

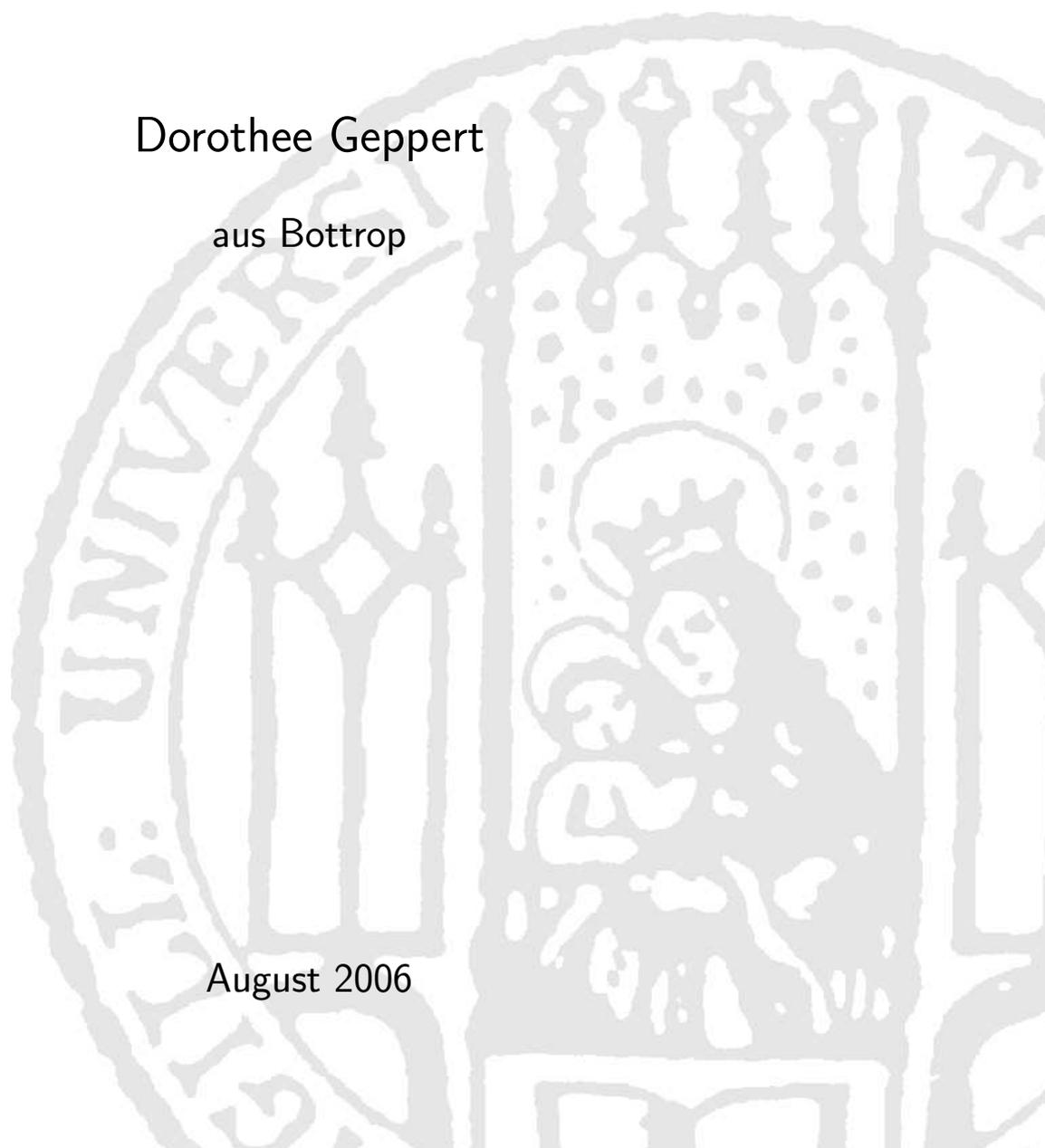
Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie  
und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Molekulare Schalter  
mit Cyclohexadien  
als photoaktivem Zentrum:  
Struktur, Dynamik und Kontrolle**

Dorothee Geppert

aus Bottrop

August 2006



### Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Frau Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle betreut.

### Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 17. August 2006

1. Gutachterin Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle
2. Gutachter Prof. Dr. W. Zinth

Dissertation eingereicht am 17. August 2006

Mündliche Prüfung am 06. November 2006

## Kurzfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Quantendynamik und Kontrolle von photochemischen Reaktionen, die unter Beteiligung von konischen Durchschneidungen im Femtosekundenbereich ablaufen. Durch ultrakurze Laserpulse wird ein Wellenpaket in einem elektronisch angeregten Zustand erzeugt. Der Reaktionspfad des Wellenpaketes lässt sich durch verschieden geformte Laserpulse kontrollieren, die mit Hilfe der *Optimal Control* Theorie (OCT) ermittelt werden können.

Spezielle Beachtung findet in dieser Arbeit die Kontrolle von molekularen Schaltern, deren zwei stabile Isomere mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften gezielt ineinander überführt werden können. Als potentielle Kandidaten molekularer Schalter werden Fulgide diskutiert, deren photoaktives Zentrum eine Cyclohexadien/*cZc*-Hexatrien-Einheit ist. Die Ringöffnung des Cyclohexadiens (CHD) zu *cZc*-Hexatrien (*cZc*-HT) wird auf ab initio-Potentialflächen, die in dieser Arbeit um den Franck-Condon-Bereich erweitert wurden, quantendynamisch untersucht. Dabei werden sowohl die Laser-Materie-Wechselwirkung als auch die nicht-adiabatischen Kopplungen in den Grundzustand mit einbezogen.

Eine derart genaue Behandlung ist für Schaltermoleküle in der Größe von Fulgiden mit den gegenwärtigen Methoden kaum möglich. Deshalb wurde ein flexibles Modell entwickelt, das sich auf die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zum CHD stützt. In diesem Modell wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die Dynamik untersucht. Des Weiteren wurden quantenchemische Rechnungen an einem Thierylfulgimid durchgeführt, die zum einen die große Ähnlichkeit der Reaktion im Schalter und im CHD aufzeigen und zum anderen in Zukunft zu einer Verfeinerung des Modells beitragen können.

Um die Beschreibung der Dynamik zu vervollständigen, wurde eine neue Methode entwickelt, mit der die Relaxation eines Moleküls erstmals auch normerhaltend im Wellenpaketformalismus simuliert werden kann.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung und Anwendung von Kontrollstrategien für reaktive Systeme. Hierbei stellen zwei Eigenheiten, die für photochemische Reaktionen typisch sind, eine Herausforderung dar: Ein großer Teil der Reaktionsdynamik spielt sich in einem optisch dunklen Bereich der Potentialflächen ab und zudem sind die Produkte nach der Relaxation durch die konischen Durchschneidungen so hoch schwingungsangeregt, dass ihre Erfassung im Wellenpaketformalismus schwierig ist. Durch das Erarbeiten zweier allgemein anwendbarer Varianten des OCT-Algorithmus konnten diese Schwierigkeiten gelöst und die Reaktionen kontrolliert werden. Die phasensensitive OCT erlaubt die Definition von Zielzuständen unter Festlegung von Ort, Form und Impuls und ermöglicht damit ein Höchstmaß an Kontrolle über das Wellenpaket, so dass

---

dieses auch nach beendeter Lasereinstrahlung dem gewünschten Reaktionspfad folgt.

Die zweite hier entwickelte Variante des OCT-Algorithmus ermöglicht die gleichzeitige Verwendung von Dämpfungsfunktionen selbst dann, wenn (wie hier) das Wellenpaket im Zielbereich der Potentialfläche weggedämpft werden muss, da es diese mit hoher kinetischer Energie erreicht. Darüber hinaus wurde diese Variante so implementiert, dass die Optimierung unabhängig ist vom Zeitpunkt, wann innerhalb des vorgegebenen Zeitintervalls das Wellenpaket den Zielzustand erreicht. Dadurch kann selbst eine stufenweise Produktbildung optimiert werden.

Durch Anwendung beider Varianten ist es gelungen, den Schaltprozess sowohl durch die konischen Durchschneidungen als auch mittels eines Pump-Dump-Schemas zu kontrollieren und die Ausbeuten zu verbessern.

# Publikationen

- D. Geppert, A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle  
*Control of a collision complex via a conical intersection*  
J. Chem. Phys. **119** (2003) 5901-5906.
- D. Geppert, L. Seyfarth und R. de Vivie-Riedle  
*Laser control schemes for molecular switches*  
App. Phys. B, **79** (2004) 987-992.
- R. de Vivie-Riedle und D. Geppert  
*Control strategies in the presence of conical intersections*  
in CCP6: Quantum Dynamics at Conical Intersections (S. Althorpe and G. Worth, Eds.) 2004.
- D. Geppert und R. de Vivie-Riedle  
*Reaction velocity control by manipulating the momentum of a nuclear wavepacket with phase-sensitive optimal control theory*  
Chem. Phys. Lett. **404** (2005) 289-295.
- D. Geppert und R. de Vivie-Riedle  
*Control strategies for reactive processes involving vibrationally hot product states*  
J. Photochem. Photobiol. A, **180** (2006) 282-288.
- D. Geppert und R. de Vivie-Riedle  
*Control strategies for molecular switches in donor-bridge-acceptor systems*  
Ultrafast Phenomena XV, Springer Series in chemical physics, (2006) in press.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Quantenchemie	6
1.1.1 Statische und dynamische Elektronenkorrelation	8
1.1.2 Konische Durchschneidungen	13
1.2 Quantendynamik	16
1.2.1 Propagatoren	16
1.2.2 Der Impuls eines Wellenpaketes	18
1.3 Optimal Control Theorie	21
<b>2 Die Ringöffnung des Cyclohexadien</b>	<b>27</b>
2.1 Dynamik der Ringöffnung: bisheriger Kenntnisstand	27
2.2 Die Franck-Condon-Region des Cyclohexadien	30
2.3 Quantendynamik auf den gekoppelten Potentialflächen	35
<b>3 Modellsystem für molekulare Schalter</b>	<b>39</b>
3.1 Molekulare Schalter	39
3.2 Fulgide als Bausteine molekularer Elektronik	40
3.3 Aufbau des Modellsystems	43
3.4 Thienylfulgimide	45
3.4.1 Quantenchemische Rechnungen im Grundzustand	45
3.4.2 Quantenchemie der angeregten Zustände	52
3.5 Quantendynamik im Modellsystem	55
3.6 Der Saum von konischen Durchschneidungen	56
<b>4 Phasensensitive Optimal Control Theorie</b>	<b>63</b>
4.1 Geschwindigkeitskontrolle	65
4.2 Produktkontrolle mit intermediärem Target	73

<b>5 Kontrolle mit Zieldefinition im Grundzustand</b>	<b>79</b>
5.1 Kontrolle reaktiver Prozesse . . . . .	79
5.2 Produktkontrolle mittels Pump-Dump-Mechanismus . . . . .	83
5.3 Pulsanalyse und Rekonstruktion . . . . .	87
<b>6 Relaxation im Wellenpaketformalismus</b>	<b>95</b>
<b>7 Triaden</b>	<b>105</b>
7.1 Geometrie und Orbitalform . . . . .	107
7.2 Orbitalenergien . . . . .	110
<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
<b>A Geometrien des Thienylfulgimids</b>	<b>117</b>
<b>Literatur</b>	<b>119</b>

# Einleitung

Den Ablauf einer chemischen Reaktion zu steuern, ist ein lang gehegter Wunsch in der Chemie. Während dies in der klassischen Synthese durch die Variation von Druck, Temperatur und Konzentration oder durch die Zugabe eines Katalysators geschehen kann, ergeben sich im Bereich der Photochemie ganz neue Formen der Kontrolle. Die Entwicklung von ultrakurzen Laserpulsen ermöglichte erstmals die zeitaufgelöste Beobachtung der Dynamik von Schwingungswellenpaketen [1]. Das Formen des Laserpulses in Phase, Intensität und Frequenz ermöglicht darüber hinaus eine gezielte kohärente Wechselwirkung zwischen dem Laserfeld und dem Molekül. Diesem kann hierdurch ein Reaktionspfad aufgezwungen werden, indem z.B. einzelne Bindungen geschwächt werden oder der Populationstransfer zwischen ausgewählten elektronischen Zuständen gesteuert wird.

Anwendungen für die kohärente Kontrolle liegen u.a. in der Photochemie [2–4], im Quantencomputing, wo das Schalten in den Zielzustand mit äußerst hoher Effizienz geschehen muss [5] oder auch im technischen Bereich in der Erzeugung von hohen Obertönen der Laserstrahlung (*high-harmonic generation*) [6]. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit liegt in der Nanotechnologie: Da das Ansteuern von molekularen Schaltern schnell und effizient mit Licht geschehen kann, bietet sich der Einsatz der geformten ultrakurzen Pulse hier besonders an.

Die Aufgabe, den für eine spezielle Anforderung perfekt geformten Laserpuls zu finden, wird im Experiment und in der Theorie unterschiedlich gelöst. Im Labor wird meist mit Hilfe eines genetischen Algorithmus der Eingangspuls über eine selbst-lernende Schleife verbessert [7]. In der Theorie wird die Verbesserung des Eingangspulses durch die *Optimal Control* Theorie (OCT) erreicht, die unabhängig voneinander von Rabitz und Tannor entwickelt wurde [8, 9]. Hierbei ist die genaue Kenntnis der Reaktionsdynamik inklusive der kohärenten Laser-Materie-Wechselwirkung eine Grundvoraussetzung.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Strategien zur Kontrolle photochemischer Reaktionen, bei denen konische Durchschneidungen eine strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand ermöglichen. Ein klassisches Beispiel einer solchen ultraschnellen Reaktion ist die Ringöffnung von Cyclohexadien (CHD)

zu *cZc*-Hexatrien (*cZc*-HT), die auch in biologischen Prozessen (Umwandlung von Provitamin D<sub>3</sub> in der Haut) sowie verschiedenen photochromen Molekülen wie Fulgid- und Dithienylethen-Derivaten eine entscheidende Rolle spielt. Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen werden die Potentialflächen dieses Systems unter Einbeziehung von Rydberg-Zuständen um den Franck-Condon-Bereich erweitert. Außerdem wurde das Übergangsdipolmoment berechnet, so dass erstmals die gesamte Reaktion von der Laseranregung bis zur Rückkehr in den Grundzustand verfolgt werden kann.

Die ab initio-Potentialflächen des CHD werden darauf hin als Ausgangspunkt für den Aufbau eines Modells zur Beschreibung eines molekularen Schalters mit Cyclohexadien als Chromophor genutzt. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Dynamik kann in diesem flexiblen Modell untersucht werden. Durch den modularen Aufbau ist es weiterhin möglich, Daten aus Experimenten oder quantenchemischen Rechnungen einzubauen und so die Beschreibung der Dynamik auch größerer Systeme sukzessive zu verbessern. Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen CHD/*cZc*-HT und einem konkreten Schaltermolekül – dem Thienylfulgimid – werden mittels quantenchemischer Rechnungen in Grund- und angeregten Zuständen aufgedeckt. Diese Daten können in Zukunft in das Modell eingebaut werden.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit (Kapitel 4 und 5) beschäftigt sich mit der Kontrolle der Ringöffnung und des Ringschlusses im CHD/*cZc*-HT sowie im Modellsystem. Die besonderen Herausforderungen, die sich bei der Kontrolle von Systemen mit konischen Durchschneidungen in einer optisch nicht zugänglichen Region ergeben, werden durch verschiedene im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Varianten des OCT-Algorithmus gelöst. So ist es mit Hilfe der phasensensitiven OCT möglich, den Impuls des Wellenpaketes zu kontrollieren. Dadurch kann die Relaxation durch eine konische Durchschneidung vermieden werden oder sie kann so angesteuert werden, dass auch die Weiterreaktion im Grundzustand beeinflusst wird. Letzteres ermöglicht die Verbesserung der Ausbeute durch die Definition eines intermediären Targets im angeregten Zustand. Die in Kapitel 5 vorgestellte OCT-Variante erlaubt den gleichzeitigen Einsatz einer Dämpfungsfunktion, wodurch es erstmals in diesem System mit hoch schwingungsangeregten Produktzuständen möglich wird, direkt auf den Grundzustand des gewünschten Isomers zu optimieren. Mit beiden Varianten des OCT-Algorithmus werden Vorschläge zum kontrollierten Schalten auf Basis kurzer geformter Laserpulse erarbeitet.

Wenn das System durch konische Durchschneidungen in den Grundzustand zurückkehrt, ist es dort so hoch schwingungsangeregt, dass eine weitere Verfolgung der Dynamik im Wellenpaketformalismus äußerst schwierig ist. Kapitel 6

---

stellt eine neue normerhaltende Möglichkeit vor, dem System Energie zu entziehen, sodass auch Kühlprozesse simuliert werden können.

Während sich die Kapitel 2 bis 6 mit der Quantenchemie, Dynamik und Kontrolle von CHD und Fulgiden beschäftigen, werden im letzten Kapitel quantenchemische Rechnungen zu einem Donor-Brücke-Akzeptor-System mit einem Fulgimid als Brückenmolekül vorgestellt. Experimentell konnte in diesem System der Energietransfer gesteuert werden, indem zwischen zwei Isomeren des Brückenmoleküls geschaltet wird. Die hier durchgeführten quantenchemischen Rechnungen geben erste Hinweise auf den Mechanismus des Energietransfers.



# 1 Theoretische Grundlagen

Das mikroskopische Verständnis des Ablaufs chemischer Reaktionen ist Gegenstand vieler Untersuchungen theoretischer und experimenteller Natur. Mit Hilfe von Femtosekunden-Laserpulsen ist die Beobachtung der Dynamik einer chemischen Reaktion möglich geworden [1]. Die Theorie ihrerseits kann sich immer schnellerer Computer bedienen, so dass sowohl die Komplexität der berechneten Systeme als auch die Genauigkeit der Untersuchungen zunehmen. Die Dynamik eines molekularen Systems mit dem Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{ges}}$  ist durch die zeitabhängige Schrödingergleichung gegeben<sup>1</sup>:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\text{ges}}(t) = \hat{H}_{\text{ges}}\Psi_{\text{ges}}(t). \quad (1.1)$$

Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{ges}}$ , die (neben der Zeit  $t$ ) von den Koordinaten der Kerne  $r_A$  und der Elektronen  $r_i$  abhängt, kann als Produkt aus der Kernwellenfunktion  $\psi$  und der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi$  aufgestellt werden, wobei letztere noch parametrisch von den Kern-Koordinaten abhängt:

$$\Psi_{\text{ges}}(r_i, r_A) = \psi(r_A)\Psi(r_i; r_A). \quad (1.2)$$

Aufgrund der stark unterschiedlichen Massen der Kerne und Elektronen finden ihre Bewegungen meist auf einer anderen Zeitskala statt. Dies ist die Grundlage der Born-Oppenheimer-Näherung, in der die Schrödingergleichungen für die Kerne und die Elektronen getrennt aufgestellt und gelöst wird. Die Dynamik der Elektronen findet auf der Attosekunden-Zeitskala statt, was ihre Beobachtung zum ehrgeizigen Ziel der aktuellen Forschung macht [10]. Die Dynamik der Kernwellenfunktion  $\psi(r_A)$  lässt sich heute mittels Femtosekunden-Spektroskopie sichtbar machen, insbesondere wenn durch das Einwirken eines ultrakurzen (und damit spektral breiten) Laserpulses ein Wellenpaket erzeugt wird, das sich auf der Potentialhyperfläche bewegt.

Eine Möglichkeit zur sehr genauen Berechnung der Kernbewegung sowie der Laser-Materie-Wechselwirkung liefert die Quantendynamik auf ab initio-Potentialflächen, die die Quantennatur sowohl der Elektronen als auch der Kerne berücksichtigt. Dabei wird die Bewegung der Atome des Moleküls durch

---

<sup>1</sup>Die Gleichungen in dieser Dissertation sind – wenn nicht anders angegeben – in atomaren Einheiten aufgestellt.

numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktion  $\psi$  bestimmt:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = \hat{H}_{\text{nuc}}\psi(t). \quad (1.3)$$

Der Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{nuc}}$  für die Kerne setzt sich aus dem kinetischen Teil  $\hat{T}_{\text{nuc}}$  und dem Potential  $\hat{V}$  zusammen, welches von den Kernkoordinaten  $r_A$  abhängt:

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}(r_A). \quad (1.4)$$

Vor der quantendynamischen Berechnung müssen also diese beiden Terme bekannt sein. Der kinetische Teil des Hamilton-Operators wird oft in kartesischen Koordinaten oder Normalmoden aufgespannt. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von reaktiven Koordinaten, wie sie in dieser Arbeit benutzt werden.

$\hat{V}(r_A)$  beschreibt die Potentialhyperfläche auf der sich die Kerne bewegen. Dieser Term beinhaltet die kinetische Energie der Elektronen sowie die elektrostatischen Kräfte im System (Kern-Kern-Abstoßung, Elektron-Elektron-Abstoßung, Kern-Elektron-Anziehung). Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ist die Bestimmung von  $\hat{V}(r_A)$  durch die Lösung der zeitunabhängigen elektronischen Schrödingergleichung möglich. Die Position der Kerne wird dabei als konstant angesehen und die elektronische Schrödingergleichung wird für verschiedene Kerngeometrien gelöst, wenn eine ganze Reaktion beschrieben werden soll. Einige Methoden der Quantenchemie werden im folgenden Kapitel vorgestellt. Eine gute Einführung in dieses Thema bietet z.B. [11].

## 1.1 Quantenchemie

Die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung in atomaren Einheiten

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi = E_{\text{el}}\Psi \quad (1.5)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{el}} &= \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{nuc,el}} + \hat{V}_{\text{el,el}} \\ &= -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (1.6)$$

liefert zum Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{el}}$  der Elektronen die elektronische Wellenfunktion  $\Psi$  sowie ihre Eigenwerte  $E_{\text{el}}$ . Dabei ist  $\nabla_i^2$  die zweite Ableitung nach den

Koordinaten der Elektronen,  $Z_A$  die Kernladungszahl,  $r_{iA}$  der Abstand zwischen Elektron  $i$  und Kern  $A$  und  $r_{ij}$  der Abstand zweier Elektronen.

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen  $\hat{V}_{\text{el,el}}$  stellt ein Mehrkörperproblem dar, weshalb für Atome mit mehr als einem Elektron bzw. Moleküle die Energie nur näherungsweise bestimmt werden kann. Viele Verfahren der Quantenchemie beruhen auf dem Hartree-Fock-Verfahren. Hierbei wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen so beschrieben, als bewegte sich ein Elektron  $i$  in einem Potential  $v^{\text{HF}}(i)$ , das durch die gemittelte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der anderen Elektronen erzeugt wird. Der Hamilton-Operator im Hartree-Fock-Verfahren  $\hat{H}_0$  wird dadurch zu einer Summe von Einteilchenoperatoren, den Fock-Operatoren  $f(i)$

$$\hat{H}_0 = \sum_i f(i) \quad (1.7)$$

$$= \sum_i [h(i) + v^{\text{HF}}(i)], \quad (1.8)$$

die sich aus dem Hamiltonoperator  $h(i)$  eines Elektrons im Feld der Kerne sowie dem Hartree-Fock-Potential  $v^{\text{HF}}(i)$  zusammensetzen. Neben dem Coulomb-Feld der übrigen Elektronen enthält  $v^{\text{HF}}$  noch die Austauschenergie der Elektronen mit parallelem Spin, die sich aus dem Antisymmetrieprinzip ergibt.

Die Hartree-Fock-Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle$  für ein System mit  $n$  Elektronen wird nun aus  $n$  Einteilchen-Wellenfunktionen  $\chi_i$  aufgestellt. Die  $\chi_i$  wiederum sind ein Produkt aus einer Ortswellenfunktion (einem Orbital  $\varphi$ ) und einer Spinfunktion ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) und werden auch Spinorbitale genannt. Um das Antisymmetrieprinzip zu gewährleisten, werden aus den Spinorbitalen Slaterdeterminanten  $|\chi_1\chi_2 \dots \chi_n\rangle$  aufgebaut.

Die Spinorbitale werden schließlich unter der Nebenbedingung, dass sie orthonormiert sind, optimiert, d.h. ihr Energieeigenwert wird minimiert. Dies muss iterativ geschehen, da das Hartree-Fock-Potential im Hamilton-Operator von den Spinorbitalen der anderen Elektronen abhängt. Konvergiert die Rechnung, so hat man ein selbst-konsistentes Feld gefunden (*self-consistent field*, SCF) und die zur Berechnung des gemittelten Feldes benutzten Spinorbitale  $\chi_i$  sind Eigenfunktionen zum Fock-Operator  $f(i)$ . Gemäß dem Variationsprinzip liefert jede so erzeugte Wellenfunktion eine höhere Energie als die echte Wellenfunktion, so dass die Slaterdeterminante mit der niedrigsten Energie das System bestmöglich beschreibt. Die Hartree-Fock-Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle$  für den Grundzustand erhält man, indem die Spinorbitale mit der niedrigsten Energie besetzt werden und aus ihnen die Slaterdeterminante gebildet wird.

Die Bewegung der Elektronen in dieser Beschreibung ist insofern korreliert, als sich Elektronen mit parallelem Spin nicht am selben Ort aufhalten dürfen,

was sich in der Antisymmetrie der Wellenfunktion begründet. Aus der Kontinuität der Wellenfunktion folgt schließlich, dass auch die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit parallelem Spin sehr nah beieinander zu finden, klein ist – es besteht ein Fermi-Loch bei jedem Elektron.

Die Bewegung von Elektronen mit antiparallelem Spin ist jedoch bei der Hartree-Fock-Methode nicht korreliert. In Wirklichkeit besitzt jedes Elektron ungeachtet seines Spins ein Coulomb-Loch um sich, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein anderes Elektron zwar nicht null, aber doch deutlich erniedrigt ist.

Die Vernachlässigung dieser Korrelation führt dazu, dass sich in der Hartree-Fock-Wellenfunktion die Elektronen mit antiparallelem Spin im Mittel näher sind, als es der Realität entspricht. Durch die damit verbundene höhere Abstoßung ist die so berechnete Energie stets zu hoch. Die Differenz zwischen der niedrigsten, mit der Hartree-Fock-Methode bestimmten Energie (dem Hartree-Fock-Limit)  $E_0$  und der tatsächlichen (nicht-relativistischen) Energie  $E_{\text{el}}$  bezeichnet man als Korrelationsenergie  $E_{\text{corr}}$  [12]:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{el}} - E_0. \quad (1.9)$$

Sie macht im Normalfall nur 1% der Gesamtenergie aus, was allerdings der Größenordnung von Bindungsenergien entspricht, und kann für verschiedene Zustände sehr unterschiedlich sein. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit den Möglichkeiten, die Korrelationsenergie anzunähern.

### 1.1.1 Statische und dynamische Elektronenkorrelation

Die Wellenfunktion eines Systems im elektronischen Grundzustand nahe seiner Gleichgewichtsgeometrie lässt sich meist gut durch eine einzige elektronische Konfiguration und damit durch *eine* Slaterdeterminante beschreiben. Befindet sich das Molekül jedoch weit von seiner Minimumsgeometrie entfernt oder sollen angeregte Zustände berechnet werden, so mischen energetisch nah beieinander liegende Zustände miteinander. Dieser Effekt wird auch als statische Elektronenkorrelation bezeichnet. Für ein korrektes Aufstellen der elektronischen Wellenfunktion  $|\Psi\rangle$  bieten sich in diesen Fällen *Configuration-Interaction*-Methoden (*Full-CI*, DCI [11, 13], MCSCF [14], CASSCF [15]) an, bei denen die Wellenfunktion als Linearkombination von verschiedenen angeregten Slaterdeterminanten formuliert wird [16]:

$$|\Psi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1.10)$$

Die angeregten Determinanten  $|\Psi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$  werden erzeugt, indem besetzte Orbitale  $(a, b, c)$  durch virtuelle  $(r, s, t)$  ausgetauscht werden. Auch wenn nur die spin- und symmetrieerlaubten Konfigurationen in die Rechnung miteinbezogen werden und einige Matrixelemente null werden, ist die Zahl der möglichen Konfigurationen schon für kleine Systeme sehr groß und der Rechenaufwand wächst exponentiell mit der Anzahl der Atome. Es gibt daher verschiedene Ansätze, den Raum der betrachteten Determinanten zu begrenzen. Eine Variante, die bei im Vergleich zum *Full-CI* geringem Rechenaufwand zu sehr guten Ergebnissen führt, ist das CASSCF-Verfahren (*Complete Active Space Self Consistent Field*) [15]. Der Raum aller Orbitale wird dabei unterteilt in inaktive Orbitale, die stets vollbesetzt bleiben, aktive Orbitale, deren Besetzung zwischen null und zwei liegt und externe Orbitale, die unbesetzt bleiben. Innerhalb des aktiven Raums wird eine volle CI-Rechnung durchgeführt. Die so aufgestellte Wellenfunktion wird noch verbessert, indem die Koeffizienten der Slaterdeterminanten sowie die Form der Molekülorbitale nach dem Variationsprinzip optimiert werden, um die minimale Energie zu erhalten.

Mit der CASSCF-Methode lässt sich die Form einer Potentialfläche meist sehr genau beschreiben, weniger exakt ist oft die Berechnung von quantitativen Werten wie Anregungsenergien oder Barrierehöhen, da sie nur einen Teil der Korrelationsenergie enthält. Der Anteil der Korrelationsenergie, der nicht durch den Multikonfigurationsansatz abgedeckt wird, ist die dynamische Korrelation der Elektronen. Sie wird dementsprechend als Differenz des exakten (nicht-relativistischen) Eigenwerts des elektronischen Hamilton-Operators und der CASSCF-Energie definiert [17] und resultiert aus kurzreichweitigen (*short-range*) Wechselwirkungen der Elektronen, wenn sich diese sehr nahe kommen.

Eine Möglichkeit zur Berechnung der dynamischen Korrelationsenergie liefert die Møller-Plesset Störungstheorie (MP) [18]. Hier wird der elektronische Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{el}}$  in den Operator nullter Ordnung  $\hat{H}_0$  und den Störoperator  $\hat{H}_1$  aufgeteilt:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (1.11)$$

$$= \sum_i [h(i) + v^{\text{HF}}(i)] + \left[ \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{\text{HF}}(i) \right]. \quad (1.12)$$

$\hat{H}_0$  besteht aus der Summe der Einelektronen-Fockoperatoren (1.8). Die Störungsenergie nullter Ordnung  $E_0^{(0)}$  wird durch die Anwendung des Hamilton-Operators  $\hat{H}_0$  auf die Hartree-Fock-Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle$  berechnet:

$$\hat{H}_0|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle \quad \text{mit} \quad E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a. \quad (1.13)$$

Sie besteht also aus der Summe der Orbitalenergien  $\epsilon_a$ . Die Störungsenergie erster Ordnung ergibt sich zu

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle \quad (1.14)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ab} [\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}] - \sum_a \langle a | v^{\text{HF}} | a \rangle \quad (1.15)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{ab} [\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}] \quad (1.16)$$

mit dem Coulombintegral  $\mathcal{J}_{ab}$  und dem Austauschintegral  $\mathcal{K}_{ab}$  [11]. Aus der Summe der Störungsenergien nullter und erster Ordnung ergibt sich die Hartree-Fock-Energie:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}. \quad (1.17)$$

Die Störungsenergie erster Ordnung eliminiert den Fehler, der durch die doppelte Zählung der Elektron-Elektron-Abstoßung auftaucht, wenn zur Bestimmung der Gesamtenergie schlicht die Orbitalenergien addiert werden. Um die Energie über das Hartree-Fock-Niveau hinaus zu verbessern, muss mindestens die Störung 2. Ordnung miteinbezogen werden:

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0^{(1)} \rangle. \quad (1.18)$$

Die gestörte Wellenfunktion  $\Psi_0^{(1)}$  wird in der Basis aller ungestörten Wellenfunktionen, die man durch Anregung in virtuelle Orbitale erhält, entwickelt. Aufgrund des Brillouin-Theorems fallen alle Terme bis auf die zweifach angeregten  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$  weg. Damit ergibt sich für die Energie 2. Ordnung:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b, r < s} \frac{\left| \langle \Psi_0 | \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (1.19)$$

Es werden demnach die Matrixelemente zwischen der Hartree-Fock-Wellenfunktion und den zweifach angeregten Determinanten berechnet. Anders als beim CASSCF-Verfahren werden hier *alle* virtuellen Orbitale benutzt. Das Einbeziehen dieser Orbitale mit erhöhter Knotenzahl führt zu einer besseren Beschreibung des gegenseitigen Ausweichens der Elektronen. Die Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) beschreibt die Korrelation in einem System sehr gut, wenn die Störung nicht allzu groß ist. Sie setzt daher voraus, dass die Hartree-Fock-Wellenfunktion schon eine gute Beschreibung des Systems liefert. Wenn jedoch die statische Korrelation der Elektronen so groß ist, dass ein Multikonfigurationsansatz nötig ist, kann MP2 zu keinen guten Ergebnissen führen.

Während die Hartree-Fock-Methode also nur die Korrelation der Elektronen mit gepaartem Spin berücksichtigt, beschreiben die Post-Hartree-Fock-Verfahren CASSCF und MP2 jeweils einen Teil der Korrelation (statische und dynamische). Eine Methode, die die Vorteile beider Verfahren vereint, ist die CASPT2-Methode [19], die als Referenz-Wellenfunktion  $|0\rangle$  eine CASSCF-Wellenfunktion benutzt. Sie beinhaltet sowohl die statische als auch die dynamische Korrelation der Elektronen. Zur Übertragung des störungstheoretischen Ansatzes auf eine CASSCF-Referenz-Wellenfunktion müssen einige Modifikationen vorgenommen werden. Der Hamilton-Operator nullter Ordnung  $\hat{H}_0$  wird wieder als eine Summe von Fock-artigen Eielektronen-Operatoren aufgestellt, so dass er für den Grenzfall einer einzigen Determinante als Referenzfunktion in die normale Møller-Plesset-Form übergeht. An die Stelle der zweifach angeregten Determinanten in Gleichung (1.19) tritt der *first order interaction space* (FOI)  $V_{SD}$ , den man durch Ein- und Zweifachanregung der CASSCF-Wellenfunktion in virtuelle Orbitale außerhalb des aktiven Raums erhält. Für die Wellenfunktion erster Ordnung

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_j C_j |j\rangle, \quad |j\rangle \in V_{SD} \quad (1.20)$$

müssen die Koeffizienten  $C_j$  iterativ bestimmt werden, da die  $|j\rangle$  nicht diagonal in  $\hat{H}_0$  sind. CASPT2 liefert sehr gute Ergebnisse, wenn die CASSCF-Wellenfunktion eine gute Beschreibung des Systems vorgibt. Als Referenz-Wellenfunktion können neben der Grundzustandswellenfunktion auch einfach und mehrfach angeregte Zustände vorgegeben werden.

Besonders in Anwesenheit von diffusen Orbitalen im Basissatz kann es zu so genannten *intruder states* kommen. Dies sind Zustände innerhalb des FOI mit einer Energie sehr ähnlich der Energie des Referenzzustandes, die daher in der Matrix  $\langle i | \hat{H}_0 - E_0 | j \rangle$ ,  $|i\rangle, |j\rangle \in V_{SD}$  zu Singularitäten führen können. Die wohl beste Möglichkeit bei Auftreten dieses Problems ist es, das betreffende Orbital mit in den aktiven Raum aufzunehmen. Wenn aber eine weitere Vergrößerung des aktiven Raums nicht möglich ist oder wenn ein diffuser Basissatz verwendet wird, so dass viele beinahe entartete Zustände auftreten, die aber zur Beschreibung der Reaktion nicht wesentlich sind, so kann stattdessen ein *Level-Shift* benutzt werden [20]. In diesem Fall wird ein Shift-Parameter in  $\hat{H}_0$  eingebaut, der die Energie dieser Zustände verschiebt. In der Störungsrechnung wird diese Verschiebung wieder rückgängig gemacht. Da aber dennoch kleine Abweichungen der Energie durch das Verschieben auftreten können, ist es ratsam, denselben Shift für alle zu berechnenden elektronischen Zustände zu verwenden.

