quasikontinuum des elektronischen Zustandes m. Die Energieerhaltung ist durch Partizipation niederenergetischer Moden erfüllt.

ϵ bezeichnet den mittleren Niveauabstand in dem Quasikontinuum des elektronischen Zustandes m (bzw. die inverse Energiedichte). Für die Wechselwirkungsenergie soll $E_n - E_m \gg \epsilon$ gelten, d.h. der energetische Abstand der beiden elektronischen Zustände liegt um viele Größenordnungen über dem mittleren Abstand zweier aufeinanderfolgender Vibrationszustände, ganz im Gegensatz zu den oben diskutierten Verhältnissen bei konischen Durchschneidungen. Da hier nur der Fall $\epsilon \rightarrow 0$ von Interesse ist, genügt es, von einem mittleren Abstand ϵ auszugehen, also äquidistante Niveaus vorauszusetzen. Wenn zur Zeit $t = 0$ der v_n -Zustand besetzt (100%) ist, nimmt seine Bevölkerung einem exponentiellen Zeitverhalten $e^{-\Gamma_{IC}t}$ entsprechend ab, wobei gemäß *Fermis Goldener Regel* für die Entvölkerungs- bzw. Kopplungsrate

$$\Gamma_{IC} = \frac{2\pi}{\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{|V_{v_n \rightarrow v_m}|^2}{\epsilon} \quad (2.51)$$

gilt (unter der Annahme von $|V_{v_n \rightarrow v_m}|^2 \gg |\epsilon|^2$). Führt man intramolekulare Normalkoordinaten $\{Q_k\}$ ein, so kann man das Kopplungsmatrixelement nach den Gleichungen

2.31 - 2.35 folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned}
V_{v_n \rightarrow v_m} &= \langle \Psi_{nv_n} | H | \Psi_{mv_m} \rangle & (2.52) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \int dQ \chi_{nv_n}^*(Q) \langle \varphi_n(q, Q) | \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} | \varphi_m(q, Q) \rangle \chi_{mv_m}(Q) \\
&\quad - \hbar^2 \sum_k \int dQ \chi_{nv_n}^*(Q) \langle \varphi_n(q, Q) | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_m(q, Q) \rangle \frac{\partial}{\partial Q_k} \chi_{mv_m}(Q) .
\end{aligned}$$

Den ersten Summanden, der den Operator der nuklearen kinetischen Energie enthält, kann man in der hier betrachteten Situation sicher vernachlässigen. Bei der Behandlung vibronischer Kopplungsprobleme ist es üblich, die elektronische potentielle Energie in den Normalkoordinaten zu entwickeln,

$$\begin{aligned}
V_{el}(q, Q) &= V_{el}(q, 0) + V'_{el}(Q), \quad \text{wo} & (2.53) \\
V'_{el}(Q) &= \sum_k (\partial V_{el} / \partial Q_k)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} (\partial^2 V_{el} / \partial Q_k \partial Q_l)_0 Q_k Q_l + \dots .
\end{aligned}$$

Für kleine Kernausslenkungen kann man die elektronischen Wellenfunktionen bei festgehaltener Kernkonfiguration $Q_0 = 0$ harmonisch entwickeln:

$$\varphi_n(q, Q) = \varphi_n(q, 0) + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_n(q, 0) | V'_{el}(Q) | \varphi_m(q, 0) \rangle}{E_n(0) - E_m(0)} \varphi_m(q, 0) .$$

Die konventionelle Prozedur ist, lediglich den linearen Term aus der Entwicklung (2.53) beizubehalten, was zu dem Resultat

$$\langle \varphi_n(q, Q) | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_m(q, Q) \rangle = -J_{nm}^k & (2.54)$$

führt, bei welchem der rein elektronische, d.h. von den Kernkoordinaten unabhängige Term gegeben ist durch

$$J_{nm}^k = \frac{\langle \varphi_n(q, 0) | (\partial V_{el} / \partial Q_k)_0 | \varphi_m(q, 0) \rangle}{E_n(0) - E_m(0)} . & (2.55)$$

Das Kopplungsmatrixelement bringt man nun in die Form

$$V_{v_n \rightarrow v_m} = \hbar^2 \sum_k J_{nm}^k \int dQ \chi_{nv_n}^*(Q) \frac{\partial}{\partial Q_k} \chi_{mv_m}(Q) . & (2.56)$$

Die molekularen Schwingungswellenfunktionen lassen sich als Produkte der Wellenfunktionen $\varkappa_{n\alpha}(v_{n\alpha})$ und $\varkappa_{m\beta}(v_{m\beta})$ harmonischer Oszillatoren mit den Schwingungsquantenzahlen $v_{n\alpha}$ und $v_{m\beta}$ nähern

$$\chi_{nv_n} = \prod_{\alpha} \varkappa_{n\alpha}(v_{n\alpha}) \quad \text{und} \quad \chi_{mv_m} = \prod_{\beta} \varkappa_{m\beta}(v_{m\beta}) . & (2.57)$$

Definiert man nun die *Franck-Condon-Faktoren* für den Überlapp der Schwingungswellenfunktionen

$$FC^k(nv_n, mv_m) = \prod_{l \neq k} \langle \chi_{nl}(v_{nl}) | \chi_{ml}(v_{ml}) \rangle, \quad (2.58)$$

so erhält man für das Kopplungsmatrixelement schließlich

$$V_{v_n \rightarrow v_m} = \hbar^2 \sum_k J_{nm}^k \langle \chi_{nk}(v_{nk}) | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \chi_{mk}(v_{mk}) \rangle FC^k(nv_n, mv_m). \quad (2.59)$$

Das Kopplungsmatrixelement, das die interne Konversionsrate bestimmt, kann also als Summe von Produkten aus einem elektronischen Anteil, aus einem Kopplungsterm für jeweils eine Mode sowie aus einem Franck-Condon-Faktor der anderen Moden dargestellt werden. Aufgrund von Auswahlregeln verschwinden die Matrixelemente J_{nm}^k für eine IC nur bei Schwingungen Q_k nicht, die derselben Darstellung der molekularen Punktgruppe entsprechen wie das direkte Produkt $\varphi_n \times \varphi_m$. Bei nichtentarteten elektronischen Zuständen existiert nur eine molekulare Schwingung, die sog. *'Promoting-Mode'*, für welche diese Bedingung zutrifft und die die beiden elektronischen Zustände n und m koppelt, so daß sich die Summe für das Kopplungsmatrixelement $V_{v_n \rightarrow v_m}$ aus Symmetriegründen auf einen Summanden reduziert. Aufgrund der Eigenschaften der harmonischen Schwingungswellenfunktionen $\{\chi_{nk}(v_{nk})\}$ muß $v_{mk} = v_{nk} \pm 1$ erfüllt sein. Neben der Promoting-Mode können noch weitere *Akzeptor-Moden* involviert sein, die während der IC ihre Frequenz oder Amplitude ändern. Die hier genannten starken Einschränkungen für die Schwingungsmoden bei IC werden aufgelockert, wenn sich die Anharmonizität des Potentials bemerkbar macht oder andere bei der Herleitung zur Vereinfachung gemachte Annahmen nicht in vollem Umfang zutreffen. Beispielsweise muß bei einer großen Anharmonizität des Potentials die Bedingung $v_{mk} = v_{nk} \pm 1$ für die Promoting-Mode nicht unbedingt erfüllt sein. Bei einem entsprechenden Übergang kann sich die Schwingungsquantenzahl z.B. auch um den Wert 2 oder 3 ändern, so daß größere Energiedifferenzen zwischen den beiden elektronischen Zuständen durch IC überwunden werden können.