Die Güte einer CASPT2-Rechnung hängt sehr stark von der Güte der CASSCF-Wellenfunktion ab. Diese wiederum ist von der Wahl der aktiven Or-

bitale abhängig. Die Festlegung des aktiven Raums muss für jedes System und jede Problemstellung genau bedacht werden, wobei oft auch ein Vergleich der Ergebnisse verschiedener Unterräume nötig ist. Bei der Verwendung von kanonischen Hartree-Fock-Orbitalen konvergiert die CI-Rechnung z.T. schlecht und besonders bei der Behandlung größerer Moleküle mit ausgedehnten Molekülorbitalen ist die Auswahl der Orbitale für den aktiven Raum sehr schwer. Zur Beschreibung einer Reaktion sollten diejenigen Orbitale miteinbezogen werden, die am stärksten an der Reaktion beteiligt sind. Zusätzlich sollten diejenigen Orbitale ausgewählt werden, die für Energieentartungen etc. verantwortlich sind und für die Korrelation wichtig werden.

Eine Erleichterung bei der Identifizierung der Orbitale des *active space* stellt die Verwendung von *Natural Bond Orbitals* (NBOs) und *Natural Localized Molecular Orbitals* (NLMOs) dar.

### Natürliche Orbitale und verwandte Darstellungen

Die Orbitale einer mittels ab initio-Methoden berechneten Wellenfunktion können so stark delokalisiert sein, dass ihre physikalische Interpretation schwerfällt. Um die Analyse einer solchen Wellenfunktion und ihrer Elektronenverteilung zu vereinfachen, wurden *Natural Bond Orbitals* (NBOs) entwickelt, die sich durch eine maximale Elektronenbesetzung und starke Ähnlichkeit zur Lewis-Struktur auszeichnen [21]. Die Besetzung von natürlichen Orbitalen ist nicht auf ganze Zahlen null, eins und zwei beschränkt, liegt aber meist in der Nähe. Die Konstruktion zielt auf eine möglichst hohe Besetzung bei gleichzeitig starker Lokalisierung, so dass die Summe der Besetzung aller stark besetzten NBOs meist über 99.9 % der gesamten Elektronendichte beträgt, während die schwach besetzten Orbitale nur 0.1 % der Elektronendichte beinhalten [21].

Zur Konstruktion der NBOs wird ähnlich der Bildung von natürlichen Orbitalen nach Löwdin [22] vorgegangen [23, 24]. Ausgangspunkt sind nicht die kanonischen Molekülorbitale der vorangegangenen quantenchemischen Rechnung, sondern die Einelektronen-Dichtematrix. Zunächst erfolgt die Bildung der Atomorbitale, indem die Einelektronen-Dichtematrix in Blöcke für jedes Atom unterteilt wird, die dann einzeln diagonalisiert werden. Durch anschließende Orthogonalisierung sind die *Natural Atomic Orbitals* (NAOs) auch der verschiedenen Atome orthogonal. Diese Orthogonalisierung erfolgt gewichtet: Je größer die Besetzung eines Orbitals ist, desto weniger wird seine Form verändert. Die so erhaltenen NAOs werden mittels unitärer Transformationen in Hybridorbitale und schließlich in die NBOs umgeformt. Die Transformation der Orbitale erfolgt unter den Nebenbedingungen, gleichzeitig orthogonal und maximal besetzt zu sein. In der Darstellung der NBOs wird zusätzlich zu den bindenden Anteilen

der Lewis-Strukturformel auch die dynamische Korrelation sichtbar, da im Unterschied zu den virtuellen Hartree-Fock-Orbitalen auch antibindende Orbitale zu einem gewissen Teil besetzt werden.

Die hoch besetzten Orbitale der klassischen Lewis-Struktur (bindende, *core* und freie Elektronenpaare) und die schwach besetzten antibindenden und Rydberg-Orbitale bilden zwei Blöcke der Dichtematrix, die jedoch über Außerdiagonalelemente wechselwirken. Werden diese Außerdiagonalelemente eliminiert, erhält man *Natural Localized Molecular Orbitals* (NLMOs) [24]. Da schon die Basis der NBOs fast diagonal war, ähneln die NLMOs den NBOs stark bis auf den Anteil, der die Delokalisierung eines Elektronenpaares über das übrige Molekül beschreibt. Wird von einer SCF-Wellenfunktion ausgegangen, so sind alle bindenden NLMOs doppelt besetzt und alle virtuellen leer – sie stellen nun eine korrekte Lösung der Hartree-Fock-Gleichung dar.

Ein Anwendungsgebiet der NLMOs ist die Bestimmung des aktiven Raums in einer CASSCF-Rechnung. Dieser kann bei ihrer Benutzung z.T. sogar verkleinert werden, weil die Auswahl der wichtigsten Orbitale leichter fällt. Hierbei ist darauf zu achten, dass zu jedem besetzten MO im aktiven Raum mindestens ein unbesetztes mit aufgenommen wird, das mit dem besetzten korreliert. Darüber hinaus konvergiert eine Multikonfigurationswellenfunktion mit natürlichen Orbitalen oder auch NBOs besser [25, 26].

### 1.1.2 Konische Durchschneidungen

Mit den oben beschriebenen Methoden zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung lassen sich für eine Reaktion die Potentialhyperflächen berechnen, auf denen sich das Kernwellenpaket bewegt. Die diesem Bild zugrunde liegende Born-Oppenheimer-Näherung hat jedoch zur Voraussetzung, dass die Kernbewegung viel langsamer ist als die Elektronenbewegung und folglich die elektronische Wellenfunktion nur parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt. Der Operator für die kinetische Energie der Kerne  $\hat{T}_{\text{nuc}}$  wirkt in dieser Näherung nicht auf die elektronische Wellenfunktion  $\Psi$ . Dann kann die Schrödingergleichung für die Kerne so formuliert werden, dass die Eigenwerte der elektronischen Schrödingergleichung als Potential  $\hat{V}$  wirken:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = \left(\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}\right)\psi(t). \quad (1.21)$$

Kommen sich zwei elektronische Zustände jedoch sehr nah oder tritt sogar eine konische Durchschneidung – ein Entartungspunkt zwischen zwei elektronischen Zuständen – auf, so gilt die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr. Schon eine geringe Änderung der Kerngeometrie kann die elektronische Wellenfunktion

stark verändern. Diese Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung wird als nicht-adiabatische Kopplung bezeichnet. Sie ermöglicht einen strahlungslosen und ultraschnellen Wechsel von einer Potentialhyperfläche auf eine andere. Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{ges}}$ , die in der Born-Oppenheimer-Näherung ein Produkt aus Kern- und elektronischer Wellenfunktion ist (1.2), kann als Linearkombination in der Basis der elektronischen Wellenfunktionen  $|\Psi_i\rangle$  aufgestellt werden. Vereinfachend werden dabei nur die beiden sich kreuzenden Potentialflächen 1 und 2 betrachtet:

$$\Psi_{\text{ges}} \approx |\psi_1\rangle|\Psi_1\rangle + |\psi_2\rangle|\Psi_2\rangle. \quad (1.22)$$

Um die Schrödingergleichung für die Kerne jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung zu erhalten, wird die Wirkung des Kern-Hamilton-Operators  $\hat{H}_{\text{nuc}}$  auf die Gesamtwellenfunktion (1.22) berechnet. Anschließend wird von links mit  $\langle\Psi_1|$  und  $\langle\Psi_2|$  multipliziert und integriert, wobei die Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen ausgenutzt wird. Der kinetische Hamilton-Operator für die Kerne erhält dadurch Terme außerhalb der Diagonalen, die die nicht-adiabatische Kopplung  $K_{12}$  darstellen:

$$\hat{H}_{\text{nuc}}\psi(r_A) = \left\{ \begin{pmatrix} \hat{T}_{\text{nuc}} & K_{12} \\ -K_{12} & \hat{T}_{\text{nuc}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & V_2 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

mit

$$K_{12}(r_A) = - \sum_A \frac{1}{m_A} \left( \underbrace{\langle\Psi_1|\frac{\partial}{\partial r_A}\Psi_2\rangle}_{f_{12}^{(A)}} \frac{\partial}{\partial r_A} + \frac{1}{2} \underbrace{\langle\Psi_1|\frac{\partial^2}{\partial r_A^2}\Psi_2\rangle}_{g_{12}^{(A)}} \right) \quad (1.24)$$

Dabei bezeichnet  $m_A$  die Masse des Atoms  $A$ ,  $r_A$  die Kernkoordinaten und  $\Psi_k$  die elektronischen Wellenfunktionen.  $\hat{K}_{12}$  enthält demnach die erste und zweite Ableitung der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi$  nach den Kernkoordinaten  $r_A$ , also explizit die Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung. Die zweifachen Ableitungen  $g_{12}$  sind zwar sehr viel kleiner als  $f_{12}$ , dürfen jedoch nicht vollständig vernachlässigt werden, da sonst der Hamilton-Operator nicht mehr hermitesch ist. Abhilfe schafft hier das Miteinbeziehen einer Näherung von  $g_{12}$ [27]:

$$g_{12}^{(A)} \approx \frac{\partial}{\partial r_A} f_{12}^{(A)}. \quad (1.25)$$

Die nicht-adiabatischen Kopplungen hängen damit nur noch von den einfachen Ableitungen ab, die quantenchemisch berechnet werden können:

$$K_{12}(r_A) \approx - \sum_A \frac{1}{m_A} \left( f_{12}^{(A)} \frac{\partial}{\partial r_A} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_A} f_{12}^{(A)} \right). \quad (1.26)$$

Mit diesem Ansatz ist es möglich, die Dynamik eines Wellenpaketes auf gekoppelten Potentialflächen zu beschreiben. Besteht das Molekül aus mehr als drei oder vier Atomen, sollte die Zahl der Koordinaten reduziert werden, was z.B. durch Transformation des Hamilton-Operators in reaktive Koordinaten geschehen kann. Im Fall einer ultraschnellen, auf der Femtosekunden-Zeitskala ablaufenden Reaktion schwingen nicht alle Moden des Moleküls an, sondern die Bewegung konzentriert sich auf einige wenige aktive Moden. Dann ist eine Reduktion auf die Beschreibung dieser Bewegungen gerechtfertigt.

Die reaktiven Koordinaten müssen nicht exakt den Koordinaten entsprechen, die den Verzweigungsraum der konischen Durchschneidung aufspannen, diese sollten jedoch soweit in den Koordinaten enthalten sein, dass die Geometrie der konischen Durchschneidungen erreicht wird. Darüber hinaus sollten sie so gewählt werden, dass sie die wesentlichen Geometrieänderungen des Moleküls während der Reaktion beinhalten. In der adiabatischen Beschreibung ist es deshalb auch möglich, *mehrere* konische Durchschneidungen *gleichzeitig* zu behandeln bis hin zu einem ganzen Saum von konischen Durchschneidungen.

Der schwerwiegendste Nachteil dieser Methode liegt wohl in der stark lokalisierten bzw. sogar divergenten Form der Kopplungselemente, die ein sehr enges Gitter in den Dynamikrechnungen erfordern. Aus diesem Grund werden die meisten quantendynamischen Rechnungen im diabatischen Bild durchgeführt. Dabei werden die Ableitungskopplungen der adiabatischen Basis durch Potentialkopplungen mit einer sanfteren Form ersetzt (vgl. [28] und Referenzen darin). Die Koordinaten bestehen dann mindestens aus einer reaktiven Koordinate und einer Kopplungskoordinate, so dass in diesem reduzierten Raum die gleichzeitige Behandlung mehrerer konischer Durchschneidungen kaum möglich ist.

Ein Phänomen, das bei konischen Durchschneidungen auftreten kann, ist das der Berry-Phase [29, 30]. Hierbei handelt es sich um einen Phasensprung der elektronischen Wellenfunktion beim Umkreisen einer konischen Durchschneidung. Da die gesamte Wellenfunktion eindeutig ist, erfährt auch die Kern-Wellenfunktion diesen Phasenwechsel. In Systemen, die eine konische Durchschneidung im energetisch zugänglichen Raum beinhalten, sollte diesem möglichen Phänomen Rechnung getragen werden. Wird die Dynamik auf nur einer Potentialfläche ohne Kopplung in den anderen Zustand betrachtet, kann der Phasenwechsel mit Hilfe eines Vektorpotentials in den Hamilton-Operator mit einbezogen werden [31]. Wird jedoch mit der gekoppelten Schrödingergleichung und den nicht-adiabatischen Kopplungselementen (die selbst als Vektorpotential aufgefasst werden können) gerechnet, sind eventuelle Phaseneffekte schon enthalten (vgl. hierzu auch [30]).

## 1.2 Quantendynamik

Die Bewegung der Atome in einem Molekül wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Kerne (1.3) beschrieben. Kennt man die Kernwellenfunktion  $\psi$  zum Zeitpunkt  $t_0$ , lässt sich daraus die weitere Entwicklung berechnen. Zum Zeitpunkt  $t$  ist die Wellenfunktion somit gegeben durch

$$\psi(t) = \hat{U}(t, t_0)\psi(t_0) \quad (1.27)$$

mit dem Propagator

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}_{\text{nuc}}(t-t_0)}, \quad (1.28)$$

der eine Funktion des Hamilton-Operators für die Kerne  $\hat{H}_{\text{nuc}}$  (1.4) ist. Um die zeitliche Entwicklung – also die Wirkung des Propagators auf die Startwellenfunktion  $\psi(t_0)$  – zu berechnen, gibt es verschiedene numerische Ansätze. In dieser Arbeit wird die Wellenfunktion auf einem äquidistanten Gitter im Koordinatenraum dargestellt. Der Operator der potentiellen Energie wirkt in diesem Raum lokal und kann daher effizient durch punktweise Multiplikation berechnet werden. Um dies auch für den Operator der kinetischen Energie zu ermöglichen, wird die Wellenfunktion mittels Fourier-Transformation in den Impulsraum überführt [32]. Konkret kommt hier die gut parallelisierbare FFTW (*The Fastest Fourier Transform in the West* [33–35]) zum Einsatz. Die Punktdichte sowie das Volumen des Gitters im Ortsraum bestimmen, welche Impulse und damit kinetischen Energien beschrieben werden können. (Näheres dazu in Abschnitt 1.2.2.)

Neben dem Orts- und Impulsraum wird auch die Zeit diskretisiert. Dabei werden so kleine Zeitschritte  $\Delta t$  gewählt, dass der Hamilton-Operator während eines Zeitschrittes als konstant angesehen werden kann. Gleichzeitig hängt die Wahl der Größe eines Zeitschrittes von der Energie des Systems ab, da diese über die Zeit-Energie-Unschärfe gekoppelt sind.

### 1.2.1 Propagatoren

Zur Berechnung der Zeitentwicklung der Startwellenfunktion stehen verschiedene numerische Näherungen des Propagators  $\hat{U}$  zur Verfügung. Eine sehr effiziente Lösung liefert der *Split-Operator* (SPO)[36–38]. Der Hamilton-Operator im Exponenten des Propagators wird in seinen kinetischen und potentiellen Anteil aufgeteilt. Da diese nicht kommutieren, wird der potentielle Anteil je zur Hälfte vor und nach dem kinetischen berechnet, wodurch der Fehler auf  $O(\Delta t^3)$  reduziert wird:

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-\frac{i}{2}\Delta t\hat{V}} e^{-i\Delta t\hat{T}_{\text{nuc}}} e^{-\frac{i}{2}\Delta t\hat{V}} + O(\Delta t^3). \quad (1.29)$$

Der größte Nachteil des SPO besteht wohl in der Tatsache, dass die einzelnen Terme in (1.29) entweder im Orts- oder im Impulsraum lokal sein müssen. Der kinetische Anteil  $\hat{T}_{\text{nuc}}$  darf also keine gemischten Terme (wie z.B.  $\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$  im Laplace-Operator in sphärischen Koordinaten) enthalten, so dass der SPO hauptsächlich für kartesische Koordinaten geeignet ist.

Eine flexiblere Alternative stellt der *Second Order Differencing*-Propagator (SOD) [37, 39] dar. Dabei wird eine um  $\psi(t)$  symmetrische Relation als Taylor-Reihe entwickelt und nach dem linearen Term abgebrochen:

$$\psi(t + \Delta t) - \psi(t - \Delta t) = (e^{-i\hat{H}_{\text{nuc}}\Delta t} - e^{i\hat{H}_{\text{nuc}}\Delta t})\psi(t) \quad (1.30)$$

$$\approx \left( (1 - i\hat{H}_{\text{nuc}}\Delta t) - (1 + i\hat{H}_{\text{nuc}}\Delta t) \right) \psi(t) \quad (1.31)$$

$$\psi(t + \Delta t) \approx \psi(t - \Delta t) - 2i\Delta t \hat{H}_{\text{nuc}}\psi(t). \quad (1.32)$$

Damit der Propagator mit ausreichender Genauigkeit angenähert wird, ist in diesem Fall die Verwendung von äußerst kleinen Zeitschritten (z.B.  $\Delta t = 0.2$  a.u.  $\approx 5$  Attosekunden in dieser Arbeit) nötig, was verglichen mit dem SPO zu einem höheren Rechenaufwand führt.

Genauso flexibel, jedoch mit der Möglichkeit, größere Zeitschritte zu verwenden, arbeitet der Chebychev-Propagator [37, 40], der den Propagator als Polynom entwickelt:

$$e^{-i\hat{H}_{\text{nuc}}t} \approx \sum_{n=0}^N a_n P_n(-i\hat{H}_{\text{nuc}}t). \quad (1.33)$$

Als Polynome  $P_n$  werden die komplexen Chebychev-Polynome  $\Phi_n(\hat{X})$  genutzt, die nun vom Hamilton-Operator abhängen. Dieser wird normiert und geshiftet, so dass seine Eigenwerte von -1 bis 1 und die Polynome von -i bis i reichen. Für die Wellenfunktion zum Zeitpunkt  $t$  erhält man mit dem normierten Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{norm}}$

$$\psi(t) \approx \lambda \sum_{n=0}^N a_n \Phi_n(-i\hat{H}_{\text{norm}})\psi(0) \quad (1.34)$$

mit dem Shift-Parameter  $\lambda$ , der die Normierung des Hamilton-Operators ausgleicht.

Die zeitabhängigen Koeffizienten  $a_n$  werden durch Besselfunktionen bestimmt. Die Wirkung der Chebychev-Polynome  $\Phi_n$  auf die Startwellenfunktion ist durch eine Rekursionsformel festgelegt:

$$\Phi_{n+1}\psi(0) = -2i\hat{H}_{\text{norm}}\Phi_n\psi(0) + \Phi_{n-1}\psi(0) \quad (1.35)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\Phi_0\psi(0) = \psi(0) \quad (1.36)$$

$$\text{und } \Phi_1\psi(0) = -i\hat{H}_{\text{norm}}\psi(0). \quad (1.37)$$

Der Chebychev-Propagator gehört zu den globalen Propagatoren, d.h. er kann die Entwicklung der Wellenfunktion in einem einzigen, auch sehr großen, Zeitschritt berechnen. Ist der Hamilton-Operator jedoch zeitabhängig (z.B. bei Anwesenheit eines Laserfeldes), behilft man sich wieder mit kleinen diskreten Zeitschritten innerhalb derer der Hamilton-Operator als zeitunabhängig angesehen werden kann (z.B.  $\Delta t = 1$  a.u.  $\approx 24$  Attosekunden).

Ein weiterer Vorteil dieses Propagators ist, dass die Genauigkeit der Rechnung durch Einbeziehung von immer mehr Summengliedern soweit erhöht werden kann, bis die Rechengenauigkeit des Computers erreicht ist. (In der Implementierung bedeutet dies, dass der Grenzwert für den Betrag des Entwicklungskoeffizienten  $a_n$ , bis zu dem die Reihe berechnet wird, sehr klein (z.B.  $10^{-20}$ ) gewählt werden kann.)

## 1.2.2 Der Impuls eines Wellenpaketes

Durch Einwirkung eines Laserpulses auf eine Kern-Wellenfunktion im Grundzustand kann ein Wellenpaket (im Grundzustand oder einem elektronisch angeregten Zustand – je nach benutzter Frequenz) erzeugt werden, das der Überlagerung mehrerer Schwingungszustände entspricht. Ein solches zeitabhängiges Wellenpaket bewegt sich auf der Potentialfläche, es besitzt also einen von null verschiedenen Impuls.

Betrachtet man das Wellenpaket nicht in der Basis seiner Normalmoden, sondern in der Ortsdarstellung, lässt sich ein um  $x_0$  zentriertes gaußförmiges Wellenpaket mit homogener Impulsverteilung in der Koordinate  $x$  folgendermaßen darstellen<sup>2</sup>:

$$\psi(x) = e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}} e^{i(k_x x)}. \quad (1.38)$$

Während der erste Term die Form der Einhüllenden des Wellenpaketes bestimmt, lässt sich über den zweiten ein Impuls von  $k_x$  aufprägen. Gemäß der Euler-Formel

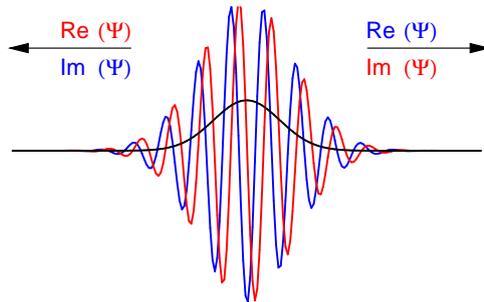
$$e^{i(k_x x)} = \cos(k_x x) + i \sin(k_x x) \quad (1.39)$$

stehen Real- und Imaginärteil der Wellenfunktion wie Cosinus und Sinus zueinander. Wenn also der Realteil an einer Stelle im Ortsraum maximal ist, so

---

<sup>2</sup>Zur Erhöhung der Lesbarkeit werden die Formeln in diesem Abschnitt für eine eindimensionale Wellenfunktion aufgestellt.

besitzt der Imaginärteil genau dort eine Nullstelle. Für seine Ableitung gibt es zwei Möglichkeiten: Der Imaginärteil kann an dieser Stelle ansteigen oder abfallen. Während die Anzahl der Knoten über die Größe des Impulses entscheidet, gibt die Steigung des Imaginärteils an diesem Punkt die Richtung des Impulses an. Betrachtet man zwei nebeneinander liegende Maxima von Real- und Imaginärteil, so propagiert das Wellenpaket in die Richtung des Imaginärteils. Anschaulich betrachtet bedeutet dies: Ein Vertauschen von Real- und Imaginärteil in den Simulationen führt zu einem Richtungswechsel des Wellenpaketes (vgl. Abb. 1.1).



**Abbildung 1.1:** Wenn die rote Kurve den Realteil und die blaue den Imaginärteil beschreibt, bewegt sich das Wellenpaket nach links. Vertauscht man in der Rechnung Real- und Imaginärteil, so bewegt es sich in die andere Richtung (der Imaginärteil läuft stets voraus). Die schwarze Kurve zeigt das Betragsquadrat des Wellenpaketes.

Bei der Simulation von Kern-Wellenpaketen ist die Form des Wellenpaketes im Allgemeinen deutlich komplexer, dennoch gibt es weiterhin eine relative Phase zwischen Real- und Imaginärteil, die die Richtung des Impulses vorgibt.

Die Repräsentation einer Wellenfunktion kann gleichermaßen im Orts- wie im Impulsraum geschehen. Wegen seiner höheren Anschaulichkeit wird allerdings meist nur der Ortsraum betrachtet. Neben der Bedeutung des Impulsraumes zur effizienten Berechnung der Wirkung von  $\hat{T}_{\text{nuc}}$  ist diese Repräsentation jedoch auch gut geeignet, um bestimmte Merkmale eines Wellenpaketes zu verdeutlichen. Deshalb sollen hier einige Aspekte des Impulsraumes bzw. des Impulses eines Wellenpaketes kurz vorgestellt werden.

Die Transformation einer im Ortsraum dargestellten Wellenfunktion  $\psi(x)$  in den Impulsraum geschieht durch eine Fourier-Transformation:

$$\bar{\psi}(k) = \int dx e^{-ikx} \psi(x), \quad (1.40)$$

die bei diskretisierten Werten für Ort ( $x_n$ ) bzw. Impuls ( $k_n$ ) in eine Summe

übergeht:

$$\bar{\psi}(k_n) = \frac{1}{\sqrt{N_x}} \sum_{j=0}^{N_x-1} e^{-ik_n x_j} \psi(x_j), \quad (1.41)$$

wobei nun durch die Wurzel der Gitterpunktzahl  $N_x$  geteilt werden muss, um die Normierung aufrecht zu erhalten. Durch die entsprechende inverse Fourier-Transformation kann  $\bar{\psi}(k_n)$  wieder in den Ortsraum überführt werden.

Zu beiden gleichwertigen Darstellungen der Wellenfunktion gibt es jeweils zugehörige Operatoren für physikalische Observable. Zur Bestimmung des Impulses einer Wellenfunktion im Ortsraum wird der Impulsoperator  $\hat{p}_x = -i \frac{d}{dx}$  angewendet. Die Ableitung der Wellenfunktion nach dem Ort ergibt also den Impuls. Für ein Wellenpaket mit vorgegebener Einhüllender heißt dies, dass bei Erhöhung des Impulses die Knotenzahl steigt.

Für die Wellenfunktion im Impulsraum ist der Impulsoperator lediglich multiplikativer Natur:  $\hat{p}_x = p_x$ . Der Erwartungswert des Ortes einer Wellenfunktion im Impulsraum ist dagegen von ihrer Ableitung abhängig. Für den Ortsoperator im Impulsraum gilt:  $\hat{x} = i \frac{d}{dp_x}$ , es besteht also eine Symmetrie zwischen den von Ort bzw. Impuls abhängigen Operatoren in den beiden Darstellungen. Die Berechnung des Impulserwartungswertes  $\langle p_x \rangle$  wird auf dem Gitter mittels *Fast-Fourier-Transformation* durch

$$\langle p_x \rangle = \langle \psi(x, t) | -i \frac{\partial}{\partial x} | \psi(x, t) \rangle \quad (1.42)$$

$$= \langle \bar{\psi}(k, t) | k_x | \bar{\psi}(k, t) \rangle \quad (1.43)$$

berechnet.

Die Diskretisierung des Raumes auf einem Gitter, wie sie in der vorliegenden Arbeit angewendet wird, führt zu weiteren Beziehungen zwischen Orts- und Impulsdarstellung. Ein eindimensionales Gitter mit  $N_x$  Datenpunkten von  $x_{\min}$  bis  $x_{\max}$  ergibt im Impulsraum ein Gitter der gleichen Punktzahl mit dem Abstand

$$\Delta k_x = \frac{2\pi}{x_{\max} - x_{\min}}. \quad (1.44)$$

Die Genauigkeit, mit der der Impuls der Wellenfunktion bestimmt werden kann, ist demnach durch die Ausdehnung des betrachteten Ortsraums festgelegt. Entsprechend ist die Ortsauflösung  $\Delta x$  mit dem maximalen Impuls verknüpft:

$$k_{\max} = \frac{\pi}{\Delta x}. \quad (1.45)$$

(In dieser Gleichung taucht der Faktor 2 nicht auf, da der Impuls symmetrisch von  $k_{\max}$  bis  $k_{\min}$  läuft.) Durch eine höhere Gitterdichte im Ortsraum können

also größere Impulse beschrieben werden. Dies lässt sich anschaulich dadurch erklären, dass zur Darstellung einer Wellenfunktion mit einer engen Knotenstruktur im Ortsraum ein dichtes Gitter benötigt wird.

Da die Fourier-Transformation periodische Randbedingungen erfordert, die für die meisten Koordinaten nicht gegeben sind, muss gewährleistet werden, dass die Wellenfunktion weder im Orts- noch im Impulsraum das Gitter verlässt. Das „Herauslaufen“ des Wellenpaketes aus dem Gitter im Impulsraum bedeutet, dass höhere Impulse auftreten, als das Gitter darstellen kann. Abhilfe schafft in diesem Fall eine größere Gitterpunktzahl.

## 1.3 Optimal Control Theorie

Mit Hilfe von Quantendynamik auf der einen sowie Femtosekundenspektroskopie auf der anderen Seite ist es heute möglich, die Dynamik von ultraschnellen Reaktionen sowohl theoretisch als auch experimentell sehr genau zu untersuchen. Darauf aufbauend hat sich der Wunsch entwickelt, eine chemische Reaktion durch Laserpulse zu steuern, also z.B. eine bestimmte Bindung eines Moleküls zu brechen und so das Produktverhältnis zu optimieren. Eine Möglichkeit zu solch gezielten Eingriffen bietet die kohärente Kontrolle, wobei speziell geformte ultrakurze Laserpulse benutzt werden [2, 41–46]. Erst seit wenigen Jahren ist das Pulsformen sowohl im Infraroten [47] als auch in dem für photochemische Reaktionen wichtigen UV-Bereich [48–51] experimentell möglich geworden. Während die klassische Ausbeutenoptimierung in der Chemie über Lösungsmittel sowie Druck, Temperatur und Konzentration stattfindet, basiert die kohärente Kontrolle auf schnellen Initialprozessen, bei denen ein Schwingungswellenpaket in die gewünschte Richtung gelenkt wird. Das Auffinden des optimalen Laserfeldes geschieht im Experiment meist durch *Closed-Loop*-Experimente mit Hilfe eines genetischen Algorithmus, der die einzelnen Parameter des Pulsformers variiert und je nach erzielter Ausbeute weiter modifiziert [7]. Auf diese Weise ist es möglich, einen optimalen Laserpuls zu finden, ohne den Mechanismus der Reaktion zu kennen.

Das Vorgehen in der Theorie sieht anders aus. Schon um die Wirkung des ersten Test-Laserfeldes zu berechnen, muss der Hamilton-Operator des Systems bekannt sein. Es ist daher sinnvoll, diese Kenntnis zu nutzen, um die Verbesserung des Laserfeldes nicht genetisch, sondern gezielt durchzuführen [8, 52–56]. Dazu wird ein Funktional  $\mathcal{L}$  aufgestellt, das die Zieldefinition und die erforderlichen Nebenbedingungen enthält. Die Variation des Funktionals  $\mathcal{L}$  nach dem Laserfeld, der Startwellenfunktion sowie einem Lagrange'schen Multiplikator er-

gibt gekoppelte Differentialgleichungen, die iterativ gelöst werden können, um so das optimale Laserfeld zu berechnen.

Das Funktional  $\mathcal{L}$  enthält neben dem Optimierungsziel  $J$  die Intensität des Laserfeldes sowie als Nebenbedingung die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Startwellenfunktion  $\psi_i$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\psi_i(t), \lambda(t), \epsilon(t)) = & J - \alpha_0 \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \\ & - 2\text{Re} \left\{ F \int_0^T \langle \lambda(t) | \hat{H}_{\text{nuc}} + \frac{\partial}{\partial t} | \psi_i(t) \rangle dt \right\}. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Dabei entspricht die Zieldefinition  $J$  meist dem Betragsquadrat des Überlapps der Startwellenfunktion mit einer Zielwellenfunktion  $\psi_f$  zum Endzeitpunkt  $T$  oder des Erwartungswertes eines Ortsoperators  $\hat{P}$ :

$$J = |\langle \psi_i(T) | \psi_f \rangle|^2 \quad (1.47)$$

$$J = \left| \langle \psi_i(T) | \hat{P} | \psi_i(T) \rangle \right|^2. \quad (1.48)$$

Die Verwendung eines Ortsoperators gemäß Gleichung (1.48) bietet sich an, wenn die Wellenfunktion in einem Bereich der Potentialfläche lokalisiert werden soll, ihre genaue Form und ihr Impuls jedoch keine Rolle spielen.

Eine zu hohe Intensität des Laserfeldes wird im Funktional  $\mathcal{L}$  (1.46) durch den *Penalty*-Faktor  $\alpha_0$  verhindert, der mit der – meist als  $\sin^2(t)$  gewählten – *Shape*-Funktion  $s(t)$  zeitabhängig das Laserfeld so stark abschwächt, dass ein sanftes Anschwingen und Abklingen gewährleistet wird. Je nach Zieldefinition wird  $F$  so gewählt, dass sich möglichst separierbare Lösungen finden lassen.

Die Variation des Funktionals  $\mathcal{L}$  führt zu drei gekoppelten Differentialgleichungen: Die Ableitungen nach  $\lambda$  und  $\psi_i$  führen zu den zeitabhängigen Schrödingergleichungen für die Startwellenfunktion und den Lagrange'schen Multiplikator sowie dessen Definition zum Endzeitpunkt  $T$ :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = \hat{H}_{\text{nuc}} \psi_i(t), \quad (1.49)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \lambda(t) = \hat{H}_{\text{nuc}} \lambda(t), \quad \lambda(T) = \psi_f \quad \text{oder} \quad \lambda(T) = \frac{\hat{P} \psi_i(T)}{\|\hat{P} \psi_i(T)\|^2}. \quad (1.50)$$

Der Lagrange'sche Multiplikator  $\lambda$  wird also wie eine Wellenfunktion propagiert. Bei Verwendung eines Ortsoperators wird  $\lambda(T)$  durch Wirkung dieses Operators auf die Startwellenfunktion zum Zeitpunkt  $T$  berechnet und anschließend normiert. Um numerische Probleme durch zu hohe Impulse von  $\lambda$  zu vermeiden,

sollte der Ortsoperator  $\hat{P}$  sanft von null auf eins ansteigen, so dass die Form von  $\lambda$  keine Stufen aufweist.

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass  $J$  gemäß Gleichung (1.47) als Betragsquadrat des Überlapps der Startwellenfunktion  $\psi_i$  zum Zeitpunkt  $T$  mit der Zielwellenfunktion  $\psi_f$  definiert wird. Dann ist folgende Festlegung für  $F$  günstig:

$$F = \langle \psi_i(T) | \psi_f \rangle. \quad (1.51)$$

Die Variation des Funktionals  $\mathcal{L}$  nach dem Laserfeld  $\epsilon$  kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Eine Möglichkeit, die Wirkung des neuen, optimierten Feldes direkt in die Kontrollrechnung einzubauen (*immediate feedback*) ergibt sich, wenn die folgende Variation des Funktionals auf null gesetzt wird:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \epsilon} = \mathcal{L}(\psi_i^{k+1}, \lambda^k, \epsilon^{k+1}) - \mathcal{L}(\psi_i^{k+1}, \lambda^k, \epsilon^k). \quad (1.52)$$

Der hochgestellte Index gibt an, mit welchem Laserfeld die entsprechende Wellenfunktion propagiert wird. Der Hamilton-Operator wird für die Variation nach  $\epsilon$  aufgeteilt in

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \hat{H}_{\text{nuc},0} - \mu \epsilon(t). \quad (1.53)$$

Mit der Relation  $\epsilon^{k+1} = \epsilon^k + \delta \epsilon$  und unter Vernachlässigung der Terme, die vom Quadrat der Feldänderung  $(\delta \epsilon)^2$  abhängen, erhält man dann für den neuen Laserpuls die folgende Gleichung:

$$\epsilon^{\text{new}}(t) = -\frac{s(t)}{\alpha_0} \text{Im} \left\{ \langle \psi_i^{k+1}(t) | \lambda^k(t) \rangle \langle \lambda^k(t) | \mu | \psi_i^{k+1}(t) \rangle \right\}. \quad (1.54)$$

Diese Formel für das neue E-Feld hat sich besonders bewährt, wenn das Startlaserfeld noch sehr weit von der optimalen Lösung entfernt liegt. Es können jedoch Konvergenzprobleme auftreten, die bei Verwendung eines etwas veränderten Algorithmus umgangen werden. Das beste mit Gleichung (1.54) erhaltene Laserfeld kann mit der folgenden Variante weiter optimiert werden. Dazu wurde die Variation von  $\mathcal{L}$  nach  $\epsilon$  ohne Vernachlässigung der Terme, die  $(\delta \epsilon)^2$  enthalten, in dieser Arbeit wie folgt durchgeführt:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \epsilon} = & -\alpha_0 \int_0^T \frac{(\epsilon^{k+1}(t))^2 - (\epsilon^k(t))^2}{s(t)} dt \\ & + 2 \text{Re} \left\{ \langle \psi_i(T) | \psi_f \rangle \int_0^T \langle \lambda^k(t) | \frac{-1}{i} \mu (\epsilon^{k+1}(t) - \epsilon^k(t)) | \psi_i^{k+1}(t) \rangle dt \right\}. \end{aligned} \quad (1.55)$$

Mit Hilfe der Relationen

$$(\epsilon^{k+1}(t))^2 - (\epsilon^k(t))^2 = (\epsilon^{k+1}(t) + \epsilon^k(t)) (\epsilon^{k+1}(t) - \epsilon^k(t)) \quad (1.56)$$

$$\text{sowie } \epsilon^{k+1}(t) - \epsilon^k(t) = \delta\epsilon \quad (1.57)$$

erhält man daraus

$$\begin{aligned} \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\epsilon} = - \int_0^T \left( \alpha_0 \frac{\epsilon^{k+1}(t) + \epsilon^k(t)}{s(t)} \right. \\ \left. + 2\text{Im} \left\{ \langle \psi_i(T) | \psi_f \rangle \langle \lambda^k(t) | \mu | \psi^{k+1}(t) \rangle \right\} \right) \delta\epsilon dt. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Da  $\delta\epsilon$  nicht eingeschränkt werden soll, muss der restliche Integrand null werden. Aus Gleichung (1.50) und der Unitarität des Zeitentwicklungsoperators ergibt sich außerdem:

$$\langle \psi_i(T) | \psi_f \rangle = \langle \psi_i^{k+1}(t) | \lambda^k(t) \rangle. \quad (1.59)$$

Für das neue Laserfeld erhält man somit eine Lösung, die nun auch die vorangegangenen Laserfelder enthält:

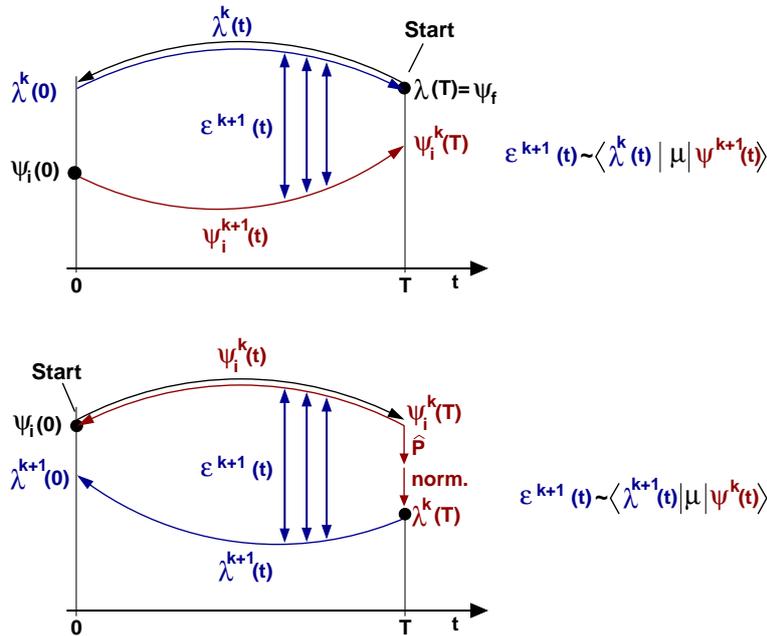
$$\epsilon^{k+1}(t) = -\epsilon^k(t) - \frac{s(t)}{\alpha_0} \text{Im} \left\{ \langle \psi_i^{k+1}(t) | \lambda^k(t) \rangle \langle \lambda^k(t) | \mu | \psi_i^{k+1}(t) \rangle \right\}. \quad (1.60)$$

Zu einem ähnlichen Ergebnis mit anderem Vorzeichen kommen Kosloff und Tannor in [57], wobei hier Terme mit  $(\delta\epsilon)^2$  berücksichtigt werden, aber ein Term mit dem Produkt  $(\delta\epsilon)\epsilon$  vernachlässigt wird.

Während der Optimierungen stellte sich heraus, dass die gemäß Gleichung (1.60) optimierten Laserfelder im Laufe der Iterationen an Intensität zunehmen. Deshalb wurde der Faktor  $\frac{s(t)}{\alpha_0}$ , der die Intensität reduziert, vor den gesamten Ausdruck gezogen. Zusätzlich wurde ein Parameter  $l$  eingeführt, über den beeinflusst werden kann, wie stark die Änderung von einer Iteration zur nächsten ist. Insgesamt sieht die Gleichung für das Laserfeld nun folgendermaßen aus:

$$\epsilon^{\text{new}}(t) = -\frac{s(t)}{\alpha_0} \left( \epsilon^k(t) + \frac{1}{l} \text{Im} \left\{ \langle \psi_i^{k+1}(t) | \lambda^k(t) \rangle \langle \lambda^k(t) | \mu | \psi_i^{k+1}(t) \rangle \right\} \right). \quad (1.61)$$

Da die Differentialgleichungen (1.49), (1.50) und (1.54) bzw. (1.61) gekoppelt sind, muss ihre Berechnung iterativ geschehen. Dafür wurden verschiedene Lösungen vorgeschlagen, bei denen die Wirkung des neuen Laserfeldes möglichst direkt in den Optimierungsalgorithmus eingreift. Meist wird folgendermaßen vorgegangen (vgl. Abb. 1.2 oben): Die Zielwellenfunktion  $\psi_f = \lambda(T)$  wird mit einem Startlaserfeld rückwärts propagiert bis  $t = 0$ . Hier kann eine erste Berechnung des Überlapps zwischen Start- und Zielwellenfunktion und damit die



**Abbildung 1.2:** Schema zur Berechnung eines optimalen Laserfeldes. Oben mit einer Zielwellenfunktion, unten wird auf den Erwartungswert des Operators  $\hat{P}$  optimiert. Dabei wird jeweils zunächst die in schwarz skizzierte Propagation durchgeführt, die oben einer Rückwärts- und unten einer Vorwärtspropagation entspricht. Anschließend wird das neue Laserfeld während der gleichzeitigen Propagation von Zielwellenfunktion ( $\lambda$ , blau) und Startwellenfunktion ( $\psi_i$ , rot) berechnet.

Bestimmung der Güte des Laserfeldes stattfinden. Anschließend erfolgt die Vorwärtspropagation von  $\psi_i$  sowie  $\lambda$  und die gleichzeitige Bestimmung des neuen Laserfeldes  $\epsilon^{\text{new}}$  zu jedem Zeitpunkt. Dabei wird  $\lambda$  mit dem ursprünglichen Laserfeld propagiert, so dass es zum Zeitpunkt  $T$  wieder genau der Zielwellenfunktion  $\psi_f$  entspricht. Auf  $\psi_i$  dagegen wirkt das neue Laserfeld.

Etwas anders läuft die Optimierung ab, wenn auf den Erwartungswert eines Operators optimiert wird (Abb. 1.2 unten). Da hier zunächst keine Zielwellenfunktion bekannt ist, wird mit der Vorwärtspropagation von  $\psi_i(0)$  bis  $t = T$  gestartet. Zu diesem Zeitpunkt wird der Operator auf die Wellenfunktion angewendet und das Ergebnis normiert, was zur Hilfswellenfunktion  $\lambda(T)$  führt. Anschließend läuft die Rückwärtspropagation von  $\psi_i$  mit dem alten und  $\lambda$  mit dem neuen Laserfeld.



## 2 Die Ringöffnung des Cyclohexadien

Die Reaktion des Cyclohexadien (CHD) zu all-cis-Hexatrien (cZc-HT) stellt ein Lehrbuchbeispiel für elektrozyklische Reaktionen dar und wurde experimentell [58–63] wie theoretisch [27, 64–73] untersucht. Das gebildete Produkt entspricht den Woodward-Hoffmann-Regeln, die eine photochemische konrotatorische Ringöffnung voraussagen. Durch Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich wird CHD in einen elektronischen Zustand mit  $1B_2$ -Symmetrie angeregt. Von dort gelangt das System in den zweifach angeregten  $2A_1$ -Zustand. Dieser Übergang, der wegen der unterschiedlichen Symmetrie der beiden Zustände erlaubt ist, vollzieht sich innerhalb weniger Femtosekunden nahezu vollständig. Experimente lieferten hier Werte zwischen 10 fs (Resonanz-Raman-Untersuchungen [62]) und 43 fs (zeitabhängige Ionisation durch intensive Laserfelder [63]). Vom optisch dunklen  $2A_1$ -Zustand kann das System durch mehrere energetisch zugängliche konische Durchschneidungen in den Grundzustand zurückkehren, wobei eine Produktverteilung von 60 % CHD zu 40 % cZc-HT beobachtet wird. Insgesamt vollzieht sich die Ringöffnung in weniger als 250 fs. Das cZc-HT isomerisiert schließlich innerhalb einiger hundert Femtosekunden bis Picosekunden weiter zu den stabileren trans-Isomeren [60, 61].

### 2.1 Dynamik der Ringöffnung: bisheriger Kenntnisstand

Neben den quantenchemischen Rechnungen, die in den Gruppen um Olivucci, Bernardi und Robb durchgeführt wurden, wurde auch die Dynamik der Ringöffnung mit verschiedenen Methoden untersucht. In [72] wird ein *restricted open-shell* Kohn-Sham-Ansatz (ROKS) [74] benutzt, der das Einbeziehen aller Freiheitsgrade der Kernbewegungen zulässt und die experimentell bestätigte konrotatorische Ringöffnung mittels Moleküldynamik-Rechnungen auf dem  $1B_2$ -Zustand beschreibt. Es ist mit diesem Ansatz nicht möglich, den zweifach angeregten Zustand  $2A_1$  miteinzubeziehen sowie den Durchgang durch die konischen

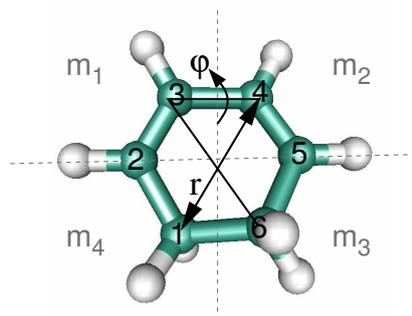
Durchschneidungen, da stets von der Born-Oppenheimer-Näherung ausgegangen wird und die Kerne nicht quantenmechanisch beschrieben werden.

Ein anderer vielversprechender Ansatz zur Beschreibung von photochemischen Reaktionen, der jedoch bislang nicht auf die Ringöffnung des Cyclohexadiens angewandt wurde, ist das *ab initio multiple spawning* (AIMS) [75]. Das Kernwellenpaket wird hierbei durch ein Produkt aus Gaußfunktionen fester Breite und Form beschrieben, die sich gemäß der klassischen Mechanik auf Potentialflächen bewegen, die *on the fly* mit *ab initio*-Methoden berechnet werden. Beim Erreichen einer konischen Durchschneidung werden neue Basisfunktionen im gekoppelten Zustand erzeugt (*spawn*) und die angeregten entsprechend in ihrer Amplitude reduziert. Interferenzeffekte der Wellenfunktion sowie die Wechselwirkung mit einem Laserfeld werden jedoch nicht exakt berechnet.

Im Falle der Ringöffnung des Cyclohexadien, die auf der Femtosekunden-Zeitskala abläuft, scheint eine Betrachtung *aller* Moden nicht nötig, da die Umverteilung der Energie von den anfänglich anschwingenden Moden auf die übrigen mehr Zeit benötigt, als für die Rückkehr in den Grundzustand gemessen wurde. Die Quantennatur der Kerne ist hingegen in dieser Reaktion, an der mehrere konische Durchschneidungen beteiligt sind, von entscheidender Bedeutung. Die Beschreibung der Ringöffnung mittels Wellenpaketpropagationen auf *ab initio*-Potentialflächen unter voller Berücksichtigung der quantenmechanischen Eigenschaften der Kerne erscheint daher sinnvoll, zumal nur mit dieser Methode die kohärente Wechselwirkung des Moleküls mit einem Laserfeld exakt berechnet werden kann. Dies setzt allerdings eine Beschränkung auf einige wenige Freiheitsgrade voraus, die mit Bedacht eruiert werden müssen.

Aufbauend auf dem in den Gruppen um Olivucci, Bernardi und Robb berechneten *minimum energy path* (MEP) wurden von A. Hofmann reaktive Koordinaten entwickelt, die es erlauben, das hochdimensionale Problem der Ringöffnung zu reduzieren [69]. Es wurden Koordinaten gewählt, die alle für die Reaktion „kritischen“ Geometrien sowie Projektionen der wichtigsten beteiligten Normalmoden beinhalten [71]. Der jeweilige Anteil dieser Normalmoden ist dabei an verschiedenen Punkten der Potentialfläche unterschiedlich. Eine reine Normalmodenentwicklung wäre für dieses reaktive System kaum möglich, da sehr viele Normalmoden berücksichtigt werden müssten, um die gesamte Reaktion beschreiben zu können. Die stattdessen hier benutzten reaktiven Koordinaten sind die Diagonale  $r$ , die ein asymmetrisches Eindrehen des Ringes beschreibt, das zum Erreichen der konischen Durchschneidungen nötig ist, sowie der Diederwinkel zwischen den beiden Diagonalen, der die  $C_2$ -symmetrische Öffnung des Ringes aus der Planarität beinhaltet (Abb. 2.1).

Mit diesen Koordinaten lässt sich der kinetische Anteil des Hamilton-



**Abbildung 2.1:** Die reaktiven Koordinaten zur Beschreibung der Ringöffnung des Cyclohexadiens.

Operators in atomaren Einheiten wie folgt aufstellen[69]:

$$T_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{B}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \left( \frac{B}{r^2} + \frac{\tilde{B}}{\tilde{r}^2} \right) \left( \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right\}. \quad (2.1)$$

Die inversen reduzierten Massen  $B$  und  $\tilde{B}$  werden berechnet, indem die C-Atome C1, C3, C4 und C6 als vier Massepunkte des Systems ausgezeichnet werden. Diesen werden die Massen der mit ihnen verbundenen Wasserstoffatome zugeschlagen. Die Massen der übrigen C-Atome (C2 und C5) werden zwischen den mit ihnen verbundenen Massepunkten aufgeteilt (s. Abb. 2.1). Damit ergibt sich

$$B = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_4}, \quad (2.2)$$

$$\tilde{B} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3}. \quad (2.3)$$

Der Hamilton-Operator enthält außerdem noch den Winkel  $\vartheta$  zwischen der Diagonalen und der C3-C4-Bindung, der jedoch für die Dynamik weit weniger wichtig ist als  $r$  und  $\varphi$  und deshalb konstant gehalten wird [69].

In diesen Koordinaten wurden Potentialflächen für den dunklen  $2A_1$ -Zustand sowie den elektronischen Grundzustand entwickelt und die Ringöffnungsreaktion vom  $2A_1$ -Zustand bis zur Produktbildung (bzw. Rückkehr zum Edukt) beschrieben [27, 69–71]. Es zeigte sich, dass sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Produktverteilung sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Das reduzierte System bildet folglich die Realität sehr gut ab. Die Rückkehr in den Grundzustand durch die konischen Durchschneidungen wird nicht-adiabatisch beschrieben, d.h. unter expliziter Einbeziehung der nicht-

adiabatischen Kopplungen  $K_{12}$  in den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \begin{pmatrix} T_{\text{nuc}} + V_{11} & K_{12} \\ -K_{12} & T_{\text{nuc}} + V_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Durch diese Herangehensweise ist es möglich, mehrere konische Durchschneidungen gleichzeitig zu behandeln. Im Fall des CHD sind dies ein CoIn minimaler Energie,  $\text{CoIn}_{\text{min}}$ , und ein CoIn, der unter Beibehaltung der  $C_2$ -Symmetrie erreicht werden kann ( $C_2$ -CoIn) und bei etwas höherer potentieller Energie liegt. Um die statischen Effekte weiterer Koordinaten auf die Kopplungseffizienz mit einzubeziehen, wurden deren Anteile auf die Kopplungselemente der reaktiven Koordinaten projiziert (näheres hierzu sowie zur Berechnung der nicht-adiabatischen Kopplungselemente in [27] und [30]).

## 2.2 Die Franck-Condon-Region des Cyclohexadien

Die Dynamik der Ringöffnung nach der Laseranregung ist also schon recht genau bekannt. Nun ist es von großem Interesse, diese Reaktion zu kontrollieren. Um die Kontrollierbarkeit durch geformte Laserpulse untersuchen zu können, muss die Reaktionsbeschreibung im Gegensatz zu [30] im Grundzustand beginnen und die Laseranregung von dort in den  $1B_2$ -Zustand beinhalten. Die dafür benötigten Energien des spektroskopischen  $1B_2$ -Zustandes sowie das Übergangsdipolmoment  $\mu_{AB}$  zwischen dem  $1A_1$ - und dem  $1B_2$ -Zustand wurden in dieser Arbeit quantenchemisch berechnet, basierend auf dem in [64] beschriebenen MEP.

Die mit MOLPRO [76] durchgeführten Rechnungen auf CASSCF-Niveau untersuchen die energetische Lage der drei untersten elektronischen Zustände entlang des MEP vom Franck-Condon Punkt des CHD bis zur konischen Durchschneidung zwischen  $1B_2$  und  $2A_1$  (Abb. 2.3). In diesem Bereich besitzt der  $2A_1$ -Zustand Rydberg-Charakter, weshalb zu seiner korrekten Beschreibung elaborierte quantenchemische Methoden eingesetzt werden müssen. Der 6-31+G\* Basis-Satz wurde deshalb um eine Rydberg-artige p-Funktion (mit einem Exponenten von 0.021) erweitert. Der aktive Raum besteht aus 5 symmetrischen und 7 antisymmetrischen Orbitalen bezüglich der  $C_2$ -Symmetrie, in die 8 Elektronen verteilt werden. Bei der energetischen Lage der Orbitale (vgl. Abb. 2.2) fällt auf, dass im Bereich des LUMO-Orbitals (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) viele weitere diffuse Orbitale existieren. Daraus ergibt sich die recht hohe Zustandsdichte, die eine exakte Methode erfordert.

Um die korrekte relative energetische Lage der Valenz- und Rydbergzustände zu erhalten, ist es nötig, die dynamische Elektronenkorrelation mit einzubeziehen. Deshalb wurden aufbauend auf den CASSCF-Ergebnissen CASPT2-

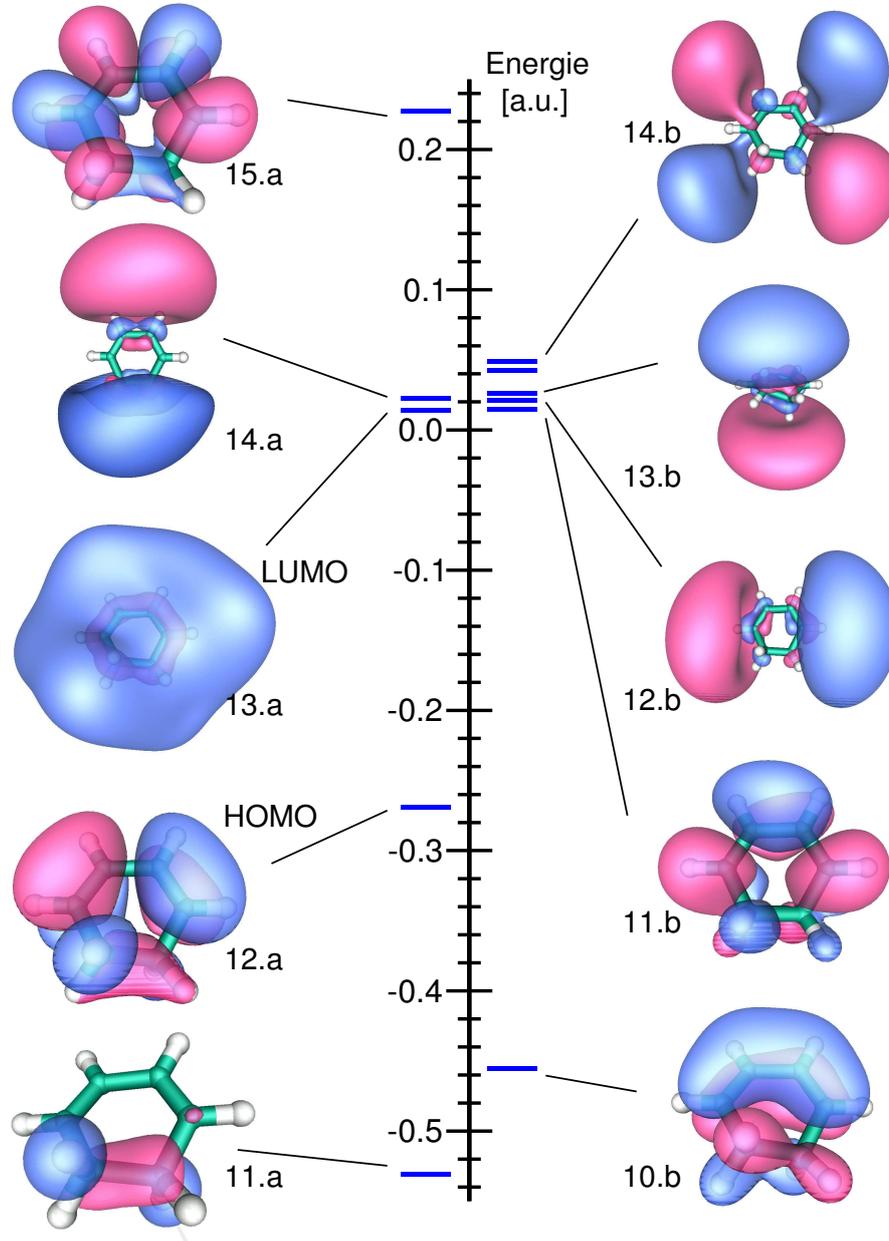
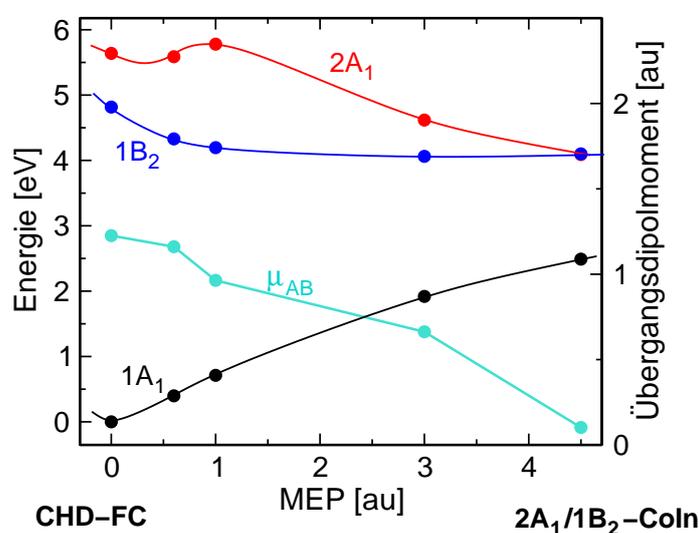


Abbildung 2.2: Orbitale und ihre Energien am CHD-FC, aufgeteilt nach a- und b-Symmetrie bzgl. der  $C_2$ -Drehung.

Rechnungen durchgeführt. Die Anregung in den  $1B_2$ -Zustand entspricht der Anregung eines Elektrons vom höchsten besetzten Molekülorbital (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) ins zweitniedrigste unbesetzte (LUMO+1). Dieses niedrigste  $\pi^*$ -Orbital wird im weiteren Verlauf der Reaktion sehr bald zum niedrigsten unbesetzten. Der  $2A_1$ -Zustand entspricht bei der FC-Geometrie einer Einfachanregung in das LUMO, das Rydberg-artige s-Orbital 13.a. Die Anregungsenergien betragen nach der CASPT2-Rechnung für den  $1B_2$ -Zustand 4.82 eV und für den  $2A_1$ -Zustand 5.64 eV. Sie stimmen mit den experimentellen Werten von 4.94 eV und 5.39 eV mit einer Abweichung von nur 2 bzw. 5 % sehr gut überein.



**Abbildung 2.3:** Die drei niedrigsten elektronischen Zustände und das Übergangsdipolmoment  $\mu_{AB}$  zwischen  $1A_1$  und  $1B_2$  entlang des MEP von der CHD-Franck-Condon-Geometrie zum  $S_2/S_1$ -CoIn. Hier entarten die beiden angeregten Zustände und das Übergangsdipolmoment verschwindet.

Im weiteren Verlauf des MEP verliert der  $2A_1$ -Zustand seinen Rydberg-Charakter, was zunächst zu einem Anstieg der Energie führt (Abb. 2.3). Er geht nun in einen Valenzzustand über, entsprechend einer Doppelanregung vom HOMO ins LUMO, dessen Form dann dem Orbital 11.b in Abb. 2.2 entspricht. Diese Doppelanregung wird im weiteren Verlauf der Reaktion soweit stabilisiert, dass es zu einem Schnittpunkt mit dem  $1B_2$ -Zustand kommt, im Folgenden  $S_2/S_1$ -CoIn genannt. Das Übergangsdipolmoment zwischen  $1A_1$ - und  $1B_2$ -Zustand fällt währenddessen auf beinahe null ab. Diese Tatsache hat weitreichende Konsequenzen für die Laserkontrolle, da sich die Wechselwirkung mit dem Laserfeld

und damit das Kontrollfenster auf diesen sehr kleinen Bereich der Potentialflächen beschränkt.

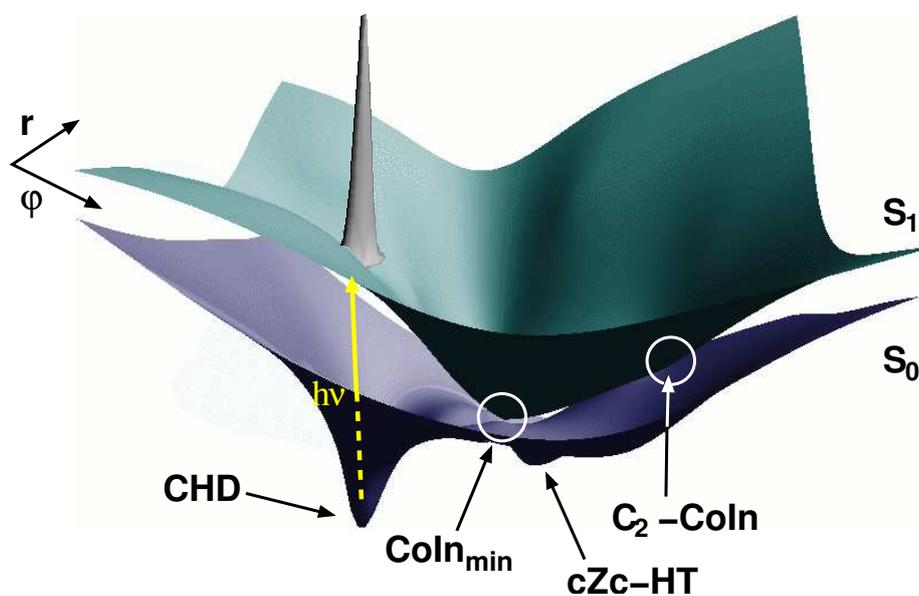
Mit den neuen quantenchemischen Ergebnissen ließen sich die Potentialflächen vervollständigen: Die Energiewerte des MEP wurden auf die reaktive Koordinate  $\varphi$  projiziert. Entsprechend [77] wird das Potential in der Koordinate  $r$  harmonisch mit einer Schwingungsfrequenz von  $1000\text{ cm}^{-1}$  genähert. In atomaren Einheiten unter Verwendung der reduzierten Massen ergibt sich die Formel für das Potential in  $r$  damit zu

$$V(r; \varphi) = 0.189 r^2 + V_0(\varphi). \quad (2.5)$$

Der  $r$ -Wert minimaler Energie liegt also im Grund- und angeregten Zustand im Franck-Condon-Bereich exakt übereinander. Daraus werden sich später noch Folgen für die Kontrollierbarkeit des Systems geben. Zur Bestätigung der Schwingungsfrequenz in  $r$  wurde ein quantenchemischer Scan entlang des Winkels  $\alpha$  zwischen den Kohlenstoffatomen C1, C2 und C3 durchgeführt, der für kleine Auslenkungen eine gute Näherung für  $r$  darstellt. Diese Rechnungen ergaben, dass der minimale  $\alpha$ -Wert im angeregten Zustand um ca.  $0.1^\circ$  vom Wert im Grundzustand ( $116.53^\circ$ ) abweicht. Umgerechnet auf die reaktive Koordinate entspricht das einer Auslenkung von ca.  $0.003$  Bohr, was etwa ein Zehntel des Abstands zweier Gitterpunkte ist und somit vernachlässigt werden kann. Auch die Schwingungsfrequenz von  $1000\text{ cm}^{-1}$  konnte bestätigt werden: Ein harmonischer Fit an die durch den Scan ermittelten Werte führte zu einer Schwingungsfrequenz von ca.  $1180\text{ cm}^{-1}$ . Dieser leicht erhöhte Wert lässt sich dadurch erklären, dass beim Scan nur der Winkel verändert und die restliche Geometrie nicht relaxiert wurde.

Um die neuen quantenchemischen Ergebnisse mit den schon vorhandenen Flächen zu verbinden, wurden sie zunächst energetisch an die Lage der übrigen, auf dem CASSCF-Niveau berechneten, Werte angepasst. Aus experimentellen Arbeiten ist bekannt, dass innerhalb weniger Femtosekunden ein vollständiger Populationstransfer vom ursprünglich angeregten  $1B_2$ -Zustand in den  $2A_1$ -Zustand stattfindet [62]. Die Kopplung zwischen den beteiligten angeregten Zuständen muss demnach so stark sein, dass ein Verschmelzen der beiden Zustände (durch *Thin-Plate-Spline*-Interpolation [78] zwischen den beiden berechneten Bereichen) zu *einem* adiabatischen Zustand gerechtfertigt scheint. Von nun an wird folglich der  $1A_1$ -Zustand als Grundzustand  $S_0$  und der aus  $1B_2$  und  $2A_1$  zusammengesetzte Zustand als angeregter Zustand  $S_1$  bezeichnet.

Die sich so ergebenden Flächen in den reaktiven Koordinaten  $r$  und  $\varphi$  sind in Abb. 2.4 dargestellt. Hier ist auch die Anregung eines Wellenpaketes aus dem Grundzustand des CHD angedeutet. Neben den Grundzustandsgeometrien beider Isomere sind hier auch die beiden konischen Durchschneidungen zu erkennen.



**Abbildung 2.4:** Die Potentialflächen in reaktiven Koordinaten. Die Grundzustandsgeometrien von CHD und cZc-HT sowie die konischen Durchschneidungen zwischen Grundzustand (blau) und angeregtem Zustand (grün) sind markiert. Die Fläche stellt den für die nachfolgenden quantendynamischen Rechnungen verwendeten Bereich dar:  $r = 3.8 \dots 6.6$  bohr,  $\varphi = -0.1 \dots 0.72$  rad.

Der  $\text{CoIn}_{\text{min}}$  liegt recht nahe am Minimum des angeregten Zustands, während das Erreichen des  $\text{C}_2\text{-CoIn}$  (unter Beibehaltung der  $\text{C}_2$ -Symmetrie möglich) eine höhere Energie sowie eine größere Auslenkung in  $\varphi$  voraussetzt.

Die Konstruktion der zweidimensionalen Fläche für das Übergangsdipolmoment  $\mu_{AB}$  geschah unter der Annahme, dass dieses unabhängig von  $r$  ist, da eine Auslenkung dieser Koordinate aus ihrem Grundzustandswert erst beim Übergang in den dunklen Zustand stattfindet. Entlang der Koordinate  $\varphi$  wurden die quantenchemisch berechneten Werte für  $\mu_{AB}$  mittels *Thin-Plate-Spline*-Verfahren interpoliert.

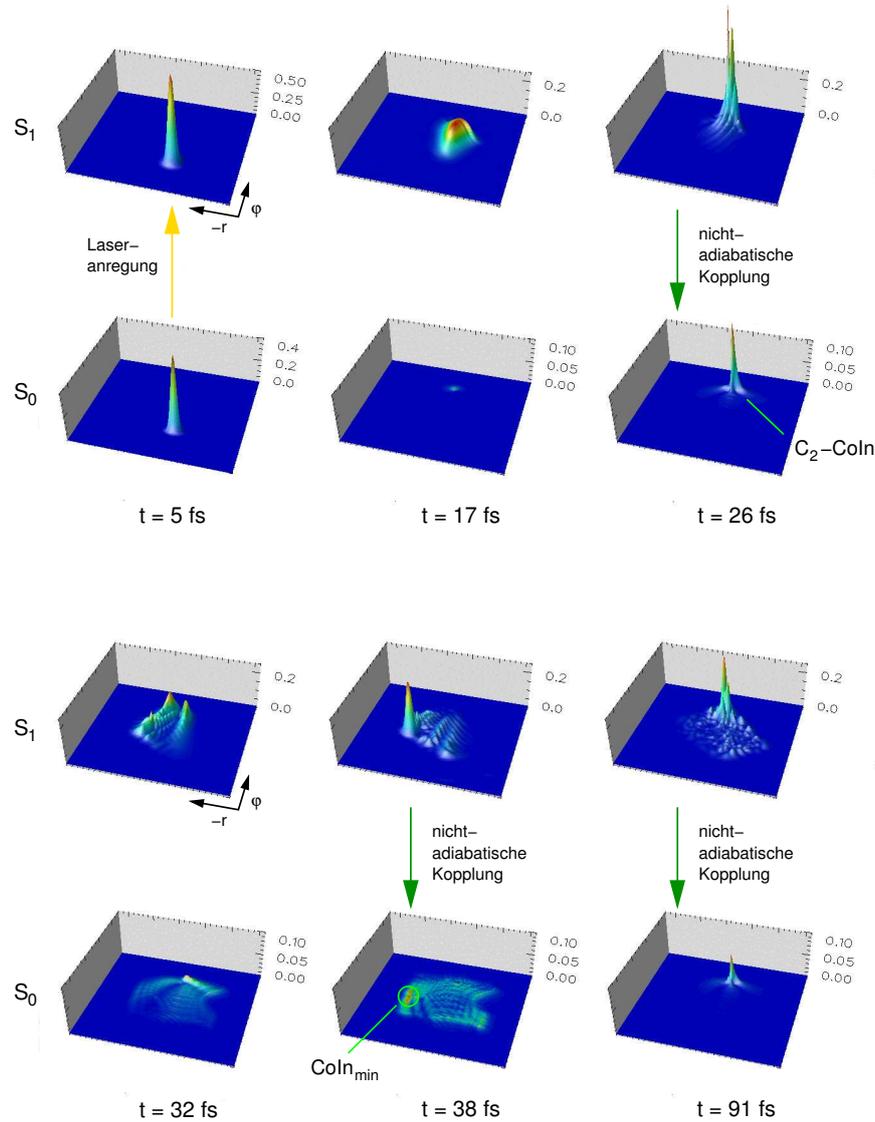
## 2.3 Quantendynamik auf den gekoppelten Potentialflächen

Mit den im vorangegangenen Abschnitt 2.2 ermittelten Potentialflächen und dem Übergangsdipolmoment sowie dem in Abschnitt 2.1 vorgestellten Hamilton-Operator in reaktiven Koordinaten können nun quantendynamische Rechnungen durchgeführt werden. Hierbei wird die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Kerne gelöst, wobei der Hamilton-Operator neben den Potentialflächen und dem Anteil der kinetischen Energie auch die nicht-adiabatische Kopplung  $K_{12}$  sowie die Laserkopplung enthält. Letztere wird semiklassisch berechnet mit dem Übergangsdipolmoment  $\mu_{12} = \mu_{AB}$  und dem elektrischen Feld  $\epsilon(t)$ :

$$i\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{\text{nuc}} + V_{11} & K_{12} - \mu_{12}\epsilon(t) \\ -K_{12} - \mu_{12}\epsilon(t) & T_{\text{nuc}} + V_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Die Startwellenfunktion wird dabei gaußförmig gewählt; ihre Breite wird bestimmt, indem das Minimum des CHD-Isomers harmonisch angenähert wird, so dass die Gaußfunktion einer Eigenfunktion entspricht. Die Kopplung an den Entartungspunkten der Flächen wird – wie in Abschnitt 2.1 erläutert – durch quantenchemisch berechnete nicht-adiabatische Kopplungselemente beschrieben. Sowohl im kinetischen Hamilton-Operator als auch in der Wirkung der Kopplungselemente tauchen Produkte von Orts- und Ableitungsoperatoren auf. Dadurch kann der sehr effiziente Split-Operator nicht eingesetzt werden und es wird stattdessen mit dem SOD-Schema [37, 39] oder dem Chebyshev-Operator [37, 79] gerechnet (s. Abschnitt 1.2.1).

Die Anregung geschieht durch einen ultrakurzen gaußförmigen Laserpuls mit einer Wellenlänge von 212 nm und einer Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum* FWHM) von 4 fs. Diese recht hohe Blauverschiebung zur Energiedifferenz der benutzten Potentialflächen von 231 nm wurde ausgewählt, da sie mit

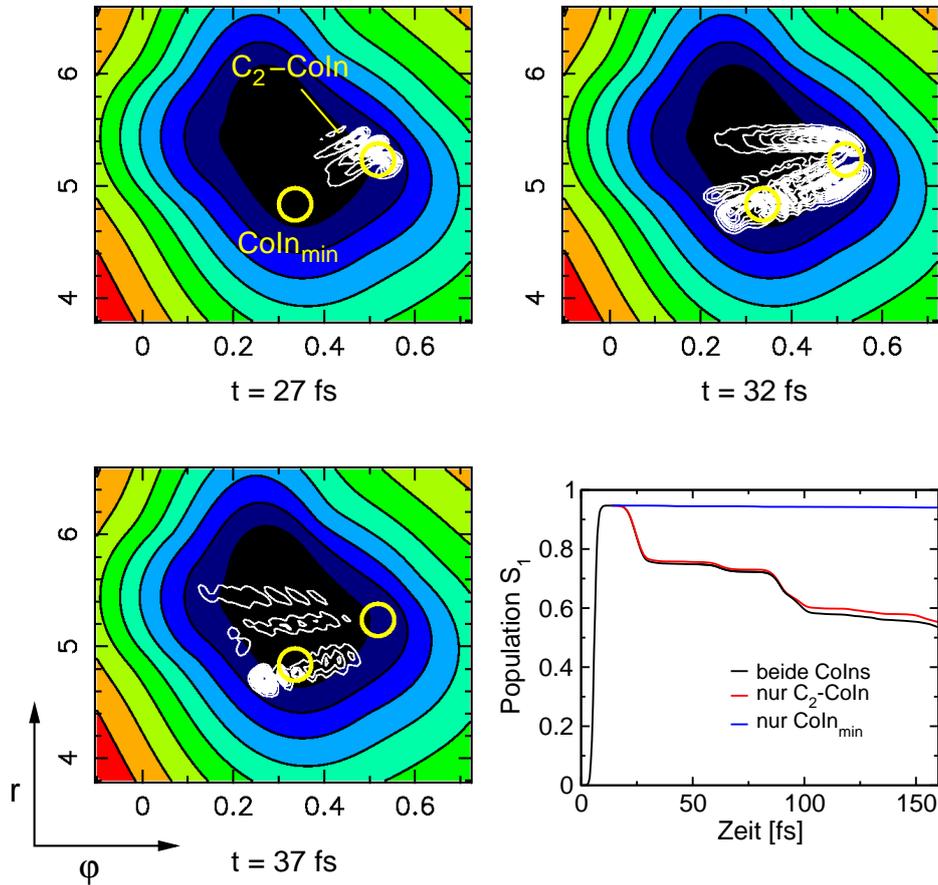


**Abbildung 2.5:** Dynamik nach Anregung durch einen gaußförmigen Laserpuls. Nach der Anregung wird der verbleibende Anteil des Wellenpaketes im Grundzustand weggedämpft, um die Anteile sichtbar zu machen, die durch eine konische Durchschneidung in den Grundzustand koppeln. Man beachte dazu auch die veränderte Skalierung ab  $t = 17$  fs. Das Wellenpaket gelangt im angeregten Zustand zu beiden konischen Durchschneidungen. Die Schnappschüsse bei 26 fs und 38 fs zeigen für beide CoIns den Zeitpunkt maximaler Kopplung in den Grundzustand. Bei  $t \approx 91$  fs lokalisiert sich das Wellenpaket erneut am  $C_2$ -CoIn.

95 % die höchste Anregungseffizienz aufwies. Nach der Anregung oszilliert das Wellenpaket im angeregten Zustand und erreicht beide konischen Durchschneidungen (s. Abb. 2.5). Die  $C_2$ -symmetrische Durchschneidung  $C_2$ -CoIn liegt recht genau am Umkehrpunkt des Wellenpaketes, wodurch es sich hier lokalisiert und effektiv in den Grundzustand koppeln kann (vgl. Abb. 2.6 links oben sowie die große erste Stufe in der schwarzen Populationskurve in Abb. 2.6 rechts unten).

Wenn das Wellenpaket die konische Durchschneidung  $CoIn_{min}$  überstreicht, koppelt nur ein sehr geringer Teil in den Grundzustand. Der Umkehrpunkt in diesem Bereich der Potentialfläche liegt hinter der konischen Durchschneidung  $CoIn_{min}$  (Abb. 2.6 links unten). Dieses Verhalten entspricht genau den in [27] beschriebenen Rechnungen, die erst nach der Laseranregung am  $S_2/S_1$ -CoIn anfangen. Wie dort entsprechen auch hier die Produktverteilung und die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gut den experimentellen Werten: Während der ersten 150 fs sind 50 % des angeregten Wellenpaketes in den Grundzustand zurückgekehrt, wovon ca. 60 % zurück zum CHD reagieren. Die hier durchgeführten Rechnungen mit der sehr genauen Beschreibung der Laseranregung und der Erweiterung im Franck-Condon-Bereich können also die in [27] durchgeführten Näherungen stützen.

Zwei Ursachen können für die unterschiedliche Kopplungseffizienz an den beiden CoIns verantwortlich sein: Einmal die verschieden großen Integrale über die Absolutwerte der Kopplungselemente und zum anderen die unterschiedliche Verweildauer des Wellenpaketes bzw. sein Impuls an dieser Stelle. Um dies unterscheiden zu können, wurden Propagationen durchgeführt, bei denen das Startwellenpaket ohne Anfangsimpuls genau auf einem CoIn lokalisiert wurde. Hier führte der  $C_2$ -CoIn zu einer 7mal stärkeren Kopplung in den Grundzustand, was auf das größere Integral der betreffenden Kopplungselemente zurückzuführen ist. Darüber hinaus wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen je eine konische Durchschneidung künstlich verschlossen wurde, indem das entsprechende Kopplungselement auf null gesetzt wurde. Hierbei koppelte während 160 fs durch den  $C_2$ -CoIn mit 0.394 über 50mal mehr Population als durch den  $CoIn_{min}$  mit 0.007 (s. Abb. 2.6, rechts unten). Damit ist die Dominanz des energetisch höher liegenden CoIn noch größer als in [27] beobachtet, wo die Simulation im angeregten Zustand ohne Laseranregung startete. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die statischen als auch die dynamischen Gegebenheiten einen großen Einfluss auf die Kopplungseffizienz haben.



**Abbildung 2.6:** Wellenpaketdynamik und Population des angeregten Zustands. Das Wellenpaket erreicht beide CoIns. Während es sich jedoch am  $C_2\text{-CoIn}$  in seinem Umkehrpunkt lokalisiert (links oben), überstreicht es den  $\text{CoIn}_{\text{min}}$  nur (rechts oben). Die schwarze Linie im Graphen rechts unten zeigt den tatsächlichen Verlauf, die anderen Kurven wurden durch künstliches Verschließen einer konischen Durchschneidung erhalten. Diese Kurven zeigen deutlich, dass der Transfer überwiegend durch den  $C_2\text{-CoIn}$  stattfindet.

# 3 Modellsystem für molekulare Schalter

Über seine Bedeutung als Prototyp einer elektrozyklischen Reaktion hinaus ist das CHD/*cZc*-HT-System von großem Interesse, da es das photoaktive Zentrum vieler größerer Systeme darstellt. So findet z.B. ebendiese Ringöffnung bei der Synthese von Provitamin D aus 7-Dehydrocholesterin in der Haut statt. Außerdem besteht die farbverändernde Reaktion vieler photochromer Substanzen, die als molekulare Schalter diskutiert werden, aus derselben elektrozyklischen Reaktion. Sowohl die Biomoleküle als auch die technisch interessanten molekularen Schalter sind jedoch zu groß, um mit derselben Genauigkeit wie das CHD berechnet zu werden. Hier soll stattdessen ein flexibles Modell entwickelt werden, das auf verschiedene Systeme angepasst werden kann, die CHD/*cZc*-HT beinhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei besonders die Fulgide untersucht, die als molekulare Schalter eingesetzt werden können.

## 3.1 Molekulare Schalter

Die Miniaturisierung von elektronischen Bausteinen, die in den vergangenen Jahren noch gemäß des Moore'schen Gesetzes verlief, hat den Bereich der Nanotechnologie erreicht, in der die Gesetze der Quantenmechanik dominant werden. Zum Aufbau von Nanostrukturen stehen grundsätzlich zwei Ansätze zur Verfügung: der *top-down*-Ansatz, bei dem vorhandene, große Strukturen verkleinert werden und der *bottom-up*-Ansatz, bei dem die Nanomaschinen direkt aus einzelnen Atomen bzw. Molekülen aufgebaut werden. Letzterer wird besonders in der Chemie verfolgt, da hier auch klassische Konzepte der chemischen Synthese zum Tragen kommen.

Neben den Nanostrukturen wie Nanoröhrchen und Fullerenen sind vor allem auch funktionalisierte Moleküle von Interesse, deren Eigenschaften gezielt verändert werden können. Der *Input* geschieht meist über Elektronen oder Photonen. Der *Output*, also das Auslesen der Information, kann durch Messung von Emission, Absorption, Zirkulardichroismus u.a. geschehen. Eine Eigenschaft von

Molekülen, die sie zu interessanten Kandidaten für die Nanotechnologie macht, ist daher die Photochromie[80].

Ein Molekül bezeichnet man als photochrom, wenn es durch Lichteinstrahlung seine Farbe bzw. seine Absorptionsfrequenz verändert. Dies kann durch verschiedene Strukturänderungen im Molekül realisiert werden, wie z.B. cis-trans-Isomerisierungen (Azobenzole) oder elektrozyklische Reaktionen (Fulgide, Dithienylethen-Derivate). Photochrome Substanzen müssen mindestens die folgenden Anforderungen erfüllen, um als optische Datenspeicher in Frage zu kommen:

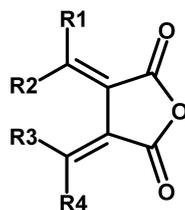
- zwei thermisch stabile Isomere
- hoher Ermüdungswiderstand (nur dann sind viele Schaltzyklen möglich)
- nicht-zerstörendes Auslesen
- hohe Effizienz der Photoreaktion (großer Absorptionskoeffizient und große Quantenausbeute)
- schnelles Schalten

Die Datendichte wird bei optischer Speicherung durch die optische Auflösung bestimmt und beträgt ca.  $10^9$  bits/cm<sup>2</sup>; durch Anwendung von dreidimensionaler Adressierung und Nahfeldmethoden kann diese Auflösung noch weiter gesteigert werden[81]. Die Schaltvorgänge können sich, wie in den hier betrachteten Fulgiden, auf der Picosekunden-Zeitskala abspielen.

## 3.2 Fulgide als Bausteine molekularer Elektronik

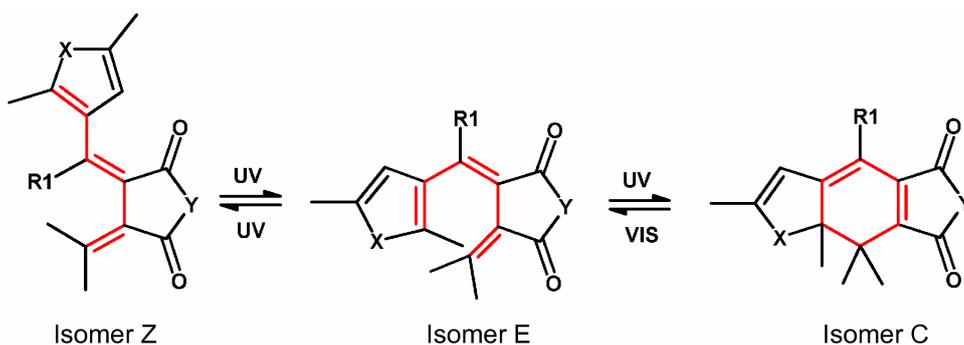
Die Substanzklasse der Fulgide, die zum ersten Mal vor rund 100 Jahren von Stobbe synthetisiert und beschrieben wurde [82], lässt sich photochemisch zwischen zwei Isomeren hin und her schalten. Wenn R<sub>2</sub> in Abb. 3.1 für einen aromatischen Substituenten steht, so wird die Substanz photochrom mit einem – abhängig von den Substituenten – farblosen bis schwach gelben und einem stark rot bis violett gefärbten Isomer (s. [83] und Referenzen darin).

Die Reaktion, die der Farbänderung zugrunde liegt, ist der elektrozyklische Ringschluss einer Hexatrien-Einheit zu einer Cyclohexadien-Einheit (Abb. 3.2). Die photochemische Reaktion geschieht gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln konrotatorisch. Das farblose E-Isomer kann außerdem zum Z-Isomer weiterreagieren, welches nicht direkt in das farbige C-Isomer überführt werden kann.



**Abbildung 3.1:** Allgemeine Struktur eines Fulgids.

Die für eine technische Anwendung nötige thermische Stabilität des C- und E-Isomers scheiterte zunächst an diversen Reaktionen des geschlossenen C-Isomers, das neben der thermischen disrotatorischen Ringöffnung auch zu einem Naphthalin-haltigen System oxidiert werden kann. Um diese Nebenreaktionen zu verhindern, synthetisierte Heller diverse Fulgide, bei denen an den beiden endständigen C-Atomen der Hexatrieneinheit, die die neue  $\sigma$ -Bindung bilden,



**Abbildung 3.2:** Die drei Isomere eines photochromen Fulgids ( $Y=O$ ) oder Fulgimids ( $Y=NH$ ) mit einem Heteroaromaten als Substituent R2.

keine Wasserstoffe gebunden sind[84]. Für eine gute Ausbeute der Photoreaktionen ist es dann nötig, den Aromaten R2 durch einen Heteroaromaten wie Thiophen, Pyrrol oder Furan zu ersetzen[85, 86]. Diese Fulgidderivate zeichnen sich darüber hinaus durch die nun gut getrennten Absorptionsbanden der E- und C-Form aus. Die weitere Isomerisierung des E-Isomers zum Z-Isomer kann durch eine zusätzliche Isopropyl-Gruppe ( $R1 = i\text{-Propyl}$ ) stark eingeschränkt werden.

Zum nicht-zerstörenden Auslesen des Zustands gibt es in den Fulgiden verschiedene Möglichkeiten. So wäre eine Möglichkeit, die Absorption im langen Wellenlängenbereich zu messen, wo Isomer C noch absorbiert, aber nicht mehr reagiert, während Isomer E keine Absorption zeigt. Auf diese Weise konnten  $10^5$  Auslesevorgänge realisiert werden, bei einem Abfall der Absorption von nur 20 %

[87]. Daneben lassen sich die Isomere über ihr IR-Spektrum identifizieren [88]. Eine weitere Möglichkeit wurde von Yokoyama untersucht: Seine Gruppe synthetisierte chiroptische Fulgide durch Anhängen eines chiralen Substituenten. Der aktuelle Zustand des Isomers wird dann anhand der optischen Rotation bei einer Wellenlänge gemessen, in der weder E noch C absorbieren [89].

Während der Einsatz eines Moleküls als optischer Datenspeicher direkt seine Photochromie ausnutzt, sind darüber hinaus Anwendungen denkbar, die die Änderung von weiteren Moleküleigenschaften betreffen. So ändert sich in den Fulgiden auch die elektrische Leitfähigkeit, was ausgenutzt werden kann, um das Fulgid als Brückenmolekül zwischen einem Elektronendonator und einem -akzeptor anzusiedeln. In solchen, aus drei Untereinheiten aufgebauten Systemen, den Triaden, kann ein photoinduzierter Elektronentransfer (PET) beobachtet werden. D.h. nach Anregung des Donors (der Lichtantenne) gibt dieser ein Elektron über die Brücke zum Akzeptor, was zu einem ladungsgetrennten Zustand führt. Des Weiteren ist es auch möglich, dass nicht Ladung, sondern Energie transferiert wird, die dann z.B. in Form von Fluoreszenz wieder abgegeben wird (s. Kapitel 7).

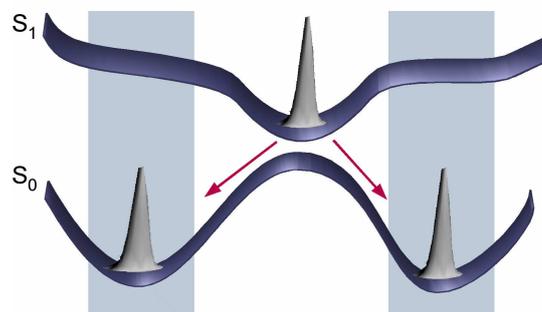
Als Donor und Akzeptor für den Energietransfer werden neben organischen Molekülen auch Metallkomplexe untersucht [90]. Hierbei werden z.B. Rhenium<sup>I</sup> und Ruthenium<sup>II</sup>-Komplexe eingesetzt, deren angeregte Zustände unterschiedliche Energien besitzen.

Eine Schwierigkeit bei all diesen optischen Schaltern stellt die Trennung der photochromen und luminiszierenden Reaktion dar, da eine Anregung der Lichtantenne natürlich nicht zum Ändern des Schalterzustands führen darf. Dasselbe gilt für das Quenchen der Liganden. Hier ruht eine Hoffnung auf der nun gelungenen Realisierung von durchstimmbaren ultrakurzen Laserpulsen [49, 91, 92], mit deren Hilfe das Schalten zwischen den Isomeren sowie die Anregung des Donors schnell, effizient und vor allem gezielt möglich sein sollte. Ein solches Vorhaben wird wesentlich vereinfacht, wenn der Mechanismus des Schaltvorgangs verstanden ist. Für die Photoreaktion der Fulgide wurden bisher hauptsächlich quantenchemische Rechnungen im Grundzustand durchgeführt [93], sodass über die Dynamik der Photoreaktion wenig bekannt ist.

Im Folgenden wird der Aufbau eines flexiblen Modellsystems beschrieben, mit dessen Hilfe die Reaktion des Fulgids sowie der Einfluss verschiedener möglicher Charakteristika der Potentialfläche untersucht werden kann.

### 3.3 Aufbau des Modellsystems

Das reaktive Zentrum von Fulgiden ist die Cyclohexadien/Hexatrien-Einheit. Das Wissen über dieses System kann daher genutzt werden, um die Dynamik eines Fulgid-Schalters zu untersuchen. Die Hauptmerkmale der Reaktion sind dieselben: Zusätzlich zum Grundzustand ist mindestens ein angeregter Zustand am Schaltprozess beteiligt, der durch eine oder mehrere konische Durchschneidungen mit dem Grundzustand verbunden ist. Die Laseranregung ist dabei wie im CHD auf die Franck-Condon-Regionen der beiden Isomere beschränkt (vgl. Abb. 3.3).

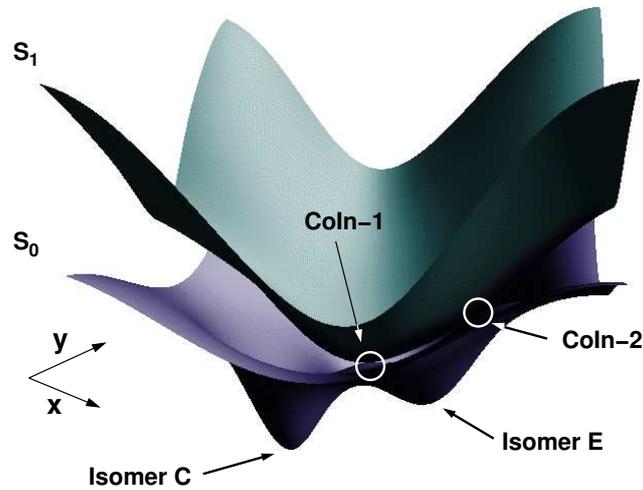


**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der beiden Potentialflächen sowie der Franck-Condon-Bereiche, auf die der optische Übergang beschränkt ist.

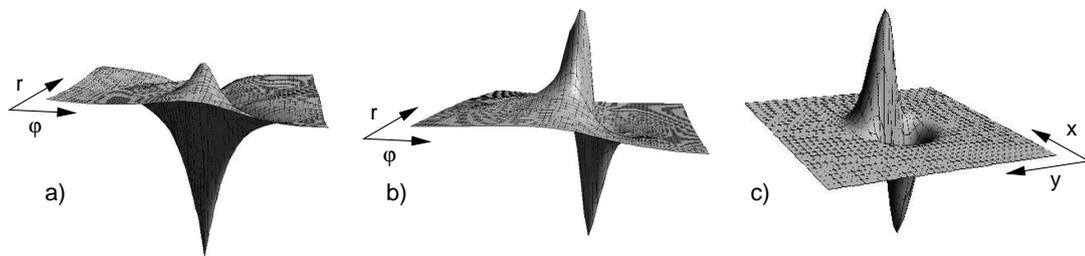
Mit diesen Vorgaben wurde ein Modell aus analytischen Funktionen zur Beschreibung der Dynamik gebildet. Die reaktiven Koordinaten  $\varphi$  und  $r$  werden zunächst durch kartesische Koordinaten  $x$  und  $y$  repräsentiert. Die Lage der konischen Durchschneidungen wird den ab initio-Werten für CHD angepasst. Da in Fulgiden keine  $C_2$ -Symmetrie mehr vorliegt, werden die CoIns nun mit CoIn-1 für  $\text{CoIn}_{\text{min}}$  und CoIn-2 für  $C_2\text{-CoIn}$  bezeichnet. Das Modell wurde modular gestaltet, so dass seine einzelnen Charakteristika separat variiert werden können, um ihren Einfluss zu untersuchen. So wurden z.B. die Minima der Isomere durch zwei Gaußfunktionen angenähert, was eine Variation der Höhe, Breite und Lage im Ortsraum zulässt (Näheres zu den verwendeten Funktionen in [94]). Insgesamt ergeben sich die in Abb. 3.4 gezeigten Flächen.

Die Größe der Übergangsdipolmomente wurde der am Franck-Condon-Punkt des CHD angepasst; sie werden als Rechtecke um die beiden Minima mit sanft abfallenden Rändern angenommen.

Die Kopplungselemente wurden – bei gleicher Form sowie gleichem Integral für beide konischen Durchschneidungen – durch eine sanfter geformte Funktion beschrieben, so dass ein größeres Gitter für die Propagation benutzt werden



**Abbildung 3.4:** Der angeregte Zustand sowie der Grundzustand im Modellsystem für molekulare Schalter.



**Abbildung 3.5:** Nicht-adiabatische Kopplungselemente. a) und b) stellen die von A. Hofmann berechneten ab initio-Werte  $\tilde{f}_{12}^\phi$  am  $C_2$ -CoIn bzw.  $\tilde{f}_{12}^r$  am  $CoIn_{min}$  dar [27], c) ist das im Modell für beide konischen Durchschneidungen und beide Koordinaten verwendete Kopplungselement. Die dargestellten Bereiche umspannen a)  $\Delta r = 0.113$  a.u.,  $\Delta\phi = 0.018$  a.u. b)  $\Delta r = 0.04$  a.u.,  $\Delta\phi = 0.007$  a.u. c)  $\Delta y = 0.50$  a.u.,  $\Delta x = 0.12$  a.u.

kann. Besonders für die Kontrollrechnungen ist eine Reduktion der Punktzahl sehr wichtig, da hier viele Propagationen nötig sind, so dass die Rechnerzeit für eine Dynamikrechnung noch stärker ins Gewicht fällt. In Annäherung an die Form der aus ab initio-Werten interpolierten Kopplungselemente wurde eine Gaußfunktion mit einer schiefen Ebene multipliziert, um eine durchschwingende Form für das Kopplungselement zu erhalten (s. Abb. 3.5). Im Abschnitt 3.5 und in Kapitel 4 werden quantendynamische Rechnungen auf diesem Modell sowie die Möglichkeiten der Reaktionskontrolle durch Laserpulse beschrieben. Die Erweiterung der konischen Durchschneidungen zu einem Saum wird in Abschnitt 3.6 vorgestellt.

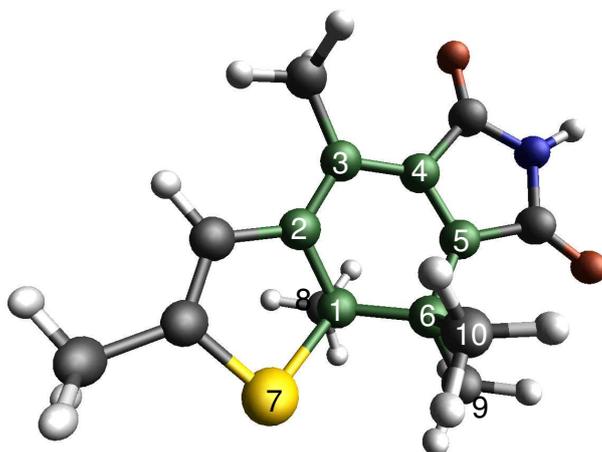
## 3.4 Thienylfulgimide

Die Verwendung dieses Modells zur Beschreibung der Reaktion in Fulgiden beruht auf der Annahme, dass die grundsätzlichen Charakteristika der Reaktion dieselben sind wie im CHD/*cZc*-HT. Wie groß die Übereinstimmung ist und welche Unterschiede es gibt, wird in diesem Kapitel durch Rechnungen an Thienylfulgimiden mit dem Quantenchemie-Programm GAUSSIAN 03 [95] untersucht.

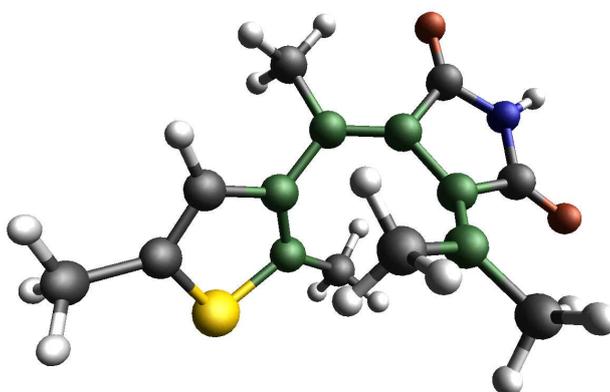
### 3.4.1 Quantenchemische Rechnungen im Grundzustand

Für eine effiziente Berechnung der Fulgide kann im Grundzustand auf Methoden der Dichtefunktionaltheorie zurückgegriffen werden. Die Geometrien der beiden Isomere C und E des Thienylfulgimids wurden mittels B3LYP[96, 97] im 6-31G\*-Basissatz optimiert. Dabei wurde die Isopropylgruppe, die im Experiment die unerwünschte Reaktion zum Z-Isomer durch sterische Effekte erschwert, in den Rechnungen durch eine Methylgruppe ersetzt, da sie für die betrachtete E/C-Reaktion keine Rolle spielt. Die berechneten Energien für den Grundzustand liegen für das C-Thienylfulgimid um 1.46 kcal/mol (0.06 eV) niedriger als für das offene Isomer. Für ein Thienylfulgid, das mit der Hartree-Fock-Methode optimiert wurde, fand Yoshioka in CASSCF(8,8)-Rechnungen vergleichbare Werte von 2.9 kcal/mol [93].

Abb. 3.6 zeigt die Isomere in ihrer jeweiligen Grundzustandsgeometrie. Es fällt sofort die weitere Auslenkung in  $\varphi$  des Moleküls in der offenen Form auf, die zu einem größeren Winkel zwischen den beiden Fünfringen führt. Die Ebenen der Fünfringe lassen sich durch die Ebenen annähern, die jeweils durch die drei nicht mit der CHD/HT-Einheit verbundenen Atome aufgespannt werden. Der Winkel zwischen diesen Ebenen beträgt im Isomer C 10° und in der offenen Form 46°.



Isomer C



Isomer E

**Abbildung 3.6:** Die optimierten Geometrien beider Isomere im Grundzustand. Hier und in den folgenden Abbildungen ist die CHD/HT-Einheit grün hervorgehoben.

Zum Vergleich mit dem CHD-System werden die internen Koordinaten des C<sub>6</sub>-Rings beider Isomere mit den Koordinaten im CHD bzw. cZc-HT in Tabelle 3.1 gegenübergestellt. Die letzte Doppelspalte der Tabelle zeigt die Unterschiede zwischen den beiden Isomeren.

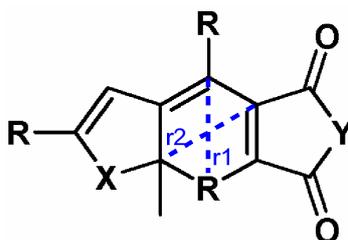
	Isomer E		Isomer C		$\Delta(\text{C-E})$	
	Fulgimid	cZc-HT	Fulgimid	CHD	Fulgimid	CHD/HT
Bindungslängen (Å)						
C1-C2	1.38	1.34	1.54	1.51	0.16	0.17
C2-C3	1.48	1.48	1.37	1.35	0.11	0.13
C3-C4	1.36	1.35	1.45	1.48	0.09	0.13
C4-C5	1.48	1.48	1.36	1.35	0.12	0.13
C5-C6	1.36	1.34	1.52	1.51	0.16	0.17
C1-C6	3.58	3.60	1.57	1.56	2.01	2.04
Bindungswinkel (°)						
C1-C2-C3	124.8	125.8	120.0	120.9	4.8	4.9
C2-C3-C4	123.9	129.0	115.4	120.6	8.5	8.4
C3-C4-C5	130.7	129.0	124.3	120.6	6.4	8.4
C4-C5-C6	129.6	125.8	122.9	120.9	6.7	4.9
Diederwinkel (°)						
C1-C2-C3-C4	-53.1	-49.1	-11.4	-2.7	41.7	46.4
C2-C3-C4-C5	-8.2	-4.3	-10.6	-12.4	2.4	8.1
C3-C4-C5-C6	-42.2	-49.1	-1.7	-2.7	40.5	46.4
C8/H-C1-C2-C3	3.2	2.2	-81.3	-91.4	84.5	93.6
S7/H-C1-C2-C3	-174.7	-178.1	166.3	151.5	19.0	30.4
C4-C5-C6-C9/H	-177.6	-178.1	153.1	151.5	29.3	30.4
C4-C5-C6-C10/H	0.2	2.2	-88.1	-91.4	88.3	93.6

**Tabelle 3.1:** Koordinatenvergleich von CHD/cZc-HT und C/E-Thienylfulgimid in der jeweiligen Grundzustandsgeometrie. Die dritte Doppelspalte listet die Veränderung der jeweiligen Koordinate zwischen dem geschlossenen und dem offenen Isomer auf. Die größten Abweichungen sind rot hervorgehoben.

Es stellt sich heraus, dass die Geometrie der reaktiven Untereinheit in den Isomeren sehr ähnlich zum CHD bzw. cZc-HT ist. Die Bindungslängen unterscheiden sich um weniger als 0.05 Å und auch die Winkel weichen meist nur um wenige Grad ab. Selbst der Abstand der C-Atome C1 und C6, die im offenen Isomer nicht mehr verbunden sind, stimmt bis auf 0.02 Å genau überein. Die größten Änderungen (in rot markiert) entstehen bei den Diederwinkeln im C-

Isomer am C1-Atom durch seine Verbindung mit dem planaren Thiophen-Ring. Die beiden Fünfringe, Thiophen und Succinimid, besitzen in beiden Isomeren sehr ähnliche Geometrien, werden also für die Isomerisierungsreaktion nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Ähnlichkeit der Gleichgewichtsgeometrien ist ein Argument für eine weitere Verwendung der reaktiven Koordinaten des CHD zur Beschreibung der Dynamik des Schalters. Dabei ergibt sich jedoch die Frage, welche Diagonale der reaktiven Koordinate  $r$  entspricht (s. Abb. 3.7). Aufgrund der fehlenden Sym-

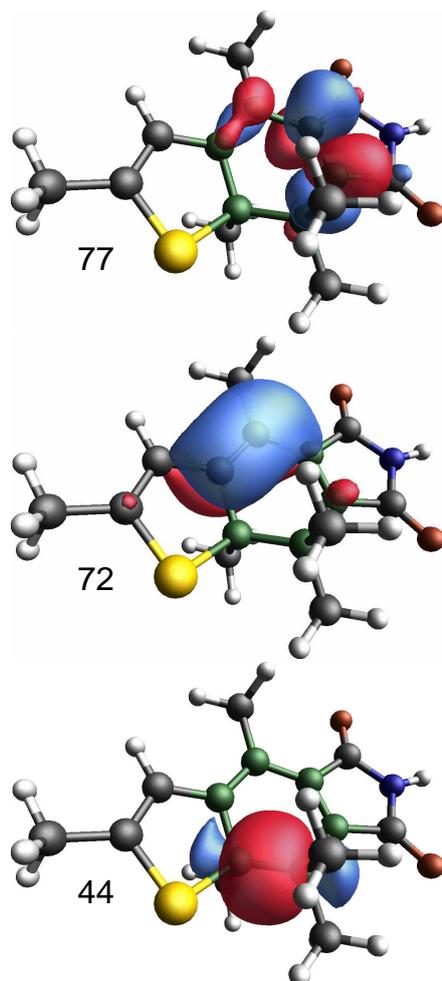


**Abbildung 3.7:** Im Fulgidsystem sind zunächst zwei Diagonalen  $r1$  und  $r2$  als reaktive Koordinaten wählbar, da keine  $C_2$ -Symmetrie herrscht.

metrie des Fulgids sind hier die zwei eingezeichneten Diagonalen,  $r1$  und  $r2$ , im Gegensatz zum CHD unterschiedlich. Zum Erreichen der konischen Durchschneidung minimaler Energie muss eine der Diagonalen, die reaktive Koordinate  $r$ , gestaucht werden. Welche der Diagonalen  $r1$  und  $r2$  der reaktiven Koordinate entspricht, lässt sich aus den quantenchemischen Berechnungen zum Grundzustand nicht bestimmen. Erst die Rechnungen zum angeregten Zustand zeigen, dass  $r1$  die reaktive Koordinate ist.

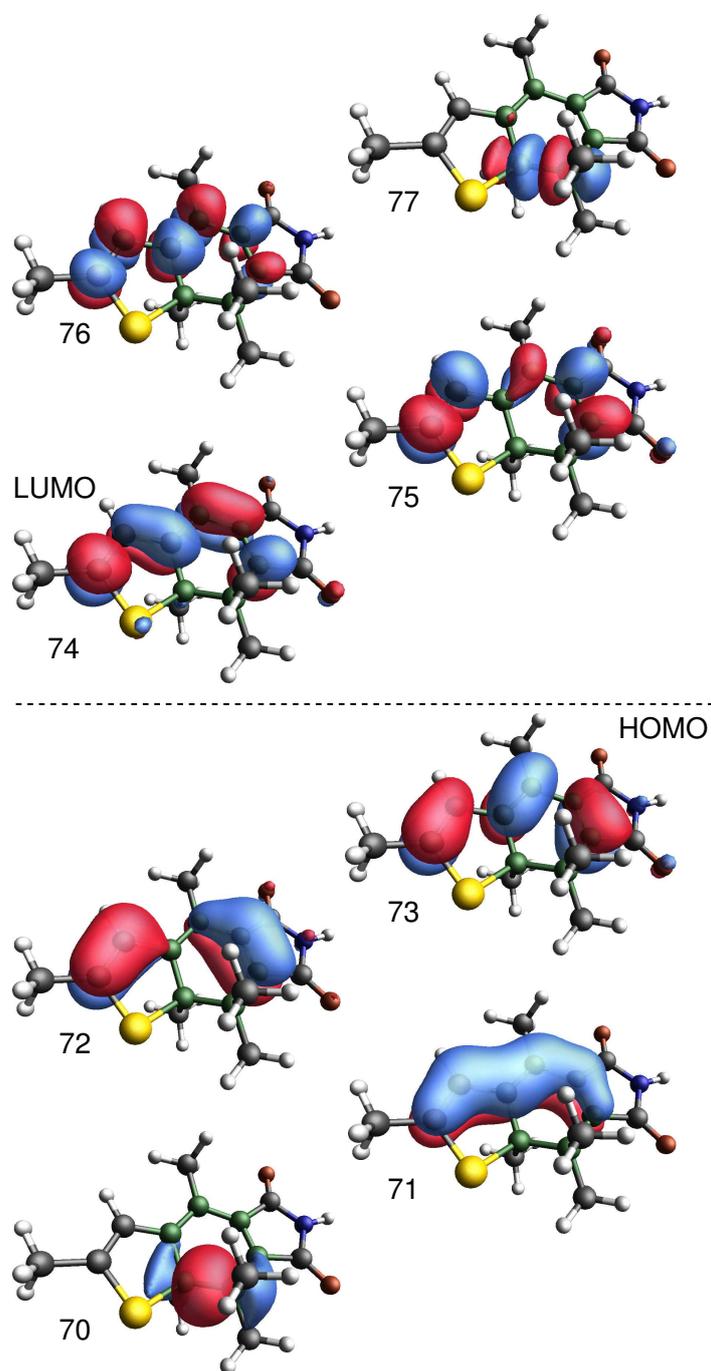
Mithilfe von CASSCF-Rechnungen wurden die an der Reaktion beteiligten Orbitale optimiert. Hierbei wurden 8 Elektronen in 8 Orbitalen variiert. Zur korrekten Beschreibung der Reaktion muss das gesamte  $\pi$ -System der beiden Untereinheiten CHD/cZc-HT sowie (für das geschlossene Isomer) das  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbital der zu brechenden Bindung im aktiven Raum enthalten sein, da sich diese Orbitale während der Reaktion stark verändern. Dieser minimale *active space* wurde um die zweite Doppelbindung des Thiophens erweitert. Die Einbeziehung eines freien Elektronenpaars am Schwefel führt laut [93] zu keiner weiteren Verbesserung. Eine Auswahl auf Basis von Hartree-Fock-Molekülorbitalen war nicht möglich, da diese stark über das gesamte Molekül verteilt sind und insbesondere die  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Bindung, die sich energetisch weit entfernt von den  $\pi$ -Orbitalen befinden, kaum zu identifizieren sind. Daher wurden die kanonischen Molekülorbitale der Hartree-Fock-Rechnung in NLMOs transformiert[98], was die Wellenfunktion selbst nicht verändert. Aus diesen lassen sich die Orbitale

des *active space* leicht auswählen. Einige repräsentative NLMOs des *active space* zeigt Abb. 3.8. Während der CASSCF-Rechnung werden die Orbitale weiter optimiert, so dass die letztendlich berechneten Orbitale den erwarteten stärker delokalisierten MOs entsprechen.

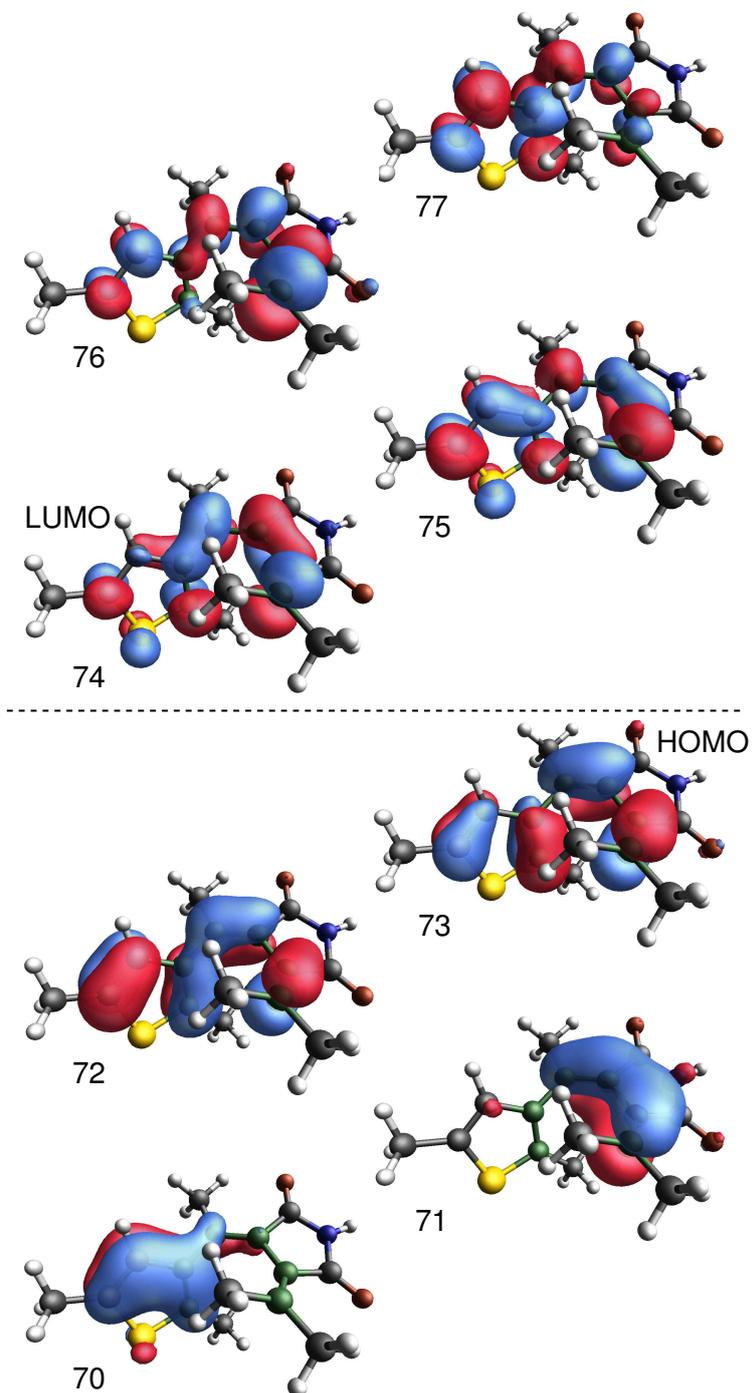


**Abbildung 3.8:** Einige Molekülorbitale (NLMOs) nach der NBO-Analyse am Isomer C, die in den aktiven Raum gewählt wurden. Beispielhaft sind hier ein  $\pi^*$ -, ein  $\pi$ - sowie das  $\sigma$ -Orbital gezeigt, das sich in dieser Darstellung äußerst einfach identifizieren lässt. Die Nummerierung entspricht der energetischen Reihenfolge der Orbitale.

Abb. 3.9 zeigt die Orbitale des aktiven Raums im Falle des geschlossenen Isomers. In Abb. 3.10 sind die entsprechenden Orbitale des offenen Isomers dargestellt. Besonders am komplett bindenden  $\pi$ -Orbital wird deutlich, dass die



**Abbildung 3.9:** Die acht durch eine CASSCF-Rechnung optimierten Molekülorbitale des *active space* am Isomer C.



**Abbildung 3.10:** Die acht durch eine CASSCF-Rechnung optimierten Molekülorbitale des *active space* am Isomer E.

Konjugation im geschlossenen Isomer stärker ist und sich über das gesamte Molekül erstreckt. In Folge dieser erhöhten Konjugation ist die geschlossene Form etwas stabiler, was sich auch auf den Energietransfer von einem Donor- zu einem Akzeptormolekül auswirkt (s. Kapitel 7). Der Energieunterschied zwischen beiden Isomeren im Grundzustand beträgt nach der CASSCF-Rechnung nur 0.06 eV, was exakt dem Ergebnis der DFT-Rechnungen entspricht. (Zum Vergleich: CHD ist um 1.1 eV stabiler als cZc-HT.)

#### 3.4.2 Quantenchemie der angeregten Zustände

Zur Berechnung der angeregten Zustände in den Fulgimiden wurden CASSCF-Rechnungen mit den Orbitalen aus Abb. 3.9 und 3.10 durchgeführt. Zunächst wurden die senkrechten Anregungen von beiden Minima berechnet. Die Rechnungen zeigten, dass die elektronisch angeregten Zustände in den Franck-Condon-Bereichen sehr dicht liegen und stark miteinander wechselwirken. So sind die Rechnungen selbst unter Einbeziehung von vier elektronischen Zuständen noch nicht vollständig konvergiert. Die niedrigsten berechneten Anregungsenergien liegen mit 3.7 eV für Isomer C und 5.1 eV für Isomer E über den experimentell bestimmten (2.4 bzw. 3.7 eV [99]), geben aber das richtige Verhältnis der Anregungen wieder. Der nächste angeregte Zustand  $S_2$  liegt dann nur 0.6 bzw. 0.3 eV über dem  $S_1$ . Somit muss für eine quantitative Aussage neben einem erweiterten Basissatz in Zukunft auch die dynamische Elektronenkorrelation miteinbezogen werden, was jedoch – besonders bei einem recht großen Molekül – sehr aufwändig ist. Für qualitative Aussagen hingegen genügen die hier vorgestellten Rechnungen, da insbesondere die Form der Potentialflächen durch CASSCF-Rechnungen gut bestimmt werden kann, selbst wenn der Abstand der Zustände wegen der fehlenden dynamischen Korrelation noch unzureichend berechnet wird [66]. Die Energiedifferenz im angeregten Zustand zwischen den Franck-Condon-Bereichen von Isomer C und Isomer E liegt mit 1.62 eV genau im Bereich der für CHD/cZc-HT berechneten Werte (1.60 eV [67]). Da sich aber anders als im CHD/cZc-HT die Energie der Isomere im Grundzustand fast nicht unterscheidet, ergibt sich für die Fulgide der für die Photochromie so wichtige große Unterschied der Anregungsfrequenz beider Isomere.

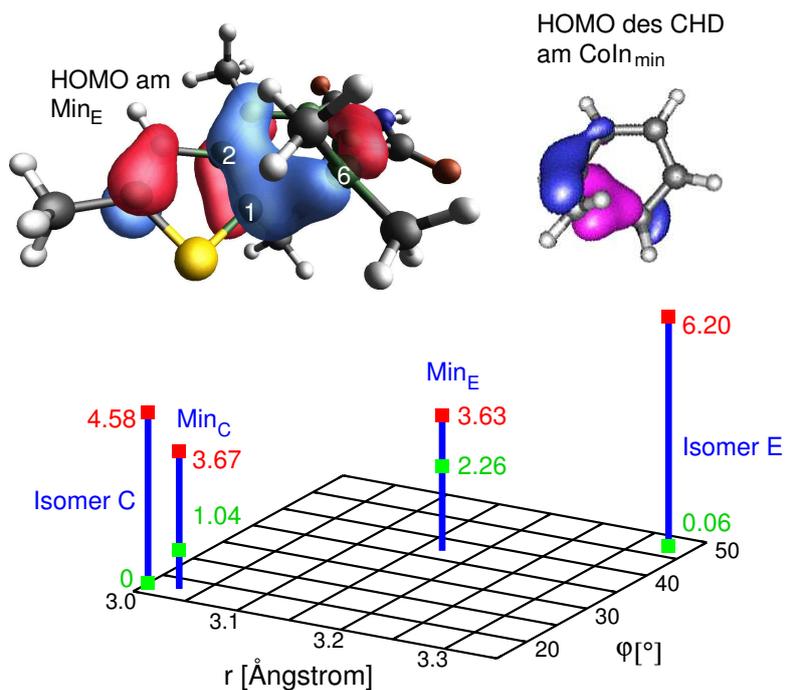
Ausgehend von beiden Franck-Condon-Punkten wurden Minima im angeregten Zustand berechnet. Von der Geometrie des Isomers C gelangt man so zu einem Minimum  $\text{Min}_C$ , dessen Struktur und Orbitale sich nur wenig von der Grundzustandsgeometrie unterscheiden. Der energetische Abstand zum Franck-Condon-Punkt beträgt jedoch fast 1 eV und das Minimum  $\text{Min}_C$  befindet sich in Richtung der Reaktion zum offenen Isomer. Während sich die Geometrie am C1 und C6-Atom kaum geändert hat, haben sich die Bindungsverhältnisse zwi-

schen C2 und C5 sowie im Thiophenring verlagert (vgl. Tabelle A.1, Seite 117). Am  $\text{Min}_C$  existiert – im Gegensatz zu beiden Isomeren – eine Doppelbindung vom C2 zum C-Atom im Thiophen-Ring, während die nachfolgende Bindung im Thiophen deutlich verlängert wurde.

Von der Geometrie des Isomers E gelangt man zu einem Minimum  $\text{Min}_E$  im angeregten Zustand, dessen Energie mit 3.63 eV nur leicht unterhalb der Energie des  $\text{Min}_C$  liegt. Seine Geometrie befindet sich recht genau zwischen den beiden Isomeren und stimmt weitgehend mit dem Minimum auf der  $2A_1$ -Fläche im CHD/*cZc*-HT-System überein (vgl. Tabelle A.1). Die wichtigste Slaterdeterminante zur Beschreibung des angeregten Zustandes ist hier, wie im CHD, die zweifache HOMO-LUMO-Anregung. Am  $\text{Min}_E$  kommen sich Grund- und angeregter Zustand recht nah – der energetische Abstand beträgt hier nur noch 1 eV. Auch die Form der Orbitale an diesem Punkt zeigt die Nähe der konischen Durchschneidung und die Veränderung der Bindungen während der Reaktion. Besonders deutlich wird dies am HOMO (Abb. 3.11), das eine Mischung aus  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindung darstellt. Zwischen den Atomen C1, C2 und C6 bildet sich die für eine konische Durchschneidung typische Dreizentren-Bindung aus. Der Vergleich mit den Molekülorbitalen des CHD ergibt, dass zum Erreichen einer dem  $\text{CoIn}_{\text{min}}$  analogen konischen Durchschneidung – mit einem nahezu gleichseitigen Dreieck zwischen C1, C2 und C6 – das C6-Atom noch weiter in Richtung Ringmitte bewegt werden muss. Diese Bewegung entspricht einer Verkürzung der Koordinate  $r1$  (Abb. 3.7), was die noch offene Frage nach der reaktiven Koordinate  $r$  beantwortet. Im Folgenden wird deshalb  $r1$  mit  $r$  bezeichnet.

Trägt man die Energie von  $S_0$  und  $S_1$  gegen die beiden reaktiven Koordinaten  $r$  und  $\varphi$  auf (Abb. 3.11), erkennt man einige Charakteristiken der Potentialflächen: Startet die Reaktion beim geschlossenen Isomer C, wird das Wellenpaket aufgrund des schwächeren Gradienten einen erheblich geringeren Impuls gewinnen als bei der Ringschluss-Reaktion. Das Minimum  $\text{Min}_C$  deutet darüber hinaus auf eine Barriere zwischen  $\text{Min}_C$  und  $\text{Min}_E$  hin, die die Ringöffnung zusätzlich verlangsamen kann. Beides sollte dazu führen, dass die Ringöffnung langsamer abläuft als der Ringschluss. Genau dies wurde in der Gruppe um Zinth und Braun für das verwandte Indolylfulgimid experimentell beobachtet: Mittels Pump-Probe-Experimenten sowie ultraschneller Spektroskopie im Infraroten wurde für die Ringöffnung eine Reaktionsdauer von 2.1 ps [100] gemessen, während bislang unveröffentlichte Ergebnisse für den Ringschluss 400 fs veranschlagen (M. Braun und B. Heinz, persönliche Mitteilung).

Insgesamt konnten die quantenchemischen Rechnungen am Thienylfulgimid eine große Ähnlichkeit zum CHD/HT-System zeigen, sodass der Ansatz, die Modellflächen an die bekannten ab-initio-Flächen des CHD-Systems anzupassen,



**Abbildung 3.11:** Die wichtigsten Punkte der Isomerisierungsreaktion im Koordinatensystem der reaktiven Koordinaten. In Rot ist jeweils die Energie des ersten angeregten Zustandes gegeben, in Grün die Energie des Grundzustandes (in eV). Zusätzlich sind die HOMOs am  $\text{Min}_E$  und dem  $\text{CoIn}_{\text{min}}$  des CHD/cZc-HT-Systems dargestellt, an denen die Ausbildung einer Dreizentren-Bindung deutlich wird.

gerechtfertigt ist. Zukünftig kann mit Hilfe dieser neuen ab initio-Daten das Modell weiter verfeinert werden.

### 3.5 Quantendynamik im Modellsystem

Es wurden quantendynamische Rechnungen mit verschiedenen Varianten des Modells durchgeführt, um die Einflüsse der einzelnen Charakteristika auf die Dynamik zu testen. Dabei kamen neben den reaktiven auch kartesische Koordinaten zum Einsatz. Ihre Verwendung ermöglicht eine recht große Zeitersparnis und damit umfangreichere Untersuchungen. Die fehlende kinetische Kopplung der Koordinaten kann durch eine angepasste Form der Potentialfläche angenähert werden, so dass auch in diesem Fall eine annähernd kreisförmige Oszillation des Wellenpakets im angeregten Zustand beobachtet wird, entsprechend der Dynamik im CHD/cZc-HT.

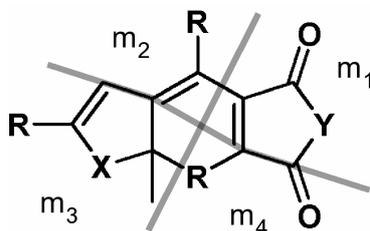
Beschreibt man mit dem kartesischen Modell und den Massen des CHD die Ringöffnung, so findet auch hier der Übergang zum Grundzustand hauptsächlich durch den energetisch höher liegenden CoIn-2 statt, obwohl die Integrale über die Kopplungselemente gleich groß gewählt wurden. Auch sonst ähneln alle charakteristischen Merkmale der ab initio-Quantendynamik für das CHD, so dass das Modell für die Beschreibung der wesentlichen Dynamik geeignet ist.

Mit diesem Modell wird in der vorliegenden Arbeit erstmals die Ringschluss-Reaktion von Isomer E zu Isomer C beschrieben<sup>1</sup>. Ein ultrakurzer Laserpuls mit einer Wellenlänge von 217 nm und einer Halbwertsbreite von 12 fs regt über 80 % des Wellenpakets an. Dieses lokalisiert sich nun – anders als bei der Ringöffnung – in der Nähe des CoIn-1 und die Rückkehr in den Grundzustand findet nun hauptsächlich durch diesen CoIn statt. Je nach Ausgangsisomer liegen die Umkehrpunkte des Wellenpaketes im angeregten Zustand entweder nahe bei CoIn-1 oder bei CoIn-2, wodurch sich eine klare Präferenz für den jeweils näher liegenden CoIn ergibt. Während der ersten 114 fs erreichen ca. 50 % der Population den Grundzustand mit einer Produktverteilung von 80 % C zu 20 % E.

Nun sollen die größeren Massen des Fulgids im kinetischen Teil des Hamilton-Operators (Gleichung (2.1)) berücksichtigt werden. Hierfür werden zunächst alle Substituenten des dreigliedrigen Ringsystems demjenigen Atom innerhalb des Ringsystems zugeschlagen, mit dem sie verbunden sind. Die Zuteilung der Kohlenstoffatome zu dem auf vier Massenpunkte reduzierten System erfolgt gemäß Abb. 3.12. Atome bzw. Atomgruppen, die in dieser Abbildung auf einer Trennli-

<sup>1</sup>Für diese Rechnungen wurden die CHD-Massen verwendet, bei Verwendung der Modell-Potentialflächen wird jedoch stets von Isomer E und Isomer C gesprochen, um die Unterscheidung zu den ab initio-Flächen (und -Kopplungselementen) zu gewährleisten.

nie liegen, werden den beiden Massen je zur Hälfte zugeschlagen. Mit den Massen



**Abbildung 3.12:** Zuordnung der Atome in Fulgidderivaten zu den reduzierten Massen.

des Furylfulgids erhält man somit die folgenden Werte:

$$\begin{aligned}
 m_1 &= m_C + m_{CO} + m_O + \frac{1}{2}(m_C + m_{CO}) = 138\,596 \text{ a.u.} \\
 m_2 &= m_{CCH_3} + \frac{1}{2}(m_C + m_{CH}) = 72\,123 \text{ a.u.} \\
 m_3 &= 2m_{CCH_3} + m_O + \frac{1}{2}(m_C + m_{CH}) = 150\,600 \text{ a.u.} \\
 m_4 &= m_{C(CH_3)_2} + \frac{1}{2}(m_C + m_{CO}) = 113\,203 \text{ a.u.}, \tag{3.1}
 \end{aligned}$$

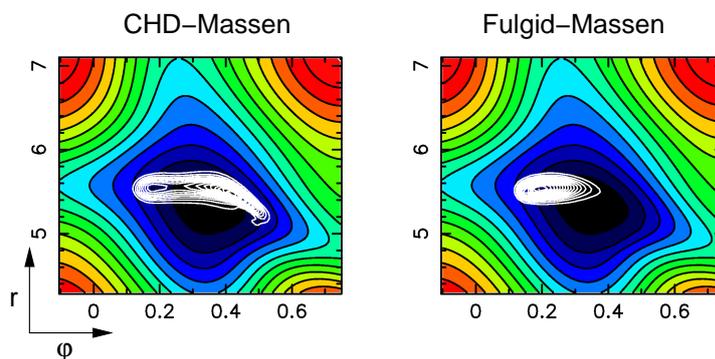
aus denen sich dann die reduzierten Massen für den Hamilton-Operator gemäß Gleichung (2.2) und (2.3) ergeben.

Mit diesen Fulgidmassen und den reaktiven Koordinaten wurden quantendynamische Propagationen im selben Modellsystem durchgeführt. Dabei zeigt sich zunächst, dass das Wellenpaket durch die größeren Massen stärker lokalisiert bleibt – es verhält sich wie zu erwarten klassischer und bewegt sich etwas langsamer. Während das Wellenpaket bei Verwendung der CHD-Massen noch während der Lasereinstrahlung die konischen Durchschneidungen erreicht, hat es zum selben Zeitpunkt ( $t = 30$  fs) in der Rechnung mit Fulgidmassen kaum die Franck-Condon-Region verlassen (s. Abb. 3.13).

In das Modellsystem lässt sich nun ein für das CHD vermutetes und in größeren Systemen noch wahrscheinlicheres Phänomen einfügen: ein Saum von energetisch zugänglichen konischen Durchschneidungen.

### 3.6 Der Saum von konischen Durchschneidungen

Mit zunehmender Koordinatenzahl wird es immer wahrscheinlicher, die Bedingungen für Kurvenkreuzungen auch bei relativ niedriger potentieller Energie zu



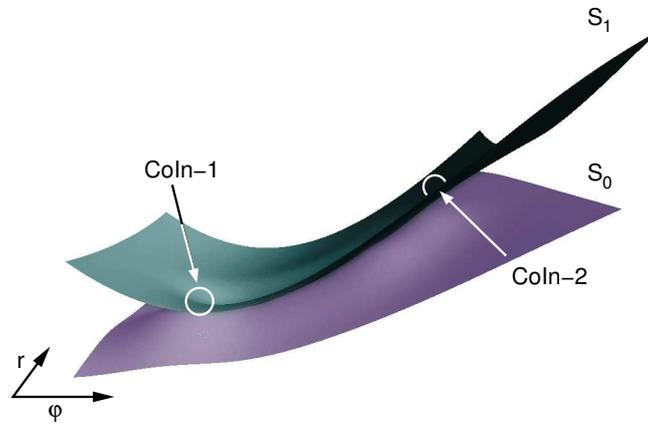
**Abbildung 3.13:** Wellenpakete im angeregten Zustand während der Laseranregung bei Verwendung unterschiedlicher Massen.

erfüllen. Schon im Fall des CHD wurde beschrieben, dass der  $C_2$ -CoIn und der  $CoIn_{\min}$  nur die Endpunkte eines energetisch erreichbaren durchgängigen Saums von konischen Durchschneidungen sind [64]. Mit den von uns benutzten reaktiven Koordinaten und der nicht-adiabatischen Beschreibung der Kopplung ist es möglich, diesen Saum in das zweidimensionale System einzufügen. Dazu müssen die Potentialfläche und die Kopplungselemente verändert werden. Die Veränderung der Potentialfläche geschieht sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand durch sieben überlappende Gaußfunktionen. Durch Gaußfunktionen mit negativem Vorzeichen wird so im angeregten Zustand eine gebogene Rinne in das Potential eingefügt, während die notwendige Grat-förmige Erhebung im Grundzustand durch positive Gaußfunktionen erreicht wird (Abb. 3.14).

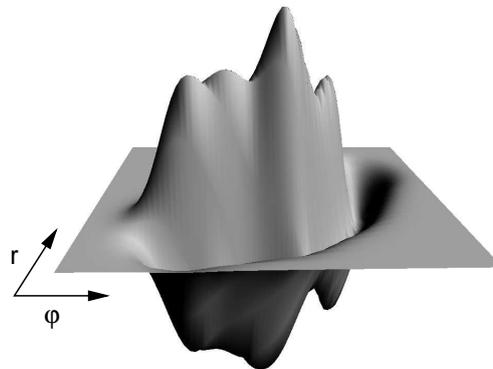
Die nicht-adiabatischen Kopplungselemente wurden bisher durch das Produkt einer Gaußfunktion mit einer schiefen Ebene angenähert. Für den konischen Saum werden nun sieben dieser Funktionen eng beieinander angeordnet, so dass die Kopplungselemente überlappen und zu einem einzigen verschmelzen (Abb. 3.15). Hier stellt sich die Frage, ob die Dynamik des Wellenpaketes durch den Saum stark verändert wird, z.B. ob die Bedeutung des  $CoIn$ -1 für die Ringöffnung nun zunimmt, indem das Wellenpaket vom  $CoIn$ -2 entlang der durch den Saum gebildeten Rinne bis zum  $CoIn$ -1 gelenkt wird.

Die nachfolgenden Rechnungen zeigen, dass die Dynamik sehr stark der vorher beschriebenen und also immer noch der CHD-Dynamik mit zwei  $CoIns$  ähnelt. Die Kopplung in den Grundzustand ist durch die größere Kopplungsstärke erhöht, die Relaxation findet aber weiterhin am  $CoIn$ -2 und seiner nächsten Umgebung statt.

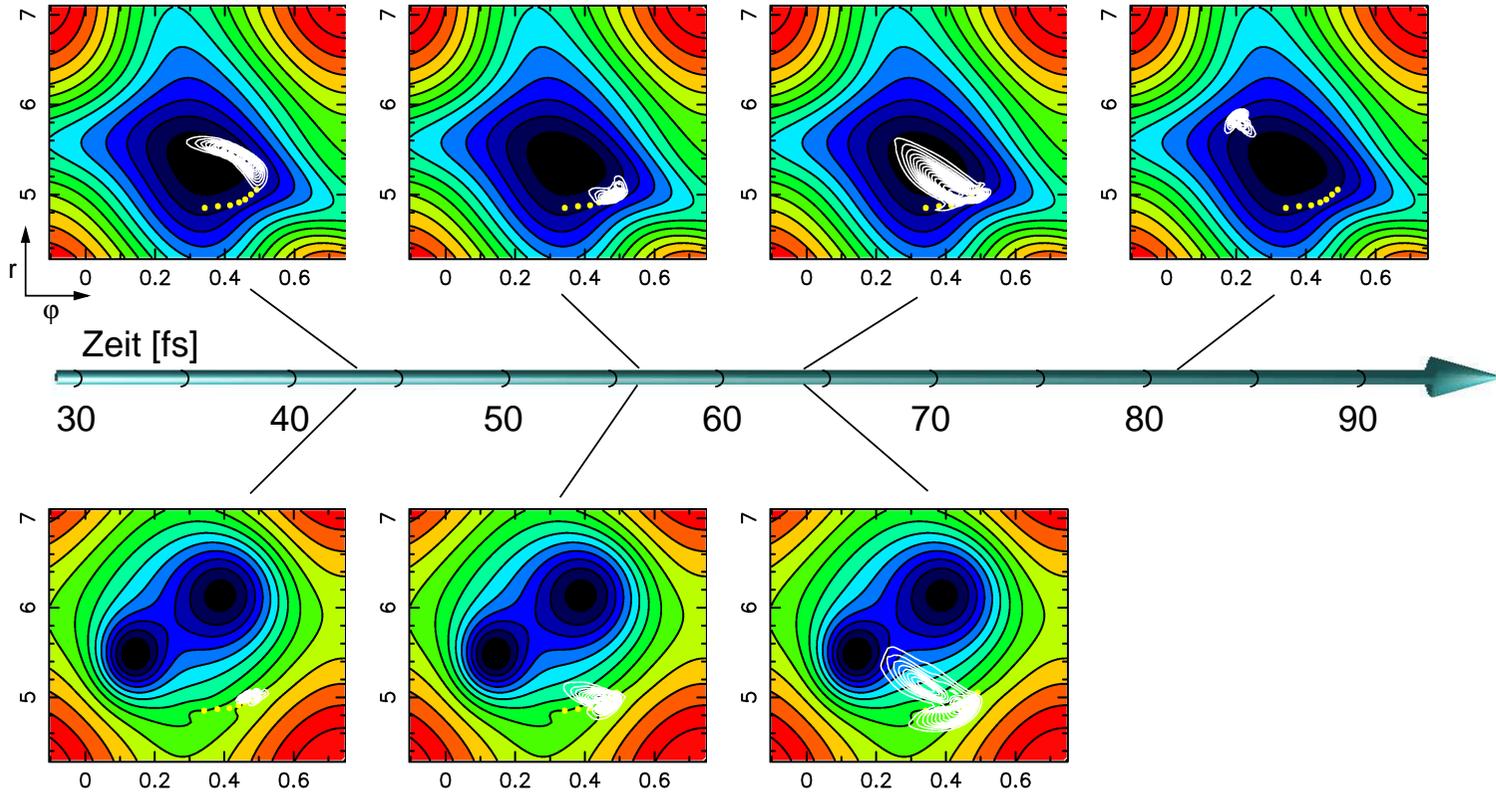
Die erste Relaxationsstufe tritt bei ca. 50–60 fs auf, wenn das Wellenpaket seinen Umkehrpunkt in der Nähe des  $C_2$ -symmetrischen Endes des Saums erreicht. In Abb. 3.16 dreht sich das Wellenpaket im Uhrzeigersinn.



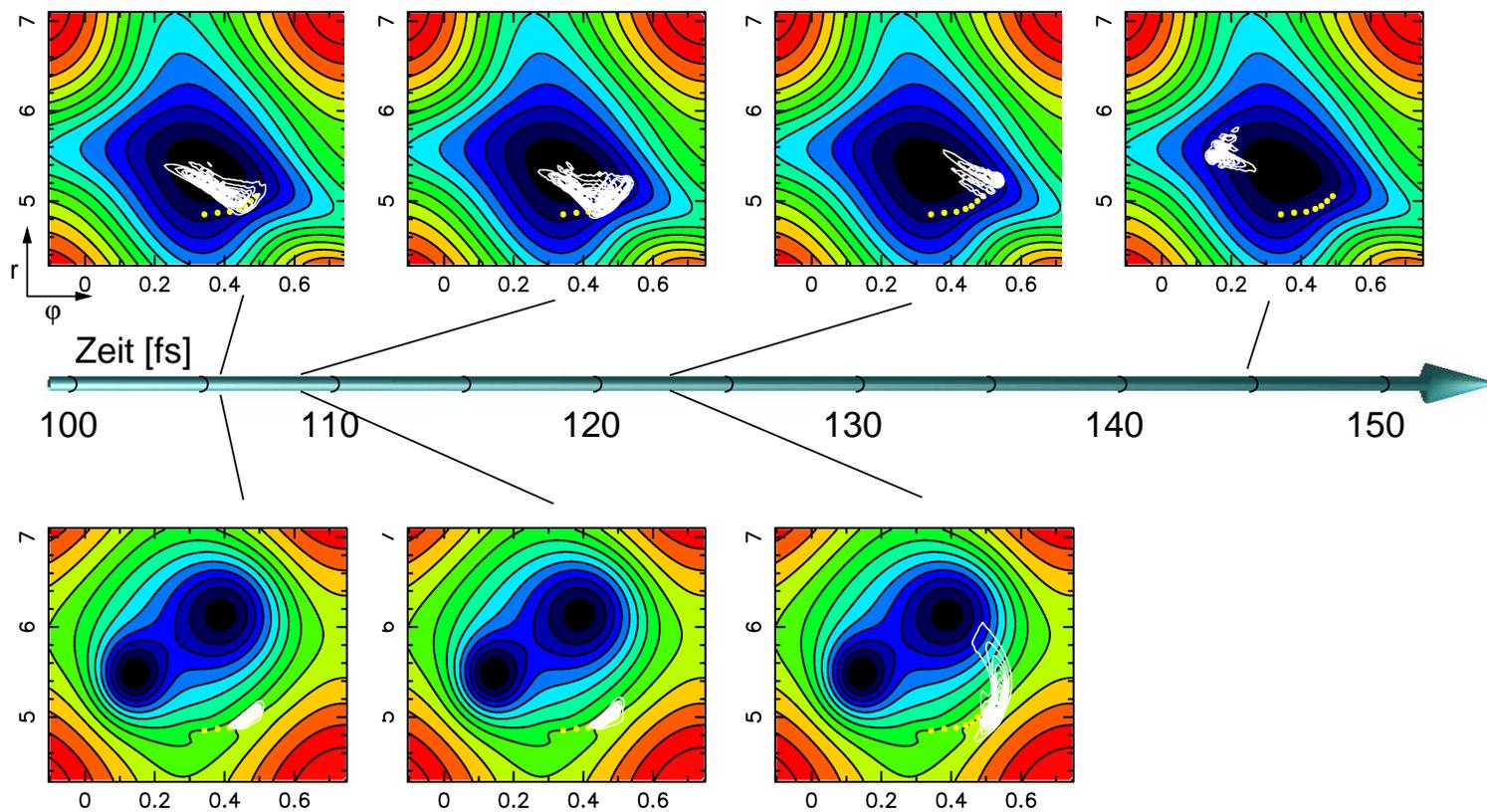
**Abbildung 3.14:** Der Saum von konischen Durchschneidungen zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt der Modell-Potentialflächen von  $\phi = 0.26 \dots 0.56$  a.u. und von  $r = 4.74 \dots 5.18$  a.u.



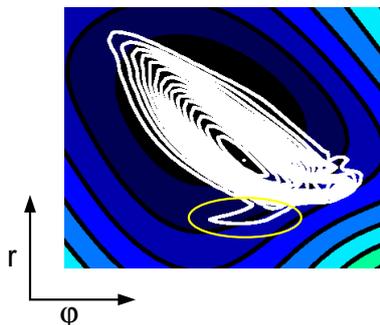
**Abbildung 3.15:** Die nicht-adiabatischen Kopplungselemente entlang des Saums von konischen Durchschneidungen. Dargestellt ist derselbe Ausschnitt wie in Abb. 3.14.



**Abbildung 3.16:** Dynamik im Grund- (unten) und angeregten Zustand (oben) bei Verwendung der Fulgidmassen sowie des Saums von konischen Durchschneidungen. Die Zentren der sieben nicht-adiabatischen Kopplungselemente sind zusätzlich in Gelb eingezeichnet.



**Abbildung 3.17:** Dynamik im Grund- (unten) und angeregten Zustand (oben) bei Verwendung der Fulgidmassen sowie des Saums von konischen Durchschnidungen.

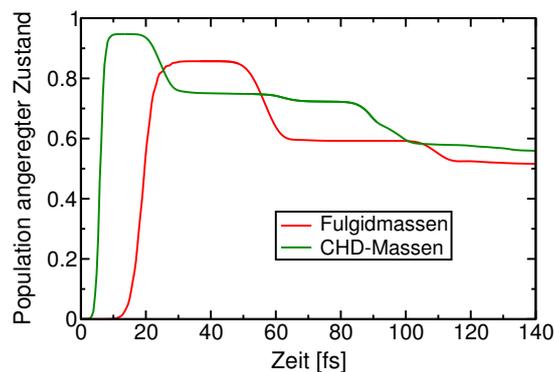


**Abbildung 3.18:** Wellenpaket im angeregten Zustand bei  $t = 65$  fs. Hier wird ein kleiner Ausläufer links unten sichtbar, der sich entlang des Saums fortbewegt und zu einer schnelleren Relaxation beiträgt.

Lediglich ein kleiner Ausläufer des Wellenpakets zieht sich die Rinne entlang (gelb markiert in Abb. 3.18). Durch die ausgedehntere Form der Kopplungselemente und die größeren Massen bleibt das Wellenpaket auch nach der Rückkehr in den Grundzustand stärker lokalisiert, d.h. sein Wellenpaket-Charakter bleibt erhalten. Bei diesen Rechnungen mit ausgedehnten Kopplungselementen und großen Massen wird besonders deutlich, dass der Impuls des Wellenpaketes im angeregten Zustand auch nach dem Durchgang durch die konische Durchschneidung im Grundzustand zumindest zum Teil beibehalten wird. Das Wellenpaket im Grundzustand läuft daher auf das Minimum von Isomer C zu. Der Anteil, der sich den Saum entlangzieht, spaltet sich auch im Grundzustand ab, da dieser Anteil durch die Einwirkung der Kopplung eine andere Impulsverteilung besitzt. Im weiteren Verlauf der Dynamik im Grundzustand trifft dieser Anteil auf den Rand des Gitters und kann daher nicht weiter verfolgt werden. Mit Hilfe der in Kapitel 6 vorgestellten Relaxationssimulation ist dies jedoch möglich, so dass dann die Relaxation in die Minima berechnet wird.

Bei ca. 82 fs (Abb. 3.16) lokalisiert sich das Wellenpaket im angeregten Zustand am entgegengesetzten Umkehrpunkt. Wenn das Wellenpaket das zweite Mal auf die konischen Durchschneidungen trifft, ist sein „Drehsinn“ genau umgekehrt, was zur Bildung von Isomer E im Grundzustand führt (Abb. 3.17). Auch hier findet die Kopplung zum Grundzustand hauptsächlich in der Umgebung des  $C_2$ -CoIn statt.

Im selben Modell mit einem Saum von konischen Durchschneidungen wurden auch quantendynamische Rechnungen mit den Massen des CHD durchgeführt, um den direkten Einfluss der Massen auf die Dynamik zu untersuchen. Abb. 3.19 zeigt die Populationsentwicklung des  $S_1$  im Vergleich. In beiden Propagationen wurde das Wellenpaket mit demselben Laserpuls angeregt, wobei bei Verwendung der CHD-Massen die Anregung effektiver stattfindet. Dieses Wellenpaket



**Abbildung 3.19:** Population im angeregten Zustand bei Verwendung der Modell-Potentialflächen mit dem Saum von konischen Durchschneidungen. Die Verwendung von größeren Massen für die reaktiven Koordinaten führt zu einer geringeren Anregungseffizienz sowie breiteren Relaxationsstufen, da sich die Dynamik verlangsamt.

erreicht viel früher den Saum; die kürzere Verweilzeit und die geringere Lokalisierung führen jedoch zu einer schwächeren Kopplung. Im weiteren Verlauf findet bei Nutzung der CHD-Massen eine zunehmende Delokalisierung des Wellenpaketes statt, was sich in den abgeflachten Stufen widerspiegelt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zur Beschreibung des Schaltprozesses sowohl die aus ab initio-Daten interpolierte und auf reaktive Koordinaten projizierte Potentialfläche des CHD als auch das aus analytischen Funktionen gebildete Modell geeignet sind. Im folgenden Teil dieser Arbeit werden verschiedene Möglichkeiten zur Kontrolle dieses Prozesses mit Hilfe von geformten Laserpulsen in den diversen Modellen vorgestellt.

## 4 Phasensensitive Optimal Control Theorie

Die vorangegangenen Kapitel haben die große Ähnlichkeit der Ringöffnungsreaktion im CHD und in den Fulgiden gezeigt. Wenn es möglich ist, die Isomerisierung des CHD mittels geformter Laserpulse zu steuern, so sollte sich daher dieses Konzept auch auf molekulare Schalter übertragen lassen.

Die Kontrolle von Systemen mit konischen Durchschneidungen ist eine besondere Herausforderung sowohl in der Theorie als auch im Experiment. Zum einen können konische Durchschneidungen, wie im vorliegenden System, in einer optisch dunklen Region der Potentialflächen liegen. In diesem Fall muss das durch den Laserpuls erzeugte Wellenpaket auch nach dem Abklingen des Laserpulses dem gewünschten Reaktionspfad folgen. Für den weiteren Verlauf der Reaktion ist denkbar, dass die konischen Durchschneidungen gezielt angesteuert [101, 102] oder auch bewusst vermieden werden [103].

Soll auch die weitere Entwicklung des Wellenpaketes im Grundzustand gesteuert werden, so ist außerdem die Steuerung der Richtung interessant, aus der das Wellenpaket den CoIn erreicht. Auch die Kontrolle von Systemen, deren CoIns in optisch zugänglichen Bereichen liegen, stellt eine spezielle Schwierigkeit dar, weil die Potentialdifferenz und damit die Anregungsfrequenz in der Nähe der Durchschneidung gegen null geht. Quantendynamische Rechnungen zur Kontrolle eines solchen Systems finden sich in [101] am Beispiel der *cis/trans*-Isomerisierung von Retinal.

In diesem Kapitel werden zwei Kontrollrechnungen vorgestellt, die verschiedene Aspekte des Schaltprozesses manipulieren. Eine zu ihrer Realisierung nötige Erweiterung des OCT-Algorithmus wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und implementiert. Sie wird im Folgenden als *phasensensitiv* bezeichnet, da sie zwischen Real- und Imaginärteil des Wellenpaketes unterscheidet. Erste Überlegungen bezüglich dieser Variante finden sich in [104] im Zusammenhang mit der Realisierung eines Phasengatters. Eine phasenrichtige Optimierung einer Wellenfunktion kann erreicht werden, indem Real- und Imaginärteil gleichzeitig maximiert werden, was einer Maximierung der beiden folgenden Überlappintegrale der Zielwellenfunktion  $\psi_f$  und der Startwellenfunktion  $\psi_i$  über dem betrachteten

Koordinatenraum entspricht:

$$\int d\tau \operatorname{Re}\{\psi_i(T)\}\operatorname{Re}\{\psi_f\}$$

und

$$\int d\tau \operatorname{Im}\{\psi_i(T)\}\operatorname{Im}\{\psi_f\}. \quad (4.1)$$

Die üblichen Zieldefinitionen des OCT-Algorithmus beinhalten (vgl. Abschnitt 1.3):

$$J = |\langle \psi_i(T) | \psi_f \rangle|^2 \quad (4.2)$$

bzw.

$$J = |\langle \psi_i(T) | \hat{P} | \psi_i(T) \rangle|^2, \quad (4.3)$$

mit der Zielzeit  $T$  und einem semi-positiven Operator  $\hat{P}$ , üblicherweise einem Ortsoperator. Mit diesen Zieldefinitionen werden zusätzlich zu den in Gleichung (4.1) aufgeführten Integralen auch die folgenden gemischten Terme maximiert:

$$\int d\tau \operatorname{Re}\{\psi_i(T)\}\operatorname{Im}\{\psi_f\}$$

und

$$\int d\tau \operatorname{Im}\{\psi_i(T)\}\operatorname{Re}\{\psi_f\}. \quad (4.4)$$

Es wird also zwischen Real- und Imaginärteil nicht unterschieden. Oft ist dies auch nicht nötig (z. B. wenn die Zielfunktion eine Eigenfunktion ist), wenn aber ein Wellenpaket mit definiertem Impulserwartungswert optimiert werden soll, ist diese Unterscheidung essentiell, da hier ein Austausch von Real- und Imaginärteil zu einem Vorzeichenwechsel des Impulses und damit zur Änderung der Laufrichtung des Wellenpaketes führt (s. Kap. 1.2.2). Deshalb wird hier als neues Kontrollziel  $J = \operatorname{Re}\langle \psi_i(T) | \psi_f \rangle$  definiert, welches nur die Terme (4.1) maximiert und damit die absolute Phase der Wellenfunktion kontrolliert. Vergleichbar mit dem *Multitarget*-OCT-Verfahren zur gleichzeitigen Optimierung mehrerer Übergänge [105, 106] stellt dieses Optimierungsziel eine Summe dar. Wenn nun jeweils für sich Realteil und Imaginärteil der Startwellenfunktion mit denen der Zielwellenfunktion möglichst gut übereinstimmen, wird auch die relative Phase und damit die Impulsrichtung des Startwellenpaketes der Zielvorgabe entsprechen. Mit dieser, von nun an *phasensensitiv* genannten Variante der OCT erhält das

zu maximierende Funktional die folgende Form:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\psi_i(t), \epsilon(t), \lambda(t)) = & \operatorname{Re}\langle \psi_i(T) | \psi_f \rangle \\ & - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \\ & - 2\operatorname{Re}\left\{ \int_0^T \langle \lambda(t) | i[H_0 - \mu\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \psi_i(t) \rangle dt \right\}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Das Funktional hängt wie in Gleichung (1.46) im Abschnitt 1.3 von der Startwellenfunktion  $\psi_i(t)$ , dem Laserfeld  $\epsilon(t)$  und einem Lagrange'schen Multiplikator  $\lambda(t)$  ab. Der Vorfaktor  $F$  vor dem dritten Term, der eingeführt wurde, um die Gleichungen besser separieren zu können, ist bei dieser Variante nicht nötig. Wird dieses Funktional variiert, erhält man mit Gleichung (1.49), (1.50) und (1.54) fast identische Differentialgleichungen. Nur die Gleichung für das optimale Laserfeld ist verändert:

$$\epsilon^{k+1} = \frac{-s(t)}{\alpha_0} \operatorname{Im}\langle \lambda^k(t) | \mu | \psi_i^{k+1}(t) \rangle. \quad (4.6)$$

Es wird also nicht mehr der Imaginärteil eines Produktes gebildet, sondern die Berechnung des Laserfeldes beinhaltet nur noch den Imaginärteil des Terms mit dem Übergangsdipolmoment. Die Variation des Funktionals nach dem Laserfeld kann auch bei der phasensensitiven OCT so erfolgen, dass das neue Laserfeld auf dem vorangegangenen aufbaut (vgl. Gleichung (1.61), Seite 24).

## 4.1 Geschwindigkeitskontrolle

Wie im Abschnitt 2.3 erläutert wurde, findet die Relaxation des CHD vom angeregten in den Grundzustand hauptsächlich durch den energetisch höher liegenden C<sub>2</sub>-CoIn statt. Das künstliche Verschließen dieses CoIn reduzierte daher die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark. Diese Beobachtung führte zu der Idee, dass eine Kontrolle der Geschwindigkeit möglich ist, wenn es gelingt, das Wellenpaket am Erreichen des C<sub>2</sub>-CoIn zu hindern. Da dieser jedoch in einer optisch dunklen Region liegt, kann das Wellenpaket nicht direkt in seiner Nähe kontrolliert werden. Stattdessen muss im Bereich des erlaubten Übergangs ein Wellenpaket erzeugt werden, das nach der Laseranregung nicht zum C<sub>2</sub>-CoIn weiterpropagiert. Ziel ist es also, ein Wellenpaket  $\psi_f$  zu erzeugen, das gleichzeitig die folgenden Bedingungen erfüllt: Neben einer definierten Form bei einer bestimmten Geometrie sollen Größe und Richtung des Impulses festgelegt werden.

Dies kann durch folgende Gaußfunktion erreicht werden (vgl. Abschnitt 1.2.2, Seite 18):

$$\psi_f = \exp\left(\frac{-(\varphi - \varphi_0)^2}{2\sigma_\varphi^2} - \frac{(r - r_0)^2}{2\sigma_r^2}\right) \cdot \exp(i(k_\varphi\varphi + k_r r)). \quad (4.7)$$

Der zweite Term prägt dem Gauß eine Knotenstruktur auf, die die Größe des Impulses bestimmt, sowie eine definierte relative Phase zwischen Realteil  $\text{Re}\{\psi_f\}$  und Imaginärteil  $\text{Im}\{\psi_f\}$ , die die Richtung des Impulses bestimmt.

Weitere Möglichkeiten zur Kontrolle des Impulses sind vorstellbar, doch hier nicht oder nur sehr beschränkt anwendbar. Die direkteste Möglichkeit ist, einen Operator  $\hat{P}$  (Gl. 4.3) zu definieren, der die Teile des Wellenpaketes mit passendem Impuls im Impulsraum herausprojiziert. Dies führt jedoch zu einem Verlust der Kontrolle über die örtliche Begrenzung des Wellenpaketes, so dass ein Zielwellenpaket gebildet wird, das über den gesamten angeregten Zustand verteilt ist (vgl. dazu auch Abschnitt 1.2.2).

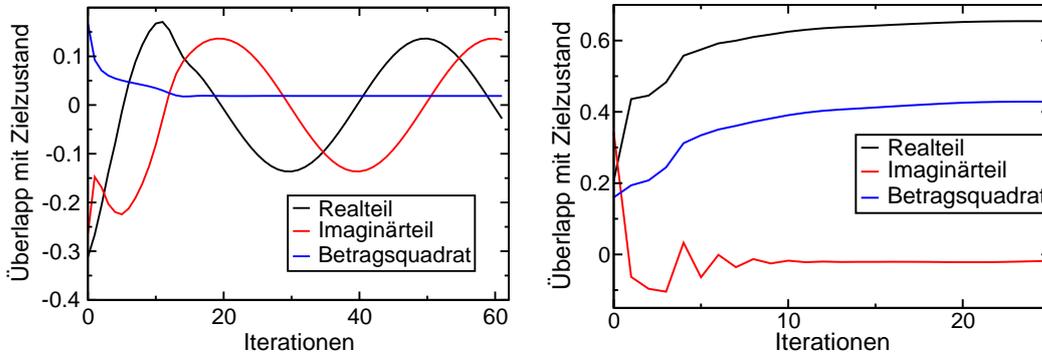
In [107], wo Kontrollmöglichkeiten von monodeutertem Wasser diskutiert werden, wird durch einen ultrakurzen IR-Puls ein Wellenpaket im Grundzustand erzeugt, das in einer Normalmode einen Impuls aufweist, der durch einen UV-Puls in den angeregten Zustand transferiert wird. Dort bewegt sich das Wellenpaket dann in die gewünschte Richtung. Im vorliegenden Fall ist es jedoch nicht das Ziel, einen möglichen Reaktionsweg zu verstärken, sondern den „natürlichen“ Impuls des Wellenpaketes zu reduzieren. Der IR/UV-Ansatz müsste dafür folgendermaßen modifiziert werden: Das IR-Wellenpaket müsste exakt dann nach  $S_1$  transferiert werden, wenn es den äußeren Umkehrpunkt bei großen  $\varphi$  erreicht hätte. An diesem Punkt ist der Impulserwartungswert in  $\varphi$  gleich null. Wie auch in [107] beschrieben, ist für diese Bedingung nicht nur die zeitliche Synchronisation zwischen IR und UV-Puls zwingend notwendig, sondern man benötigt auch eine passende Ausrichtung und Orientierung der Moleküle in Bezug auf den Laserpuls, um zwischen innerem und äußerem Umkehrpunkt zu unterscheiden. (Die Anregung am inneren Umkehrpunkt würde wegen der Form des Potentials im angeregten Zustand zu einem noch höheren Impuls in  $\varphi$  führen.) Im Gegensatz dazu erfolgt die Kontrolle im hier vorgestellten Ansatz durch ein einziges optimiertes Laserfeld, wodurch sich die oben genannten Synchronisationsprobleme nicht stellen. Darüber hinaus ist er nicht auf die Bewegung von IR-aktiven Normalmoden beschränkt.

Mit der phasensensitiven Modifikation des OCT-Algorithmus lässt sich nun die Richtung und Größe des Impulses eines Wellenpaketes kontrollieren. Es wurden zwei Optimierungen mit verschiedenen Zieldefinitionen durchgeführt. In beiden Fällen ist die Zielwellenfunktion am selben Ort auf dem angeregten

Zustand lokalisiert, zwischen der Geometrie des CHD-FC und den konischen Durchschneidungen, also ungefähr dort, wo das Übergangsdipolmoment auf null fällt. Das Wellenpaket, das durch einen gaußförmigen Laserpuls angeregt wird, erreicht auf Grund des stark abfallenden Potentials bis zu diesem Punkt einen Impuls in  $\varphi$  von  $k_\varphi = 125$  a.u. Mit der effektiven Masse dieser Koordinate, die sich aus

$$\frac{1}{2m_{\varphi,\text{eff}}} = \frac{1}{2 \sin^2 \vartheta} \left( \frac{B}{r^2} + \frac{\tilde{B}}{\tilde{r}^2} \right) \quad (4.8)$$

zu  $m_{\varphi,\text{eff}} = 201\,534$  a.u. ergibt, kann der Impuls in eine klassische Geschwindigkeit umgerechnet werden. Daraus ergibt sich, dass sich das Molekül mit einer Geschwindigkeit von ca.  $1.5^\circ/\text{fs}$  öffnet.

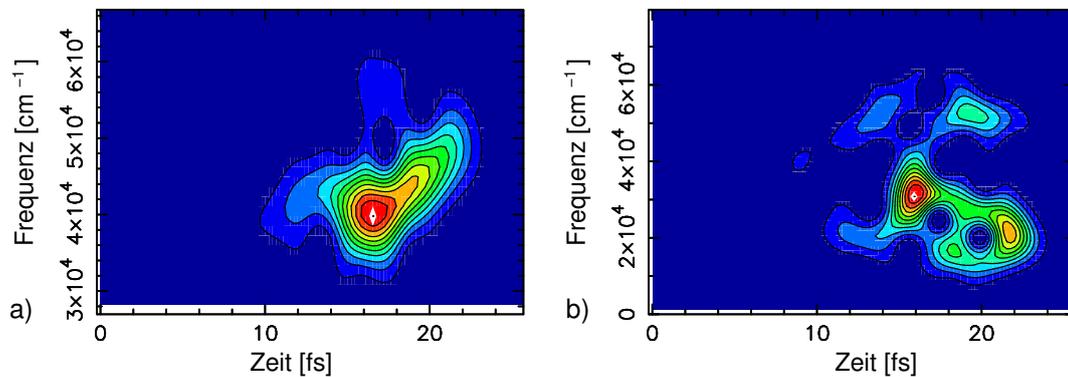


**Abbildung 4.1:** Der Überlapp der Wellenfunktion mit der Zielwellenfunktion zum Zeitpunkt  $T$  im Laufe der Optimierungskalkulationen. Links: Typische Optimierung auf eine Wellenfunktion mit einem von null verschiedenen Impuls bei Verwendung des herkömmlichen OCT-Algorithmus. Da sich eine komplexe Zahl so nicht optimieren lässt, oszillieren Real- und Imaginärteil des Überlapps, und die Gesamtausbeute bleibt auf niedrigem Niveau. Rechts: Mit phasensensitiver OCT konvergiert der Imaginärteil gegen null; gleichzeitig mit dem Realteil des Überlapps wird auch die Gesamtausbeute (also das Betragsquadrat) maximiert.

Die Zielwellenfunktionen werden mit Impulsen von 100 und 50 a.u. in  $\varphi$  konstruiert, sie verlangen also eine Reduktion des natürlichen Impulses um 20 bzw. 60 %. Versucht man, diese Ziele mit der Standard-OCT-Variante zu erreichen, so ergibt sich ein Zustand, wie in Abb. 4.1 links dargestellt: Die Werte von Real- und Imaginärteil der Ausbeute sind gegenläufig und führen zu einer geringen Gesamtausbeute. Der Realteil entspricht dabei der Maximierung der passenden Integrale (4.1) und der Imaginärteil der Maximierung der Mischterme (4.4). Diese zwei konkurrierenden Bedingungen können nicht gleichzeitig erfüllt werden,

was zu dem oszillierenden Verhalten führt. Der rechte Graph in Abb. 4.1 zeigt die Entwicklung der Ausbeute bei Anwendung der phasensensitiven OCT. Nun wird allein auf den Realteil optimiert, der Imaginärteil der Ausbeute konvergiert gegen null. Da nun sowohl Real- als auch Imaginärteil der Wellenfunktion auf die entsprechenden Anteile der Zielwellenfunktion optimiert werden, entspricht auch der Impuls demjenigen des Zielwellenpaketes.

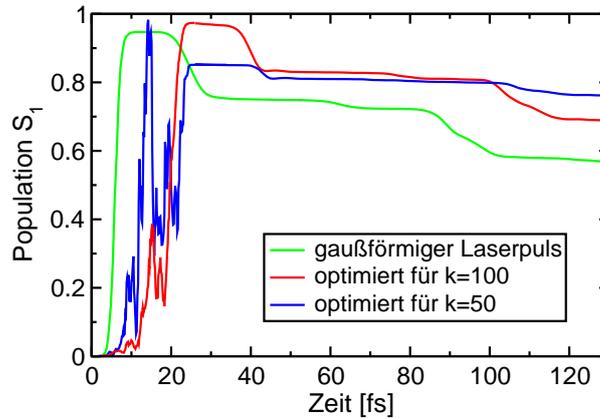
Die so erhaltenen Laserfelder sind in Abb. 4.2 als XFROG (*crossed frequency resolved optical gating*)-Spektrum [108] dargestellt. Bei diesem Verfahren zur Pulsanalyse wird der zu analysierende Laserpuls mit einem bekannten Referenzpuls gefaltet, wodurch sich das zeitliche Auftreten der im Laserpuls vorhandenen Frequenzen analysieren lässt. Dieses Vorgehen entspricht einer gefensterter Fouriertransformation, wobei hier als Fensterfunktion eine Gaußfunktion eingesetzt wird.



**Abbildung 4.2:** XFROG-Spektren der Laserpulse, a) optimiert für  $k_\varphi = 100$  a.u. und b) optimiert für  $k_\varphi = 50$  a.u.

Die von diesen Laserfeldern erzeugten Wellenpakete haben an der Zielgeometrie Impulse von 98 bzw. 51 a.u., die Zielvorgabe wurde also fast perfekt erreicht. Der Puls, der ein Wellenpaket mit nur  $k_\varphi = 50$  a.u. erzeugen soll (Abb. 4.2, b)), weist dabei eine komplexere Struktur auf, da er das Wellenpaket stärker von seinem natürlichen Pfad abbringen muss.

Die zeitliche Entwicklung der Population des angeregten Zustands wird in Abb. 4.3 für alle drei Pulse (gaußförmig sowie die beiden optimierten Pulse) gezeigt. In allen drei Fällen wird eine hohe Anregungseffizienz von über 85% erzielt. Der Graph zeigt deutlich, dass es durch die Impulsreduktion tatsächlich gelungen ist, die Reaktion zu verlangsamen. Das Wellenpaket mit einem Impuls von  $k_\varphi = 51$  a.u. (blaue Linie in Abb. 4.3) ist beinahe im angeregten Zustand gefangen und bleibt auch nach dem Abklingen des Laserpulses (nach 25 fs) in

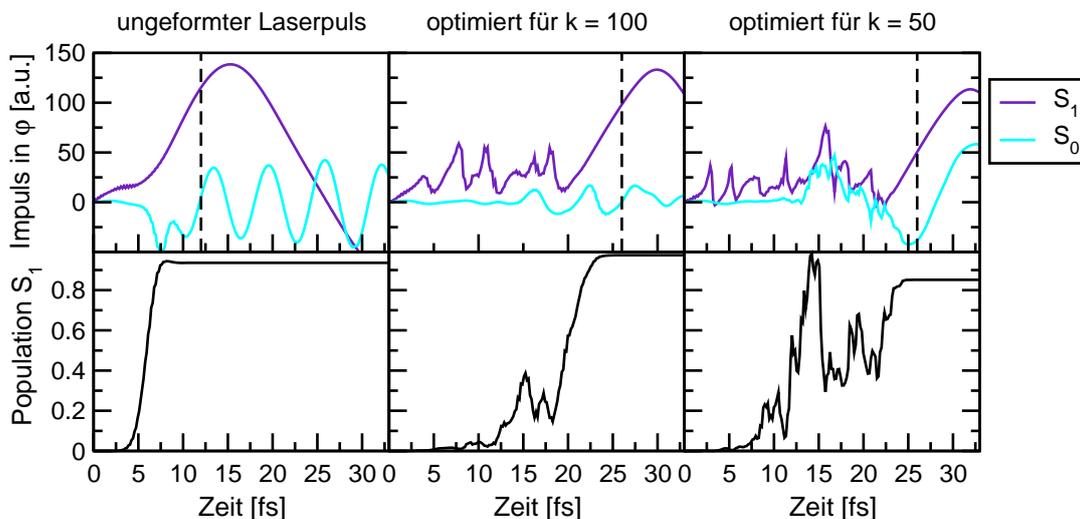


**Abbildung 4.3:** Die Population des angeregten Zustands nach Anregung durch die drei verschiedenen Laserfelder.

diesem Zustand. Auch die Höhe der Relaxationsstufen des Wellenpaketes mit  $k_\varphi = 98$  a.u. (rote Linie) beträgt nur noch ca. 75 % der nicht-optimierten Dynamik (grün). Die Oszillationsperiode der Wellenpakete im angeregten Zustand, die sich im Abstand zwischen zwei Relaxationsstufen widerspiegelt, ist dagegen beinahe unverändert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit graduell abgesenkt werden kann. Des Weiteren zeigen sich in Abb. 4.3 die verschiedenen Anregungsmechanismen: Je stärker der natürliche Impuls des Wellenpaketes manipuliert wird, desto komplexer wird der Anregungsmechanismus, der aus einer Sequenz von Pump-Dump-Zyklen besteht. Deren Anzahl sowie Amplitude steigen mit absinkendem Impuls  $k_\varphi$  des Zielwellenpaketes.

Abb. 4.4 gibt weitere Einzelheiten zum Anregungsprozess. Der Erwartungswert für den Impuls in  $\varphi$  im Grund- und angeregten Zustand (oben in Abb. 4.4) wird gemeinsam mit dem Populationstransfer (unten) analysiert. Der Zeitpunkt, an dem die Laserfelder abgeklungen sind, ist durch gestrichelte Linien markiert. Im Falle der optimierten Laserfelder entspricht dies auch der Zielzeit  $T$ . Zu diesem Zeitpunkt haben alle drei Wellenpakete dieselbe Geometrie im angeregten Zustand erreicht. Der Erwartungswert für  $k_\varphi$  hat sein Maximum noch nicht erreicht, sondern steigt während der Weiterpropagation noch an, bis das Wellenpaket das Minimum des angeregten Zustands passiert. Die Werte für  $k_\varphi$  zum Zeitpunkt  $T$  sowie die Maximalwerte sind für die optimierten Wellenpakete geringer.

Durch die Laseranregung wird auch ein Impuls  $k_\varphi$  im Wellenpaket des Grundzustandes induziert, der sich für die verschiedenen Laserpulse unterschiedlich entwickelt. Im Falle des nicht-optimierten Laserfeldes wird das Wellenpaket adiabatisch angeregt, d.h. der Laser transferiert nichts in den Grundzustand



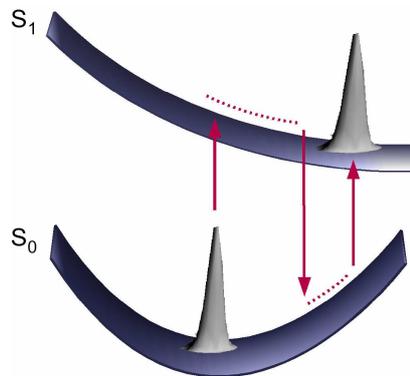
**Abbildung 4.4:** Impulserwartungswert des Wellenpaketes in  $S_0$  und  $S_1$  (oben) sowie die entsprechende Bevölkerung des angeregten Zustands (unten) für die drei verschiedenen Laserpulse. Die gestrichelten Linien deuten das Ende des Laserpulses an. Der Erwartungswert für  $k_\varphi$  nimmt sowohl für diesen Zeitpunkt als auch bei seinem Maximalwert von links nach rechts ab, während die Komplexität des Anregungsprozesses zunimmt.

zurück. Das im Grundzustand verbleibende Wellenpaket weist zunächst einen negativen Impuls auf, was einer molekularen Bewegung entspricht, bei der der Torsionswinkel  $\varphi$  erniedrigt wird. Für  $k_\varphi = 100$  a.u. (Mitte) oszilliert der Impuls des Wellenpaketes im Grundzustand während der Anregung. Die positiven Werte resultieren aus Anteilen, die vom angeregten Zustand in den Grundzustand transferiert wurden. Im Falle von  $k_\varphi = 50$  a.u. (rechts) erlangt das Wellenpaket im Grundzustand einen recht hohen Impuls in  $\varphi$ , besonders während der zweiten Hälfte des Laserfeldes. Dies beruht auf den vielen Pump-Dump-Sequenzen, die mit den Wellenpaketanteilen auch deren Impuls von  $S_1$  nach  $S_0$  transferieren.

Nach der Laser-Materie-Wechselwirkung oszilliert das Wellenpaket in beiden elektronischen Zuständen. Im angeregten Zustand werden Teile von  $k_\varphi$  umgewandelt in einen Impuls in  $r$ -Richtung. Diese Umverteilung findet umso stärker statt, je größer  $k_\varphi$  ist. Daraus folgend erfährt das Wellenpaket eine zyklische Oszillation, die es auch zum ineffektiven  $\text{CoIn}_{\min}$  führt. Das im Grundzustand verbleibende Wellenpaket oszilliert innerhalb des CHD-Minimums.

Die Populationskurven (Abb. 4.4, unten) zeigen, dass beide optimierten Pulse eine Pump-Dump-Pump-Sequenz der passenden Wellenpaketanteile benutzen, um den Impuls zu reduzieren. Anschaulich kann man sich die Funktionsweise

der Laserpulse so vorstellen (vgl. Abb. 4.5): Nach der ersten Laseranregung wird das Wellenpaket im angeregten Zustand in Richtung des steilsten Gradienten – also in  $\varphi$ -Richtung – beschleunigt. Ein Dump-Puls transferiert es sofort wieder in den Grundzustand, wo der Gradient in die Gegenrichtung weist. Wegen der vollkommen anderen Form der Potentialfläche wird es nun also abgebremst. Das verlangsamte und wieder stärker lokalisierte Wellenpaket wird dann durch einen zweiten Pump-Puls in den angeregten Zustand gehoben, wo es nun bei gleicher Geometrie einen geringeren Impuls besitzt. Nach dem komplexen Anregungsprozess erfüllt das Wellenpaket also die vorgegebenen Bedingungen der Lokalisierung und des reduzierten Impulses.

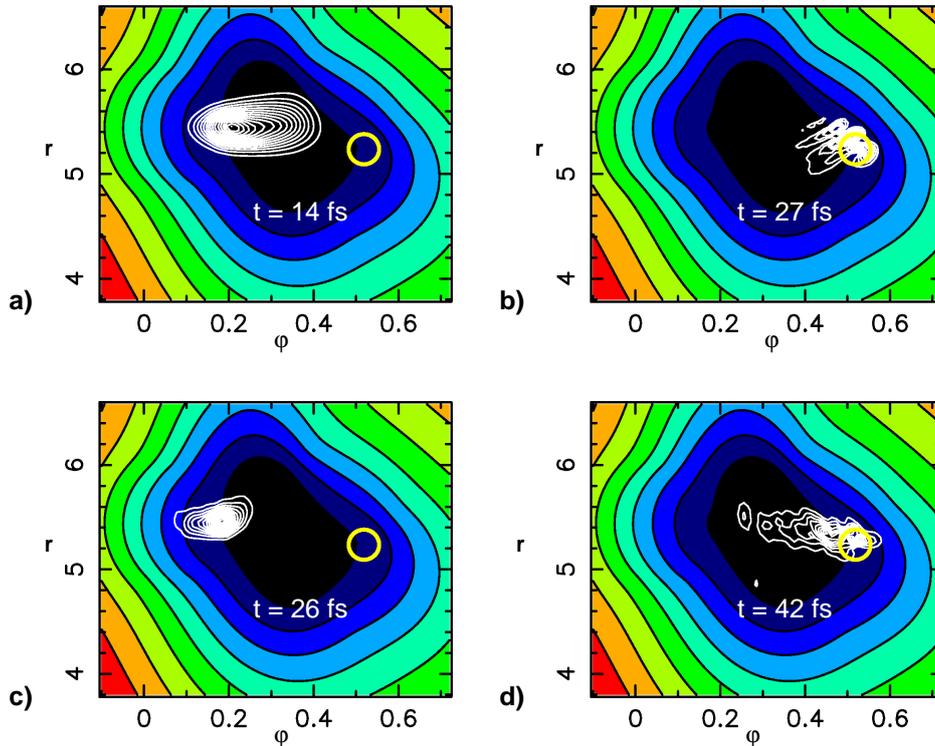


**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung des Pump-Dump-Pump-Mechanismus, der zu einem lokalisierten Wellenpaket mit reduziertem Impuls im angeregten Zustand führt.

Diese Pump-Dump-Pump-Sequenz spiegelt sich auch im XFROG des optimierten Pulses (Abb. 4.2b)) wider, der einen Downchirp-Charakter aufweist, da sich die beiden Zustände mit größer werdendem  $\varphi$  annähern. Des Weiteren liegt die Hauptfrequenz des für  $k_\varphi = 100$  a.u. optimierten Feldes mit  $40\,000\text{ cm}^{-1}$  unterhalb der Frequenz mit maximaler Anregungseffizienz am Franck-Condon-Punkt ( $45\,000\text{ cm}^{-1}$ ).

Vergleicht man die Mechanismen der beiden optimierten Laserfelder, erkennt man, dass die Pump-Dump-Pump-Sequenz des für  $k_\varphi = 100$  a.u. optimierten Pulses eine geringere Anzahl von weniger intensiven Zyklen durchläuft und während eines kürzeren Zeitraums stattfindet. Im Vergleich zur Dynamik des stärker verlangsamten wird hier das Wellenpaket früher „freigelassen“ d.h. bei einer Geometrie mit höherer potentieller Energie, was nachfolgend zu einem höheren Impuls führt.

In Abb. 4.6 sind jeweils zwei Schnappschüsse der Quantendynamik im angeregten Zustand als Konturplot gezeigt: a) und b) nach Anregung mit einem



**Abbildung 4.6:** Schnappschüsse des Wellenpaketes im angeregten Zustand. Der gelbe Kreis markiert die Geometrie des  $C_2$ -CoIn. a) und b) nach Anregung mit einem gaußförmigen Laserpuls. c) und d) nach Anregung mit dem für  $k_\varphi = 50$  a.u. optimierten Laserpuls

gaußförmigen Laserpuls, c) und d) mit dem für  $k_\varphi = 50$  a.u. optimierten Puls. Obwohl der optimierte Puls eine längere Pulsdauer besitzt, führt der Anregungsprozess zunächst zu einem stärker lokalisierten Wellenpaket (Abb. 4.6 c)) als nach Anregung mit einem gaußförmigen Laserpuls (Abb. 4.6 a)). Während sich jedoch letzteres nach der Durchquerung des Minimums wieder stärker lokalisiert, dehnt sich das optimierte Wellenpaket in  $\varphi$  aus und nur ein kleiner Teil erreicht den  $C_2$ -CoIn. Abb. 4.6 d) zeigt den Zeitpunkt, an dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wellenpaketes am  $C_2$ -CoIn maximal ist. Der Großteil des Wellenpaketes befindet sich außerhalb der Region mit relevanter Kopplungsstärke und erreicht diese auch später nicht mehr. Der Schnappschuss Abb. 4.6 b) verdeutlicht dagegen, dass sich im Fall der Anregung mit einem ungeformten Laserpuls der Umkehrpunkt am  $C_2$ -CoIn befindet und sich das Wellenpaket da-

her genau hier lokalisiert. Das Verhalten des Wellenpaketes mit einem Impuls von 98 a.u. liegt zwischen diesen beiden.

Alle bisher vorgestellten quantendynamischen Rechnungen sowie die Optimierungen starteten mit einer Wellenfunktion im Grundzustand, deren Imaginärteil bei  $t = 0$  null ist. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, ob die Entwicklung des Impulses bei Anwendung der phasensensitiv optimierten Laserfelder von dieser absoluten Phase des Startwellenpaketes abhängt. Es wurden deshalb Startwellenfunktionen mit unterschiedlicher Anfangsphase mit den optimierten Pulsen angeregt, d.h. man startete von verschiedenen Positionen im komplexen Einheitskreis. Die so präparierten Wellenpakete im angeregten Zustand besitzen alle denselben Impuls, aber jeweils verschiedene absolute Phasen. Das bedeutet, dass sie eine identische Einhüllende und dieselbe Knotenzahl besitzen, die Maxima jedoch im Ortsraum verschoben sind. Diese Rechnungen zeigen also, dass sich die absolute Phase des Startwellenpaketes noch nach der Laseranregung auswirkt, aber keinen Einfluss auf die Propagation oder den Impuls hat. Der optimierte Laserpuls arbeitet also unabhängig von der Startphase wie gewünscht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kontrolle des Wellenpaketes durch die phasensensitive OCT-Variante die Charakteristiken der Potentialflächen nutzt, um das Wellenpaket in der gewünschten Weise zu steuern. Darüber hinaus ist dieser Ansatz sehr allgemein, so kann der Impuls nicht nur verschieden groß gewählt werden, sondern er kann auch auf mehrere Koordinaten verteilt sein und somit jede mögliche Richtung annehmen.

## 4.2 Produktkontrolle mit intermediärem Target

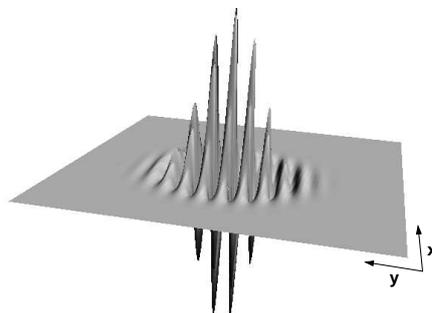
Für den Einsatz eines Systems als molekularer Schalter ist es nicht nur wünschenswert, dass der Schaltprozess innerhalb von Picosekunden oder schneller abläuft, sondern es ist besonders wichtig, dass nur *ein* Produkt gebildet wird. Eine Möglichkeit, die Produktausbeute zu erhöhen, besteht in der Verwendung von geformten Laserpulsen, die mittels OCT berechnet werden.

In diesem Abschnitt wird die Kontrolle der Ringschlussreaktion im kartesischen Modell (vgl. Abschnitt 3.3) vorgestellt. Dabei soll ein Laserpuls gefunden werden, der die Startwellenfunktion im Minimum von Isomer E anregt und ein Wellenpaket erzeugt, das durch die konischen Durchschneidungen zum Isomer C propagiert. Im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel, wo das Wellenpaket am Erreichen des CoIn gehindert wurde, soll hier die Dynamik *durch* die konischen Durchschneidungen so optimiert werden, dass möglichst viel in den Grundzustand gelangt und dort auch die richtige Impulsverteilung besitzt, um in das gewünschte Isomer C zu propagieren. Da die konischen Durchschneidun-

gen im dunklen Bereich der Potentialflächen liegen und somit nicht direkt kontrollierbar sind, wird in diesem Abschnitt ein Wellenpaket auf der angeregten Potentialfläche nahe dem optisch erlaubten Bereich als intermediärer Zielzustand benutzt. Die Verwendung eines intermediären Targets nutzt den Vorteil der Theorie gegenüber dem Experiment, dass die Wellenfunktion zu jedem Zeitpunkt der Reaktion genau untersucht werden kann.

Die Population des angeregten Zustandes in der „natürlichen“ Wellenpaketentwicklung nach Anregung durch einen gaußförmigen Laserpuls zeigt, dass die erste Relaxationsstufe die größte ist. Diese erste Stufe eignet sich also besonders für die Produktkontrolle.

Um ein Zielwellenpaket zu finden, das in der ersten Relaxationsstufe zum gewünschten Produkt führt, wird zunächst die Quantendynamik mit einem un-geformten Laserpuls analysiert und ein Zeitpunkt ausgewählt, zu dem sich das Wellenpaket zwischen der Franck-Condon-Region von Isomer E und dem CoIn-1 befindet. Dieses Wellenpaket wird durch eine Gaußfunktion angenähert, die die äußere Form und die Lokalisierung des Zielwellenpaketes vorgibt. Der Wellenfunktion werden anschließend verschiedene Impulse in  $x$  und  $y$  aufgeprägt (analog Gleichung (4.7)) und quantendynamische Propagationen durchgeführt (näheres hierzu in [94]). Hier zeigt sich sehr deutlich, dass der Impuls des Wellenpaketes im angeregten Zustand auch die Dynamik im Grundzustand nach Passieren der konischen Durchschneidung beeinflusst. Der Impuls des Wellenpaketes wird während dieses kohärenten Prozesses jedoch nicht vollständig beibehalten, sondern wird durch die Wechselwirkung mit den Kopplungselementen verändert. Für die verschiedenen Propagationen wird die jeweilige Produktverteilung berechnet und das Wellenpaket, das zur höchsten Ausbeute von Isomer C führt, als Zielzustand ausgewählt. In Abb. 4.7 ist der Realteil des Zielwellenpaketes gezeigt: Die Knotenstruktur spiegelt den Impuls wider, der insbesondere in  $y$ -Richtung recht groß ist.

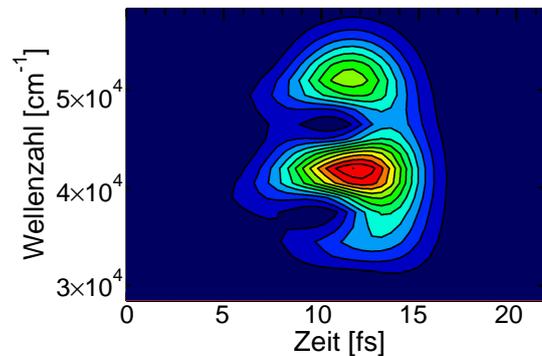


**Abbildung 4.7:** Realteil des intermediären Targets.

Dieses intermediäre Target besitzt einen Impuls in  $x$ -Richtung von  $p_x = 15$  a.u. und in  $y$ -Richtung von  $p_y = -40$  a.u. Die Propagation nach Anregung mit einem gaußförmigen Laserpuls führte zu Impulsen von  $p_x = 29$  a.u. und  $p_y = -40$  a.u. Demnach muss für eine Maximierung der Produktausbeute allein der Impuls in  $x$ -Richtung verringert werden, während der Impuls in  $y$  gleich bleiben soll. Dadurch kann zusätzlich zum verbesserten Produktverhältnis auch die Koppelungseffizienz erhöht werden, da das Wellenpaket nun direkt auf den CoIn-1 trifft.

Das ursprüngliche Produktverhältnis der in den Grundzustand gekoppelten Anteile von 80 % C zu 20 % E beträgt mit der Zielwellenfunktion  $\psi_f$  94:6. Während nach der Anregung durch den gaußförmigen Laserpuls 37 % des Wellenpaketes innerhalb von 90 fs in den Grundzustand wechselten, koppeln nun in derselben Zeit ungefähr 50 % von  $\psi_f$  durch die konische Durchschneidung (dabei muss die Zeit berücksichtigt werden, die für die Laseranregung und die Propagation bis zur Geometrie des intermediären Targets benötigt werden). Das intermediäre Zielwellenpaket führt also zu einer sowohl relativ als auch absolut erhöhten Ausbeute (s. Abb. 4.9). Nun besteht die Aufgabe darin, einen Laserpuls zu finden, der die Startwellenfunktion in dieses Wellenpaket überführen kann. Wenn der Zielzustand perfekt erreicht wird, ist auch die nachfolgende Propagation identisch.

Die Optimierungen mit phasensensitiver OCT führen zu dem in Abb. 4.8 gezeigten Laserpuls. Das XFROG-Spektrum zeigt eine relativ einfache Struktur

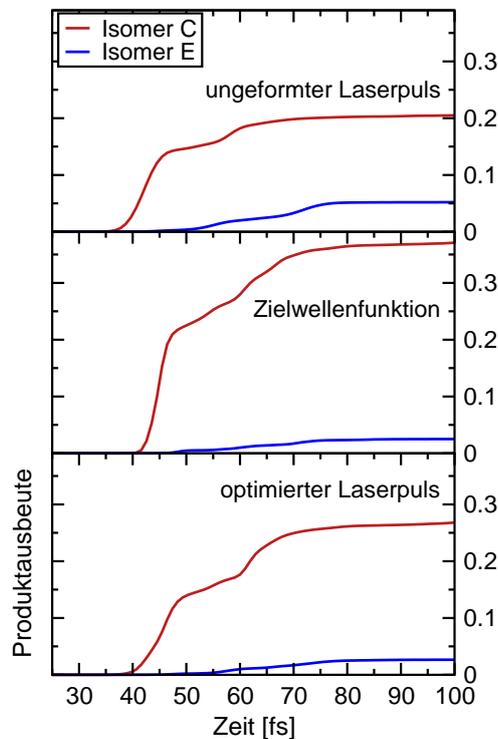


**Abbildung 4.8:** XFROG-Spektrum des optimierten Laserpulses.

mit zwei Hauptfrequenzen. Die größte Herausforderung für die Realisierung dieses Pulses dürfte in der hohen Frequenzbreite und sehr kurzen Zeitskala liegen. Letztere sollte jedoch länger werden, wenn das Modell weiter auf die starreren, schwereren Fulgide angepasst wird. Die Anregungseffizienz dieses Pulses ist mit 97 % sehr hoch. Zur Zielzeit  $T$  hat das Wellenpaket die vorgegebene Geometrie

erreicht. Die Berechnung des Impulserwartungwertes zeigt, dass der Impuls in  $y$ -Richtung mit  $p_y = -42$  a.u. recht gut den Vorgaben von  $p_y = -40$  a.u. entspricht. In  $x$ -Richtung, wo der Impuls von  $p_x = 29$  a.u. mit dem ungeformten Laser auf 15 a.u. reduziert werden sollte, ist der nun tatsächlich erzielte Impuls mit 8 a.u. sogar noch niedriger. Der Realteil des Überlapps zwischen Start- und Zielwellenfunktion zum Zeitpunkt  $T$  beträgt 0.65. Durch diese Abweichung vom intermediären Target ist die Produktausbeute mit dem optimierten Laserpuls etwas niedriger als die optimale, so wird nun ein Verhältnis C:E von 91:9 erzielt, was einer Verbesserung gegenüber der „natürlichen“ Propagation von mehr als 10 % entspricht.

Ein besseres Verständnis des zugrunde liegenden Kontrollmechanismus ermöglicht die zeitaufgelöste Untersuchung der Produktbildung durch die zwei Laserpulse (gaußförmig und optimiert) und durch das Zielwellenpaket (Abb. 4.9).



**Abbildung 4.9:** Produktausbeute mit verschiedenen Laserpulsen. Die Graphen zeigen die Anteile des Wellenpaketes, die Isomer C bzw. Isomer E im Grundzustand erreichen.

Auch hier wurde die Zeitachse der Dynamik des intermediären Targets verschoben, um die Dauer der Anregung sowie der Propagation bis zur ausgewählten Geometrie zu berücksichtigen und so einen Vergleich aller drei Propagationen

zu ermöglichen. Hier wird deutlich, dass die Bildung von Isomer C jedesmal in zwei Stufen geschieht. Während die Zielwellenfunktion beide Stufen vergrößert, verbessert der optimierte Puls hauptsächlich die zweite Stufe (Abb. 4.9, unten). Sowohl das Zielwellenpaket als auch der optimierte Puls sind in der Lage, die Bildung des Isomers E zu unterdrücken. Dies ist besonders wichtig, um Fehlschaltungen zu verhindern.

Mit Hilfe der phasensensitiven OCT ist es also möglich, eine photochemische Reaktion durch konische Durchschneidungen zu kontrollieren. Die Tatsache, dass diese in einem optisch nicht zugänglichen Bereich liegen, stellt eine lösbare Aufgabe für den Algorithmus dar: Durch die Definition eines intermediären Targets kann auch in diesem Fall ein optimaler Laserpuls gefunden werden.



# 5 Kontrolle mit Zieldefinition im Grundzustand

## 5.1 Kontrolle reaktiver Prozesse

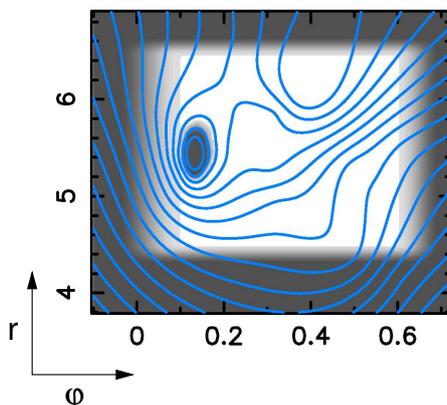
Damit die in Kapitel 4.2 vorgestellte Optimierung mit Hilfe eines intermediären Wellenpaketes zu guten Ergebnissen führt, muss die Relaxation durch die konischen Durchschneidungen schnell und effektiv sein. Im Allgemeinen findet die Relaxation jedoch nicht „am Stück“ statt, sondern das System muss mehrfach die konische Durchschneidung erreichen. Befindet sich diese in einem optisch dunklen Bereich der Potentialfläche, so ist ein Kontrollverlust über das Wellenpaket nicht zu verhindern.

Deshalb wäre es von Vorteil, den elektronischen Grundzustand des gewünschten Isomers direkt als Ziel zu definieren. Dies beinhaltet jedoch neue Herausforderungen, die erst im Rahmen dieser Arbeit gelöst werden konnten: Nach seiner Rückkehr in den Grundzustand ist das Wellenpaket in einem sehr hohen Schwingungszustand. Mit dieser großen kinetischen Energie erreicht es den Gitterrand, da der benutzte System-Hamiltonoperator keine Relaxation in andere Koordinaten oder ein Bad enthält.

Die numerische Implementierung mit periodischen Randbedingungen erfordert jedoch, dass dies verhindert wird. Wellenpaket-Anteile, die den Gitterrand erreichen, werden daher weggedämpft, indem sie mit einer Funktion multipliziert werden, die am Rand sanft von eins auf null abfällt. Zusätzlich wird angenommen, dass die Anteile des Wellenpaketes, die ein Minimum im Grundzustand passieren, schließlich in dieses relaxieren werden. Um diesen Effekt zu simulieren, werden die betreffenden Anteile ebenfalls weggedämpft. Für die anschließende Bestimmung der Produktausbeute werden diese Anteile dann dem jeweiligen Isomer zugerechnet.

Die in Abb. 5.1 gezeigte reelle Dämpfungsfunktion  $\hat{G}$  hat Werte zwischen null und eins und wird nach einer definierten Anzahl von Zeitschritten mit der Wellenfunktion des Grundzustands multipliziert, wodurch die betroffenen Anteile weggedämpft werden. Damit können die numerischen Schwierigkeiten umgangen und die Relaxation simuliert werden. Dies erschwert jedoch die Anwendung

des OCT-Algorithmus ganz erheblich, da dieser auf Vorwärts- und Rückwärtspropagationen beruht (vgl. Abschnitt 1.3).

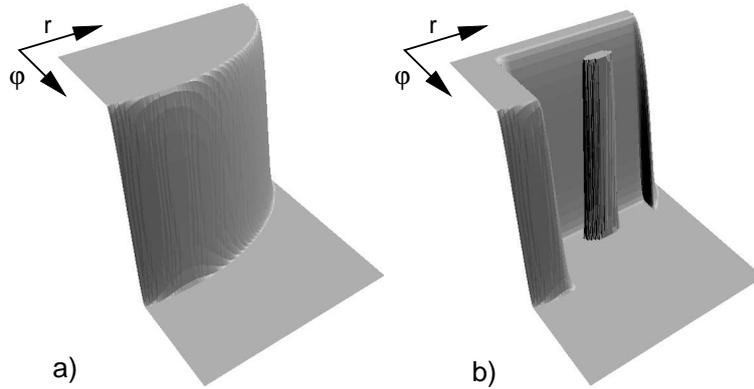


**Abbildung 5.1:** Grundzustandpotentialfläche (blau) und Dämpfungsfunktion  $\hat{G}$  (weiß  $\hat{=}$  1, dunkelgrau  $\hat{=}$  0). Zusätzlich zum Dämpfen am Gitterrand wird auch in dem Minimum (hier CHD) gedämpft, von dem aus die Reaktion nicht startet.

Um die Rückwärtspropagation zu ermöglichen, werden die weggedämpften Anteile gespeichert. Dieses Verfahren ähnelt dem Ansatz in [109], wo eine stufenförmige *Split*-Funktion an den Gitterrändern genutzt wird, ähnlich der hier verwendeten Dämpfungsfunktion. Für die Optimierungsrechnung werden nun drei Ortsoperatoren benötigt, die auf die Wellenfunktion im Grundzustand wirken: Die Dämpfungsfunktion  $\hat{G}$ , der Projektionsoperator  $\hat{P}$ , der den Zielbereich auf der Potentialfläche definiert (Abb. 5.2 a)) und  $(1 - \hat{G})\hat{P}$ , der die Anteile bestimmt, die für die Rückwärtspropagation gespeichert werden sollen (Abb. 5.2 b)).

Um numerische Fluktuationen zu verhindern, müssen alle drei Funktionen einen sanften Übergang von null nach eins aufweisen, dies wird hier durch eine  $\sin^2(r, \varphi)$ -Funktion gewährleistet.

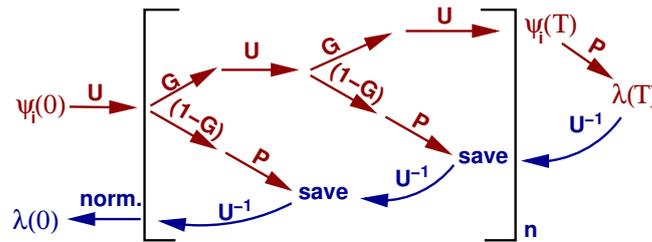
Die Optimierung findet nun nach folgendem Schema statt (vgl. Abb. 5.3): Nach mehreren Zeitschritten  $\Delta t$  wird die Wellenfunktion  $\psi_i(t_n)$  durch die Dämpfungsfunktion  $\hat{G}$  in zwei Teile aufgeteilt:  $\hat{G}\psi_i$  wird weiter propagiert,  $(1 - \hat{G})\psi_i$  wird erneut aufgeteilt, diesmal durch den Operator  $\hat{P}$ . Die Anteile innerhalb des Zielbereichs (also  $\hat{P}(1 - \hat{G})\psi_i$ ) werden gespeichert, der Rest verworfen. In den folgenden Gleichungen sowie in Abb. 5.3 wird vereinfacht angenommen, dass



**Abbildung 5.2:** Funktionen, die zusätzlich zur Dämpfungsfunktion während der Optimierung auf die Wellenfunktionen wirken. Der Wertebereich geht jeweils von null bis eins. Dargestellt ist derselbe Bereich der Potentialfläche wie in Abb. 5.1. a) Projektionsoperator  $\hat{P}$ . b)  $(1 - \hat{G})\hat{P}$ , Anteile des Wellenpaketes innerhalb der von null verschiedenen Region werden für die Rückwärtspropagation gespeichert.

dieses Aufteilen nach jedem Schritt passiert<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} |\psi_i(t_n)\rangle &= \hat{G}|\psi_i(t_n)\rangle + (1 - \hat{G})|\psi_i(t_n)\rangle \\ &= \hat{G}|\psi_i(t_n)\rangle + \hat{P}(1 - \hat{G})|\psi_i(t_n)\rangle + (1 - \hat{P})(1 - \hat{G})|\psi_i(t_n)\rangle. \end{aligned} \quad (5.1)$$



**Abbildung 5.3:** Optimierungsschema mit einer Dämpfungsfunktion  $\hat{G}$ , einem Projektionsoperator  $\hat{P}$  und dem Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}$ . Dabei entspricht  $\hat{U}^{-1}$  einer Rückwärtspropagation.

<sup>1</sup>Wie oft die Dämpfungsfunktion tatsächlich angewendet werden muss, hängt davon ab, wie weit sich das Wellenpaket während eines Zeitsteps bewegt. Dabei muss gewährleistet werden, dass Wellenpaketanteile, die den Dämpfungsbereich erreichen, diesen nicht wieder verlassen.

Zur festgelegten Endzeit  $t = T$  der Propagation wirkt der Projektionsoperator  $\hat{P}$  nochmals auf die verbliebenen Teile von  $\psi_i(T)$  und bildet so  $\lambda(T)$ . In [109] wird diese Wellenfunktion verwendet, um mit ihr die Ausbeute und – während der anschließenden Rückpropagation – das neue Laserfeld zu berechnen. Im hier betrachteten System ist zu diesem Zeitpunkt jedoch weder eine Normierung noch die passende Bestimmung der Ausbeute möglich. Grund dafür ist die Dämpfungsfunktion im Zielbereich. Dadurch ist es möglich, dass die Norm  $\|\lambda(T)\|^2$  des Lagrange'schen Multiplikators zum Endzeitpunkt null ist. Zudem sind die Anteile von  $\psi_i$ , die schon vorher den Zielbereich erreicht haben, in  $\lambda(T)$  nicht enthalten, obwohl sie zum gewünschten Isomer reagiert haben.

Wenn die Norm  $\|\lambda(T)\|^2$  ungleich null ist, lässt sich  $\lambda$  normieren und eine Optimierung ist möglich. Bei der Berechnung des Laserfeldes während der gleichzeitigen Rückpropagation von  $\lambda(t)$  und  $\psi_i(t)$  (vgl. Abb. 1.2, Seite 25, unten) versucht der Algorithmus, das Wellenpaket so zu steuern, dass es *exakt* zum Zeitpunkt  $T$  das Ziel erreicht. Dies führt (bei eindimensionalen Testrechnungen) zu erheblich schlechteren Ausbeuten und höchst komplexen Laserfeldern.

Stattdessen ist es für einen optimierten Schaltvorgang lediglich wichtig, dass *bis* zum Zeitpunkt  $T$  möglichst viele Anteile des Wellenpaketes in das Minimum des gewünschten Isomers gelangt sind. Zur Realisierung einer solchen Zielvorgabe wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wird allein  $\lambda(t)$  mit Hilfe des Rückpropagators  $\hat{U}^{-1}$  und demselben Laserfeld zurück propagiert und zu den passenden Zeitpunkten werden die abgespeicherten Anteile  $|\Phi_s\rangle = \hat{P}(1 - \hat{G})|\psi_i\rangle$  aufsummiert:

$$\begin{aligned}
 |\lambda(T)\rangle &= \hat{P}|\psi_i(T)\rangle \\
 |\lambda(T - \Delta t)\rangle &= \hat{U}^{-1}|\lambda(T)\rangle + |\Phi_s(T - \Delta t)\rangle \\
 |\lambda(T - 2\Delta t)\rangle &= \hat{U}^{-1}|\lambda(T - \Delta t)\rangle + |\Phi_s(T - 2\Delta t)\rangle \\
 &\vdots \\
 |\lambda(0)\rangle &= \hat{U}^{-1}|\lambda(\Delta t)\rangle + |\Phi_s(0)\rangle.
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Eine Normierung zur Zeit  $t = 0$  führt nun zum wohldefinierten Zielzustand  $\lambda_{\text{norm}}$ . Der Überlapp zwischen  $\lambda_{\text{norm}}$  und  $\psi_i(0)$  gibt die Güte des Laserfeldes an.  $\lambda_{\text{norm}}$  enthält alle Anteile der Wellenfunktion, die zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t \leq T$  das Ziel erreichen werden.

Anschließend werden  $\psi_i$  und  $\lambda_{\text{norm}}$  vorwärts propagiert,  $\lambda_{\text{norm}}$  mit demselben Laserfeld  $\epsilon^k$ ,  $\psi_i$  mit dem instantan berechneten Laserfeld  $\epsilon^{k+1}$ :

$$\epsilon^{k+1} = \frac{-s(t)}{\alpha_0} \text{Im} \langle \lambda_{\text{norm}}^k(t) | \mu | \psi_i^{k+1}(t) \rangle. \tag{5.3}$$

Auch bei dieser Propagation wird  $\psi_i^{k+1}(t)$  wieder in drei Teile geteilt und  $|\Phi_s^{k+1}(t)\rangle = \hat{P}(1 - \hat{G})|\psi_i^{k+1}(t)\rangle$  zwischengespeichert, um die Rückwärtspropagation sowie die Zieldefinition für den nächsten Iterationsschritt zu ermöglichen.

Mit diesem Optimierungsschema können erstmals Regionen der Potentialfläche als Zielbereich ausgewählt werden, die zum Teil oder sogar vollständig innerhalb einer Dämpfungsfunktion liegen. Die Zieldefinition ist außerdem sehr flexibel in Bezug auf die vorgegebene Zeit  $T$ , da das optimierte Kontrollziel die Summe über alle Teile der Wellenfunktion enthält, die während der Propagation den Zielbereich erreichen. Es kann also der Grundzustand einer photochemischen Reaktion als Ziel definiert werden, ohne die Relaxation explizit beschreiben zu müssen.

Eine andere mögliche Anwendung könnte die Maximierung des Durchflusses eines Kernwellenpaketes durch einen Bereich eines elektronischen Zustands sein. In diesem Fall würden die Anteile des Wellenpaketes, die den entsprechenden Bereich kreuzen, weggedämpft und für die Rückpropagation gespeichert werden. Die Propagationszeit  $T$  kann dabei so lang gewählt werden, wie es der zeitliche Rechenaufwand erlaubt. Somit ist auch die vollständige Kontrolle eines schrittweise ablaufenden Prozesses möglich, solange die Wellenfunktion durch den Laser gesteuert werden kann.

## 5.2 Produktkontrolle mittels Pump-Dump-Mechanismus

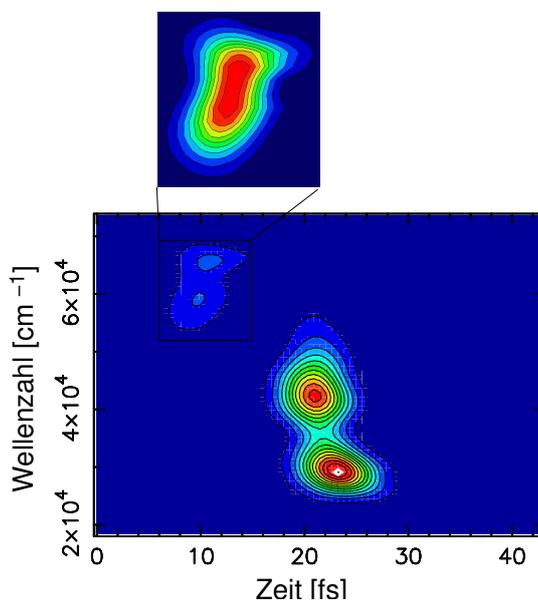
Mit diesem OCT-Schema ist man nun in der Lage, einen Bereich des Grundzustands einer photochemischen Reaktion als Ziel zu definieren. In den folgenden Rechnungen wird der Schwingungsgrundzustand von cZc-HT als Startwellenfunktion gewählt und der Bereich von CHD im Grundzustand als Ziel definiert (s. Abb. 5.2 a)). Dieses Ziel liegt also zum Teil innerhalb der Dämpfungsfunktion  $\hat{G}$ .

Ohne die Vorgabe eines intermediären Ziels im angeregten Zustand hat der Algorithmus nun die Möglichkeit, ganz andere Wege zum Ziel zu finden. Es werden jedoch hauptsächlich Reaktionspfade verstärkt, die schon durch den Startlaser zumindest zu einem kleinen Teil induziert werden. Damit der Algorithmus das zweite Übergangsdipolmoment beim CHD „wahrnimmt“, muss es also möglichst schon vom Startlaserpuls für einen (wenn auch sehr kleinen) Populationstransfer genutzt werden. Als Startlaserfeld wird daher ein Puls mit Downchirp-Charakter eingesetzt, dessen Halbwertsbreite lang genug ist, dass noch Laserintensität vorhanden ist, wenn das Wellenpaket die Franck-Condon-Region des CHD erreicht.

(*Downchirp* bedeutet, dass die Frequenz des Laserpulses mit der Zeit abnimmt, wohingegen sie bei einem Puls mit *Upchirp* zunimmt. Aufgrund der höheren Anregungsenergie für das Hexatrien im Vergleich zum CHD bietet sich hier ein Laser mit abnehmender Frequenz an.)

Durch das zweite Übergangsdipolmoment ist neben der Dynamik durch die konischen Durchschneidungen eine Pump-Dump-Sequenz möglich, wie sie von Tannor und Rice als Kontrollmöglichkeit vorgeschlagen wurde[8, 110]: Ein Laserpuls erzeugt ein Wellenpaket in einem reaktiven Zustand und nach einer bestimmten Propagationsdauer wird das Wellenpaket wieder in den Grundzustand transferiert, wo es nun eine veränderte Struktur aufweist.

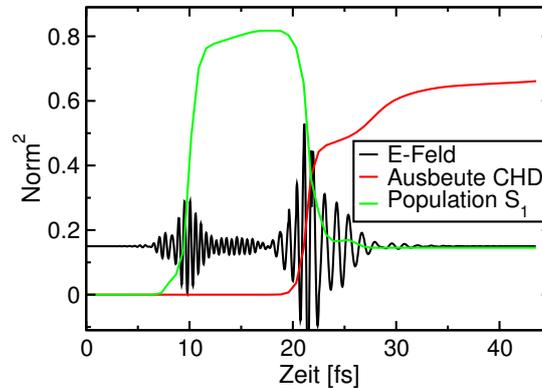
Der optimierte Laserpuls ist in Abb. 5.4 gezeigt. Er besteht aus einem sehr kurzen Pump-Puls mit Upchirp-Charakter, gefolgt von einem intensiven Dump-Puls, der zwei Hauptfrequenzbereiche aufweist.



**Abbildung 5.4:** XFROG-Spektrum des optimierten Pulses sowie eine Vergrößerung des Pump-Pulses.

Das elektrische Feld ist in Abb. 5.5 in Schwarz dargestellt. Auch hier wird die Unterteilung in Pump- und Dump-Puls deutlich. Die Population des angeregten Zustands (grün) steigt in einem adiabatischen Prozess auf 81% an und wird durch den Dump-Puls fast vollständig wieder in den Grundzustand transferiert. Dabei wächst die Ausbeute an CHD auf über 0.66 (rot). Zum Vergleich: Die Absolutausbeute bei Verwendung des Zwischenziels und der konischen Durchschneidungen betrug 0.27 (Abb. 4.9, Seite 76). Ein großer Vorteil des Pump-

Dump-Schemas ist, dass der Rücktransfer in den Grundzustand mit einer so hohen Ausbeute geschieht.

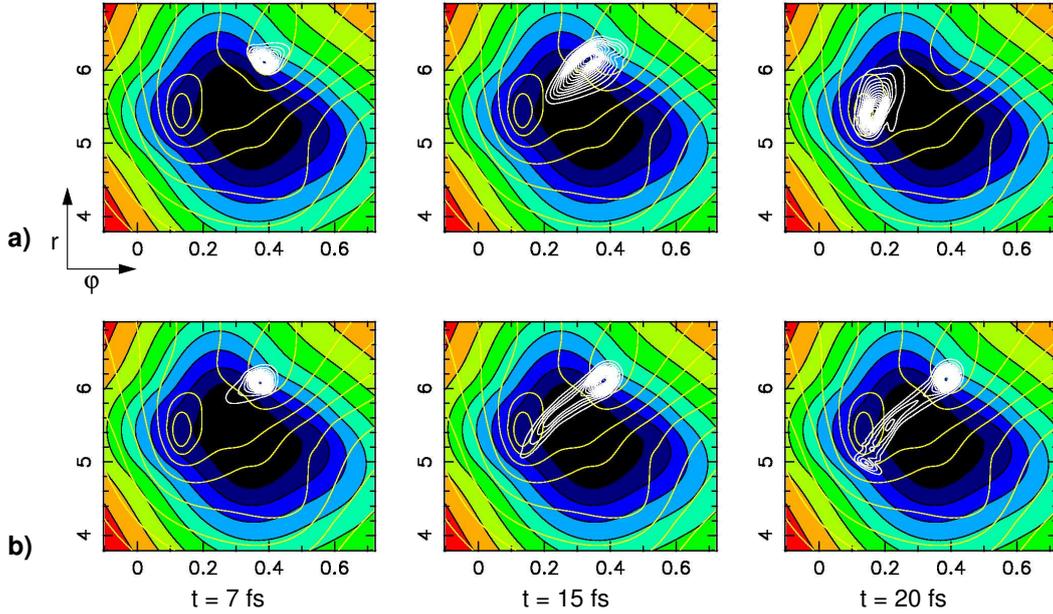


**Abbildung 5.5:** Population des angeregten Zustands und Absolutwert der Ausbeute von CHD während der Einwirkung des optimierten Feldes. Dieses ist zusätzlich in relativen Einheiten dargestellt.

Abb. 5.6 a) zeigt die Dynamik des Wellenpaketes im angeregten Zustand. Innerhalb weniger Femtosekunden bewegt es sich zur Franck-Condon-Region des CHD, lokalisiert sich dort und 84 % der Population des angeregten Zustandes werden in den Grundzustand des CHD transferiert. Die konischen Durchschneidungen werden nun vom Wellenpaket nicht erreicht, da es auf direktem Weg vom einen Übergangsdipolmoment zum anderen gelangt. Dies wird durch einen stärkeren Impuls in Richtung  $-\varphi$  erreicht.

Abbildung 5.6 b) zeigt im Vergleich dazu die Propagation bei Verwendung eines Downchirp-Laserpulses. Das Wellenpaket verfehlt hier die Franck-Condon-Region, so dass ein Dump-Puls sehr viel weniger Population transferieren könnte. Außerdem ist das Wellenpaket weniger stark lokalisiert. Die Rückkehr in den Grundzustand muss hier stattdessen schrittweise über die konischen Durchschneidungen erfolgen.

Zusätzlich zur schnelleren Relaxation ist der Pump-Dump-Reaktionsweg im Vergleich zur Relaxation durch die konischen Durchschneidungen auch deshalb besser zu kontrollieren, weil der OCT-Algorithmus nur die *optischen* Übergänge manipulieren kann. Die konischen Durchschneidungen können hingegen nicht kontrolliert werden, sondern müssen so genutzt werden, wie sie im System vorkommen. Die Gleichung zur Berechnung des Laserfeldes kann dies verdeutlichen. Für zwei Potentialflächen, die durch das Übergangsdipolmoment  $\mu$  gekoppelt



**Abbildung 5.6:** Zeitliche Entwicklung des Wellenpaketes im angeregten Zustand. a) nach Anregung durch den optimierten Puls, b) nach Anregung durch einen Downchirp-Laserpuls. Zusätzlich ist die Grundzustandsfläche in Gelb angedeutet. Während der optimierte Puls das Wellenpaket direkt zur Geometrie des CHD führt, verfehlt das untere Wellenpaket diese.

sind, nimmt Gleichung (4.6) folgende Form an:

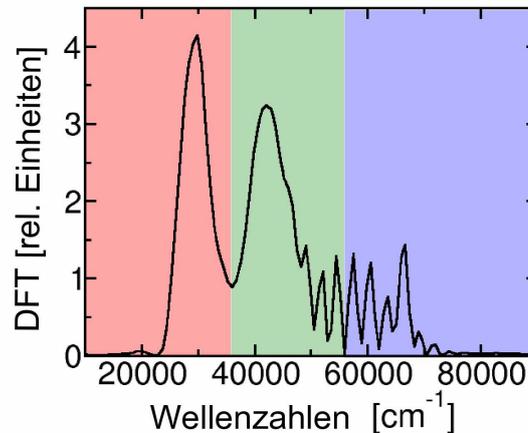
$$\epsilon^{\text{new}}(t) = -\frac{s(t)}{\alpha_0} \text{Im} \left\langle \begin{pmatrix} \lambda_0^k(t) \\ \lambda_1^k(t) \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 & \mu \\ \mu & 0 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} \psi_{i,0}^{k+1}(t) \\ \psi_{i,1}^{k+1}(t) \end{pmatrix} \right\rangle \quad (5.4)$$

Das Übergangsdipolmoment verbindet die Startwellenfunktion im Grundzustand  $\psi_{i,0}(t)$  mit der angeregten Zielwellenfunktion (d.h. dem Lagrange'schen Multiplikator)  $\lambda_1(t)$  und umgekehrt. Befinden sich diese jedoch in einem Bereich der Potentialfläche, wo das Übergangsdipolmoment null ist, so wird auch das elektrische Feld null. Die Merkmale der Potentialfläche in diesem Bereich wirken sich nur indirekt auf das optimierte Laserfeld aus, indem sie die Dynamik der Wellenfunktion beeinflussen.

Deshalb und wegen der im Vergleich zu einem stimulierten optischen Übergang langsamen Kopplung durch die konischen Durchschneidungen nutzt der OCT-Algorithmus diese gar nicht, sondern bevorzugt einen vollständig optischen Weg.

## 5.3 Pulsanalyse und Rekonstruktion

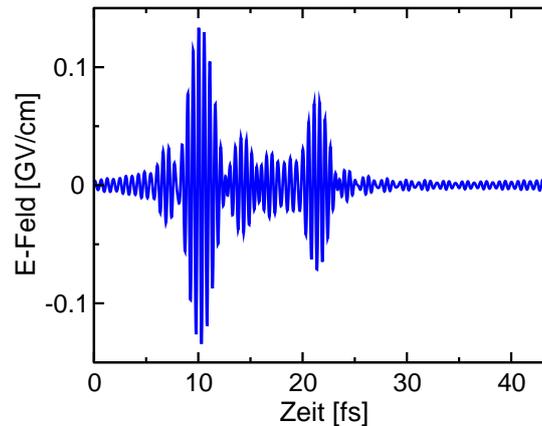
In diesem Abschnitt wird untersucht, ob eine Vereinfachung des optimierten Laserfeldes bei ähnlicher Produktausbeute möglich ist. Schon im XFROG-Spektrum (Abb. 5.4) erkennt man, dass der Dump-Puls aus zwei Frequenzanteilen besteht. Noch deutlicher wird dies im Spektrum des Pulses, das durch eine diskrete Fourier-Transformation des gesamten Laserfeldes erhalten wird (Abb. 5.7).



**Abbildung 5.7:** Fourier-Spektrum des optimierten Pulses sowie die Unterteilung der drei getrennt betrachteten Frequenzbereiche. Die Grenzen zwischen den farbig hinterlegten Bereichen können im Prinzip beliebig gewählt werden. Die hier gezeigte Aufteilung hat sich als besonders günstig erwiesen, um die rot und grün hinterlegten Frequenzbereiche anzunähern.

Ein Vergleich des XFROG-Spektrums mit dem Fourier-Spektrum zeigt, dass der Dump-Puls hauptsächlich aus den zwei rot und grün hinterlegten Frequenzen besteht, während der Pump-Puls bei höheren Frequenzen (oberhalb  $50\,000\text{ cm}^{-1}$ ) ein komplexes Interferenzmuster aufweist. Es liegt deshalb nahe, den Dump-Puls durch zwei Gauß-Pulse mit passender Frequenz und entsprechendem Zeitverhalten zu rekonstruieren. Da die Subpulse in der Zeitdomäne überlappen (vgl. das E-Feld in Abb. 5.5), werden zunächst die Anteile im Frequenzbereich aufgespalten (farbige Hinterlegung in Abb. 5.7). Die inversen Fouriertransformationen der drei Frequenzbereiche führen dann zu drei Pulsen in der Zeitdomäne (Abb. 5.8 und 5.9). Bis zu diesem Zeitpunkt ist noch keine Näherung gemacht worden, eine Addition dieser drei Subpulse ergibt exakt den optimierten Puls.

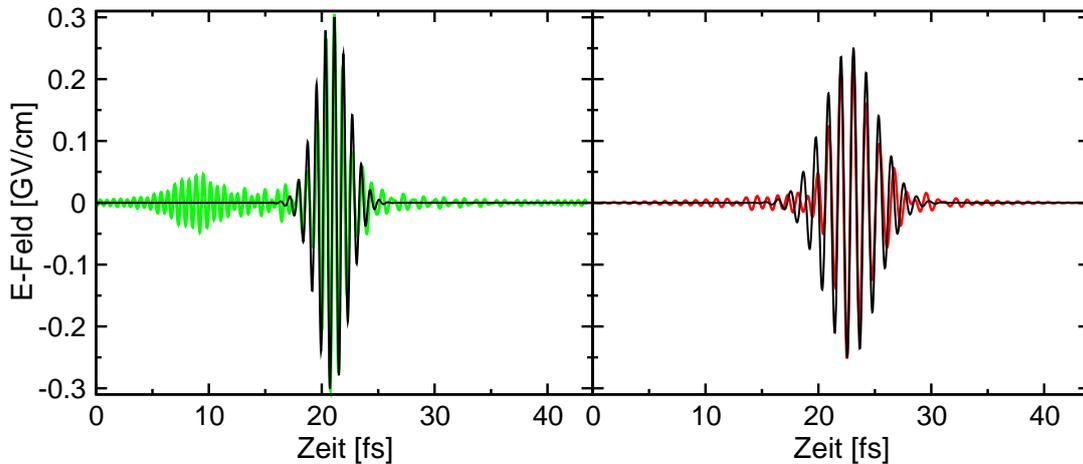
Jetzt ist eine Anpassung der beiden Dump-Pulse durch Fourier-limitierte



**Abbildung 5.8:** Der blau hinterlegte Frequenzbereich aus dem Fourier-Spektrum (Abb. 5.7) nach der Rücktransformation in die Zeitdomäne. Diese sind hauptsächlich für die Anregung des Wellenpakets verantwortlich. Die schwächeren Anteile bei ca. 20 fs gehören zum Dump-Puls.

Gaußpulse möglich. Dabei werden die Gaußpulse so konstruiert, dass ihr zeitliches Auftreten, die Amplitude, die Frequenz und die *Carrier-Envelope-Phase* (CEP) möglichst gut zu den optimierten Pulsen passen. Die CEP ist die Phase der Trägerfrequenz in Bezug zur Einhüllenden, sie legt also fest, welchen Wert das elektrische Feld bei maximaler Intensität des Pulses besitzt. In Abb. 5.9 sind diese rekonstruierten Gaußpulse in schwarz aufgetragen. Die Übereinstimmung ist in den wichtigen Bereichen hoher Intensität sehr gut, so dass eine Rekonstruktion des optimierten Dump-Pulses mit diesen Pulsen gelingen sollte. Die Frequenzen des grün gezeichneten Pulses sind auch im Pump-Puls vertreten; dies muss hier jedoch nicht beachtet werden, da der Pump-Puls gesondert behandelt wird. Im Gegensatz dazu könnten die hohen Frequenzen in Abb. 5.8, die auch zu einem gewissen Teil im Dump-Puls auftreten, die Güte der Rekonstruktion verringern, da sie vernachlässigt werden, wenn der Dump-Puls aus den zwei Frequenzen aufgebaut wird.

In Abb. 5.10 werden nun die rekonstruierten Pulse mit dem optimierten Puls (schwarz gezeichnet) verglichen. Die beiden oberen Graphen zeigen die gaußförmigen Subpulse. Man erkennt deutlich, dass der erste Subpuls (grün) gut den ersten Teil des Dump-Pulses nachbildet und der zweite Subpuls (rot) den hinteren Teil. Der dritte Graph zeigt nun den gesamten rekonstruierten Puls (türkis). Dazu wurde der erste Teil des optimierten Laserfeldes unverändert übernommen und der Dump-Puls durch Addition der Subpulse erhalten. Zusätzlich ist das Fourier-Spektrum des optimierten und des rekonstruierten Pulses dargestellt. Durch die Vernachlässigung der hohen Frequenzanteile im Dump-Puls ist das

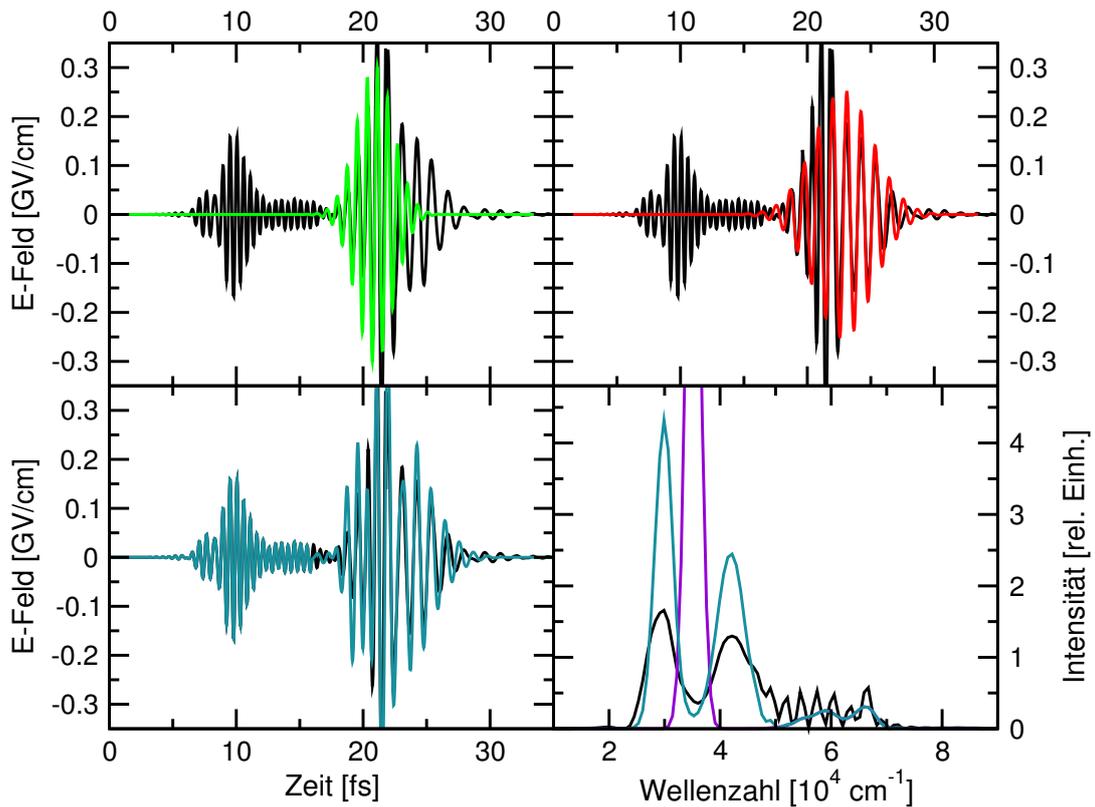


**Abbildung 5.9:** Der grün und rot hinterlegte Frequenzbereich aus dem Fourier-Spektrum (Abb. 5.7) nach der Rücktransformation in die Zeitdomäne. In schwarz ist jeweils der in Phase, Zeit, Amplitude und Frequenz angepasste gaußförmige Laserpuls gezeigt.

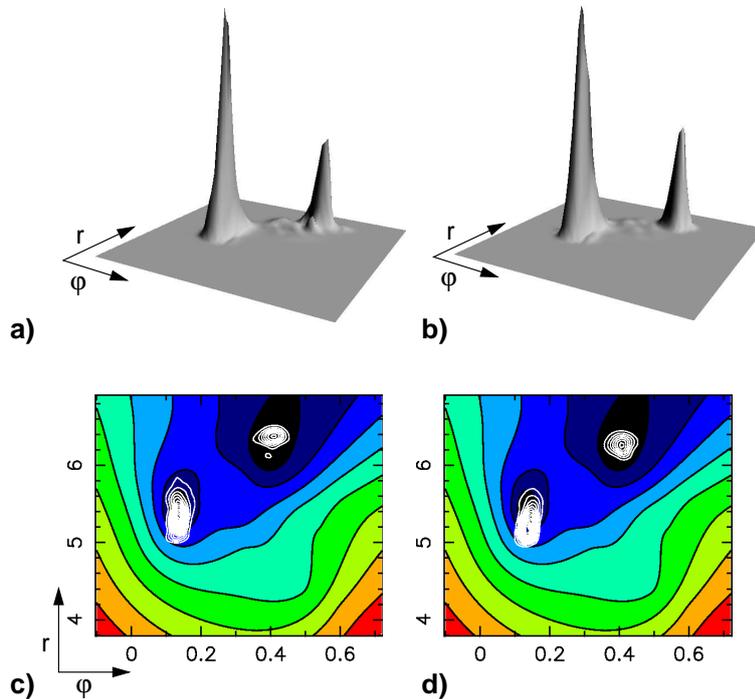
Spektrum des rekonstruierten Pulses auch oberhalb von  $50\,000\text{ cm}^{-1}$  nun vereinfacht. In violett ist schließlich das Spektrum eines Pulses dargestellt, dessen Dump-Puls aus nur einer mittleren Frequenz besteht.

Mit dem rekonstruierten Laserfeld wird eine quantendynamische Rechnung durchgeführt. Der Pump-Prozess und die Evolution im angeregten Zustand sind natürlich identisch zum oben besprochenen optimierten Fall. Der rekonstruierte Dump-Puls transferiert 82 % des angeregten Wellenpaketes in die Zielregion, was zu einer absoluten Ausbeute von 0.62 führt (im Fall des optimierten Pulses waren es 0.66). Auch mit dieser einfachen Rekonstruktionsmethode des Dump-Pulses lassen sich also sehr gute Ergebnisse erzielen. In Abb. 5.11 sieht man die Wellenpakete während des Dump-Vorgangs im Grundzustand. Jeweils das kleinere Wellenpaket ist der durch den (unveränderten) Pump-Vorgang nicht angeregte Anteil, der im Minimum von  $cZc$ -HT verbleibt (13 %).

In vorangegangenen Arbeiten bzgl. molekularer Quantengatter von U. Troppmann und B. Korff [111, 112] wurde eine sehr hohe Sensitivität der Güte eines Gatters von der CEP und speziell auch von der relativen Phase einzelner Subpulse berichtet. Um den Einfluss der CEP im vorliegenden Fall zu untersuchen, wurden Pulse unterschiedlicher Phase konstruiert: Zunächst wurde die CEP der beiden Subpulse um denselben Betrag verändert, so dass ihre relative Phase gleich blieb, während sich die relative Phase in Bezug zum Pump-Puls veränderte. Dann wurde die CEP eines einzelnen Subpulses verändert, so dass der Dump-Puls selber aus einer etwas veränderten Überlagerung entsteht. Die



**Abbildung 5.10:** Laserfeld des optimierten Pulses (schwarz) und rekonstruierter Dump-Puls. Die oberen Graphen zeigen die Subpulse mit höherer (grün) und niedrigerer Frequenz (rot). Der dritte Graph zeigt den durch Addition der Subpulse erhaltenen rekonstruierten Puls (der Pump-Puls bleibt unverändert). Im Bild rechts unten sind die Fourier-Spektren von optimiertem (schwarz) und rekonstruiertem Puls (türkis bzw. violett für nur einen Dump-Puls) dargestellt.



**Abbildung 5.11:** Schnappschüsse der Wellenpakete im Grundzustand. Links sind die Wellenpakete nach dem Dump-Prozess durch den optimierten Puls gezeigt, rechts die vom rekonstruierten Puls transferierten Wellenpakete. Alle Bilder stellen den Zeitpunkt nach dem Maximum des Dump-Pulses dar ( $t = 22$  fs.)

nachfolgenden Propagationen mit diesen Pulsen ergaben, dass die CEP hier fast keinen Einfluss auf den Dump-Prozess besitzt: Der Puls mit veränderter Phase zwischen Pump- und Dump-Puls führt zu den gleichen Ausbeuten wie der rekonstruierte Puls. Eine veränderte Phase zwischen den beiden Dump-Pulsen führt durch destruktive Interferenz zu einer etwas geringeren Intensität. Nach diesem Dump-Vorgang ist daher noch eine Population von 0.16 statt 0.15 im angeregten Zustand. Die Ausbeute an CHD bleibt jedoch mit 0.62 gleich hoch. Dies bedeutet, dass Pump-Puls und Dump-Puls durch zwei verschiedene Laserquellen generiert werden können, solange ihr zeitlicher Abstand exakt eingestellt wird. Das Zusammenspiel der verschiedenen Subpulse beruht hier also einzig darauf, die richtige Frequenz zum richtigen Zeitpunkt zu liefern, unabhängig von der Phase des Pulses (oder des Wellenpaketes).

Deshalb scheint es auch möglich, den Dump-Vorgang mit Hilfe eines einzelnen Gaußpulses zu bewirken, dessen Frequenz zwischen den optimierten Frequenzen

liegt. Die Dynamik mit einem solchen Puls, der eine Halbwertsbreite FWHM von 7 fs besitzt (violette Linie im Fourier-Spektrum, Abb. 5.10), zeigt auch für diesen Puls sehr gute Ergebnisse: 77 % des  $S_1$ -Wellenpaketes werden in den Grundzustand geholt, die Ausbeute an CHD beträgt hier immer noch 0.60.

Im Gegensatz dazu war es nicht möglich, den Pump-Puls mit einfachen Laserpulsen zu rekonstruieren. Er bewirkt durch kohärente Kontrolle eine Richtungsänderung der Wellenpaketsbewegung, deren Mechanismus nicht so leicht zu erschließen ist. Für diesen Teil des Pulses müsste demnach im Experiment ein Pulsformer benutzt werden.

Mit dem in diesem Kapitel vorgestellten Kontrollschema mit Zieldefinition im Grundzustand sowie unbestimmter Zeit, wann das Molekül das Ziel erreichen soll (wobei auch eine stufenweise Produktbildung möglich wäre), sind dem Optimierungsalgorithmus größere Freiheiten gewährt als im vorangegangenen Kapitel, in dem ein genau definiertes Zwischenziel vorgegeben wurde. Das Resultat ist ein vergleichsweise einfacher Pump-Dump-Vorgang, der die konischen Durchschneidungen umgeht.

Aus Pump-Probe-Experimenten an Fulgiden ist jedoch bekannt, dass der angeregte Zustand stärker absorbiert als der Grundzustand. Ob dies auch bei Einsatz von geformten Laserpulsen gilt, die das Wellenpaket zur Grundzustandsgeometrie des geschlossenen Isomers führen, ist nicht bekannt. Prinzipiell wäre in diesem Fall die Bevorzugung des Dump-Vorgangs vor Anregungen in höhere Zustände durch Einsatz eines zweiten optimierten Pulses möglich. Theoretische Berechnungen dazu müssten weitere angeregte Zustände miteinbeziehen, um deren Population durch destruktive Interferenz zu unterdrücken.

Erst kürzlich sind experimentelle Ergebnisse zur Kontrolle der Ringöffnung des Cyclohexadiens veröffentlicht worden [46]. Diese Experimente fanden in Lösung statt und die Wellenlänge des Startlaserpulses betrug 800 nm, was eine 3-Photonen-Absorption zum Erreichen des  $1B_2$ -Zustandes nötig macht. Es zeigte sich, dass trotz dieses Multi-Photonen-Übergangs die optimalen Pulse zur Verbesserung der Z-HT-Ausbeute nicht unbedingt die intensivsten waren. Dies war vor allem dann der Fall, wenn im Kontrollziel gleichzeitig die Absorption durch das Lösungsmittel minimiert wurde. Die optimierten Pulse besitzen einen Downchirp und ihre Länge liegt weit über der Lebensdauer des  $1B_2$ -Zustandes. Zusätzlich weisen sie eine Struktur von mehreren Subpulsen auf, mit einer Repeitionsrate von ca. 250 fs. Ob die Subpulse durch Zwei-Photonen-Absorption auf das Wellenpaket im  $2A_1$ -Zustand einwirken können oder jeweils die ins CHD-Minimum zurückgekehrten Moleküle erneut angeregt werden, ist unklar.

Auch wenn ein direkter Vergleich mit den hier vorgestellten resonanten Ein-Photonen-Prozessen schwer möglich ist, zeigen diese Experimente, dass eine Kon-

trolle der Produktausbeute der Ringöffnung selbst in Lösung und mit begrenzter spektraler Bandbreite möglich ist.



## 6 Relaxation im Wellenpaketformalismus

Ein vollständiger Schaltzyklus eines molekularen Schalters besteht neben der Anregung des einen Isomers und der Reaktion zum anderen auch aus der Relaxation in den Grundzustand dieses Isomers. Insbesondere wenn die Rückkehr in den Grundzustand durch konische Durchschneidungen stattfindet, ist das System hochgradig schwingungsangeregt. So werden in der Literatur für das System CHD/*c*Zc-HT nach der Laseranregung und Rückkehr in den Grundzustand Temperaturen zwischen 2000 und 3000 K angegeben [61]. Die Beschreibung von Relaxation durch eine Umverteilung der Vibrationsenergie innerhalb des Moleküls in verschiedene Moden sowie durch Wechselwirkung mit der Umgebung stellt eine große Herausforderung für die Quantendynamik dar. Im Dichtematrixformalismus kann eine Badfunktion eingefügt werden, die die Dissipation der Energie ermöglicht. In quantendynamischen Rechnungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt werden, werden stattdessen z.T. imaginäre Potentiale eingeführt, die zu einem Abklingen der Wellenfunktion an festgelegten Geometrien (z.B. an den Gittergrenzen) führen.

Hier soll nun ein neuer Ansatz vorgestellt werden, der sehr flexibel im Rahmen von Wellenpaketpropagationen eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zum Dämpfen der Wellenfunktion durch imaginäre Potentiale oder eine Dämpfungsfunktion ist dieser Ansatz normerhaltend, was auch den realen Gegebenheiten besser entspricht: Während des Abkühlens des Systems wird Energie in die Umgebung oder in Moden abgegeben, die nicht im System-Hamiltonoperator enthalten sind (zwischen diesen beiden Arten der Relaxation wird hier nicht unterschieden). Das Molekül selbst verbleibt hingegen im betrachteten Koordinatenraum, die Norm des Wellenpaketes sollte demnach in der Simulation gleich bleiben.

Die Energie des Moleküls verteilt sich auf potentielle und kinetische Energie. Stellt man sich den Kühlvorgang z.B. als Stoßprozess mit einem Lösungsmittelmolekül vor, so ändert sich während des Kühlens hauptsächlich die kinetische Energie und mit ihr der Impuls in einer Koordinate. In der künstlichen Impulserniedrigung liegt demnach eine Möglichkeit, das Molekül zu kühlen. Dabei soll die

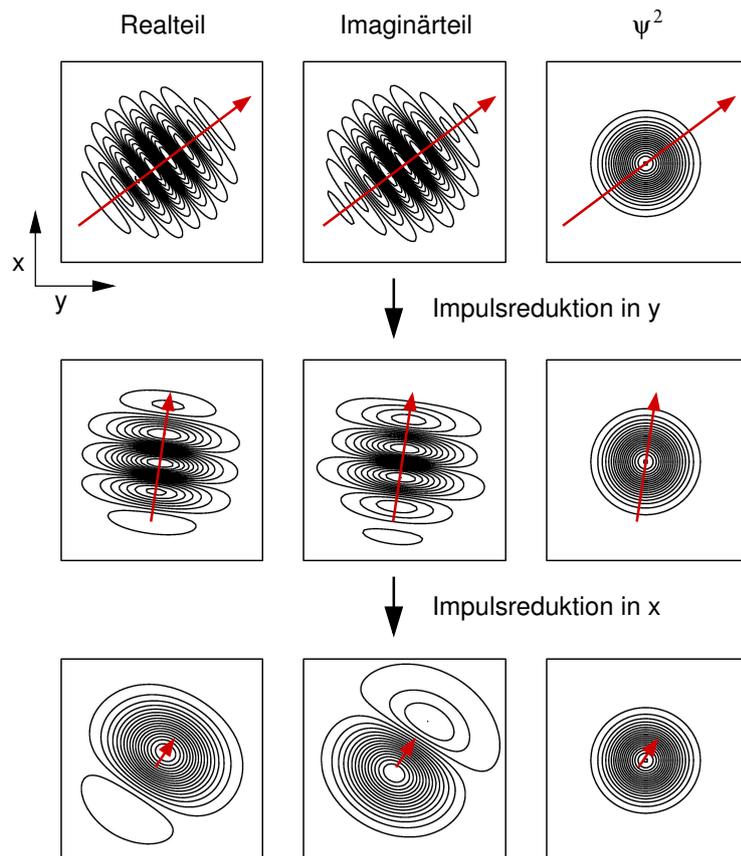
Geometrie des Moleküls, also der Ort des Wellenpaketes im Koordinatenraum, nicht geändert werden.

Im Wellenpaketformalismus bedeutet dies: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi|^2$  im Ortsraum soll unverändert bleiben, während die Knotenzahl von  $\psi$  erniedrigt werden soll. Im Impulsraum entspricht der Gitterpunkt dem Wert des Impulses, während die Ableitung die Ortsinformation enthält (s. Abschnitt 1.2.2). Wird das Wellenpaket nun im Impulsraum bei gleichbleibender Form verschoben, so kann der Impulserwartungswert gezielt verändert werden. Wie oft und wie stark verschoben und damit der Impuls reduziert wird, kann dem jeweiligen System entsprechend flexibel gestaltet werden. Bei jeder Reduktion muss jedoch mindestens um *einen* Gitterpunkt, entsprechend  $\Delta k_q = 2\pi / (q_{\max} - q_{\min})$  verschoben werden (vgl. Abschnitt 1.2.2). Daraus ergibt sich, dass die Verschiebung umso feinstufiger ablaufen kann, je größer der betrachtete Bereich im Ortsraum ist. Eine Vergrößerung der Gitterpunktzahl alleine (d.h. eine höhere Punktdichte) hat hingegen keinen Einfluss.

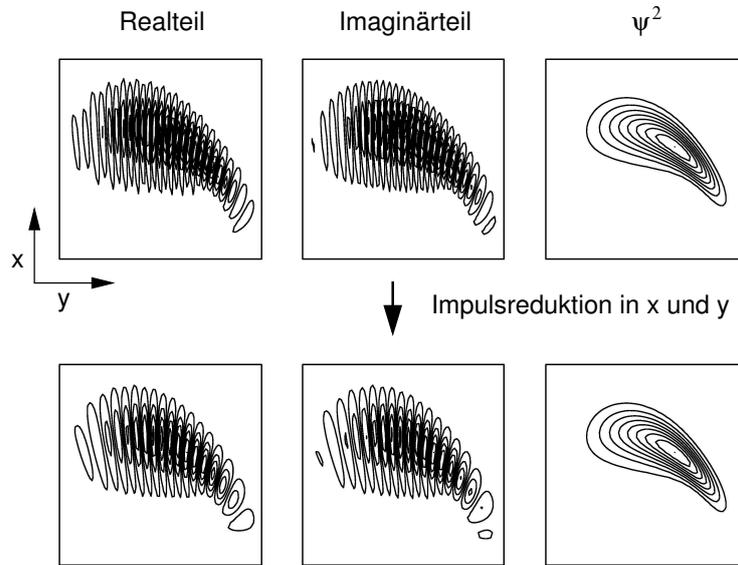
Die Relaxationssimulation kann auf einem  $n$ -dimensionalen Gitter so gestaltet werden, dass für jede Koordinate  $q_n$  einzeln bestimmt wird, ob und um welchen Betrag der Impuls reduziert wird (vgl. Abb 6.1). Dazu wird der momentane Impulserwartungswert für jede Koordinate berechnet und mit einem flexiblen Grenzwert verglichen. Dabei ist noch zu beachten, dass eine Verschiebung im Impulsraum zu einem Phasenwechsel der Wellenfunktion führen kann. Abbildung 6.2 zeigt die Impulsreduktion eines durch einen ultrakurzen Laserpuls erzeugten Wellenpaketes, nachdem es im angeregten Zustand durch die Form der Potentialfläche schon einen recht hohen Impuls gewonnen hat.

Die Tatsache, dass der berechnete Impulserwartungswert darüber entscheidet, in welche Richtung im Impulsraum das Wellenpaket verschoben wird, zeigt eine Grundvoraussetzung dieser Methode: In der hier vorgestellten Implementierung ist es wichtig, dass das System im betrachteten zu kühlenden Zustand durch ein einzelnes kohärentes Wellenpaket beschrieben werden kann. Zwei örtlich getrennte Wellenpakete (z.B. in zwei Minima) sollten getrennt analysiert und gekühlt werden. Diese Aufteilung gestaltet sich jedoch schwierig, sobald es zu einer Überlappung der Wellenfunktionen kommt. In einem solchen Fall müsste zusätzlich mit Dämpfungsfunktionen gearbeitet werden, da es andernfalls zu einer Unstetigkeitsstelle in der Ableitung der Wellenfunktion kommen kann.

Eine andere Herausforderung für diesen Ansatz ist die Behandlung von nicht-adiabatischen Kopplungen. Hier darf das Verschieben der Wellenfunktion im Impulsraum nicht genau während der Kopplung stattfinden, da andernfalls die für die Kopplung wichtige Kohärenz zwischen der Wellenfunktion im Grundzustand und der im angeregten Zustand verlorengeht und Artefakte in der Rechnung auftauchen. In den folgenden Rechnungen mit nicht-adiabatischer Kopplung wird



**Abbildung 6.1:** Konturlinien eines gaußförmigen Wellenpaketes im Ortsraum bei verschiedenen Impulsen. Das Betragsquadrat von  $\psi$  (3. Spalte) bleibt bei der Impulsreduktion unverändert. Die roten Pfeile deuten die jeweilige Größe und Richtung des Impulses an.

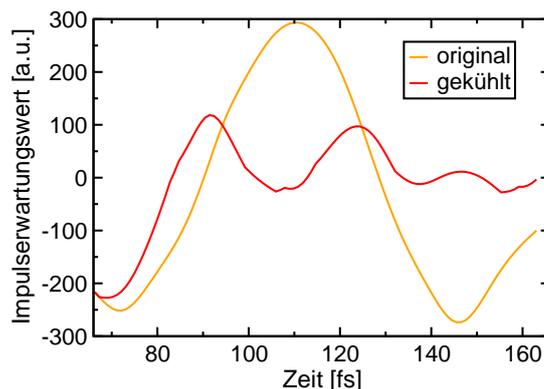


**Abbildung 6.2:** Ein Wellenpaket im Ortsraum, das durch Laseranregung erzeugt wurde und durch die Form der Potentialfläche Impuls (besonders in  $y$ ) gewonnen hat. Um den Effekt in der Knotenstruktur sichtbar zu machen, wurde das Wellenpaket im Impulsraum in  $y$  um 10 und in  $x$  um 3 Gitterpunkte verschoben.

deshalb der Impuls erst reduziert, wenn sich das Wellenpaket sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand schon vom Bereich mit relevanter Kopplungsstärke entfernt hat. Dies stellt kein grundsätzliches Problem dar, sondern erfordert lediglich die genaue Analyse der nicht-gekühlten Dynamikrechnung, bevor die Relaxation simuliert werden kann.

Mit diesem Ansatz wird nun das Fulgid-Wellenpaket im Modellsystem mit reaktiven Koordinaten nach seinem Durchgang durch den Saum von konischen Durchschneidungen gekühlt. Damit kann erstmals die Entstehung der Produkte betrachtet werden, ohne in den Minima eine Dämpfungsfunktion einsetzen zu müssen. Es werden die während der ersten beiden Relaxationsstufen (vgl. Abb. 3.19, Seite 62) entstehenden Wellenpakete im Grundzustand gekühlt. Eine getrennte Betrachtung dieser Wellenpakete gewährleistet, dass der berechnete Impulserwartungswert die Bewegung des Wellenpaketes widerspiegelt und somit korrekt gekühlt wird (d.h. das Wellenpaket im Impulsraum in die richtige Richtung geschoben wird). Das Kühlen des ersten Wellenpaketes setzt nach 66 fs ein, wenn die Wellenpakete in Grund- und angeregtem Zustand den Koppungssaum wieder verlassen haben. In diesem Fall entspricht das Kühlen durch

Impulserniedrigung nicht der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, die auf der ps-Zeitskala abläuft, sondern dem Verteilen der Energie auf alle aktiven Normalmoden, die nur implizit über die reaktiven Koordinaten in den System-Hamiltonoperator eingehen. Um die Methode zu testen, wird so stark gekühlt, dass das Wellenpaket fast vollständig (90 % statt 60 %) im betrachteten Ortsraum bleibt. Die Entwicklung des Impulserwartungswertes entspricht nun einer gedämpften Schwingung (Abb. 6.3). Weiterhin fällt auf, dass der erste Umkehr-



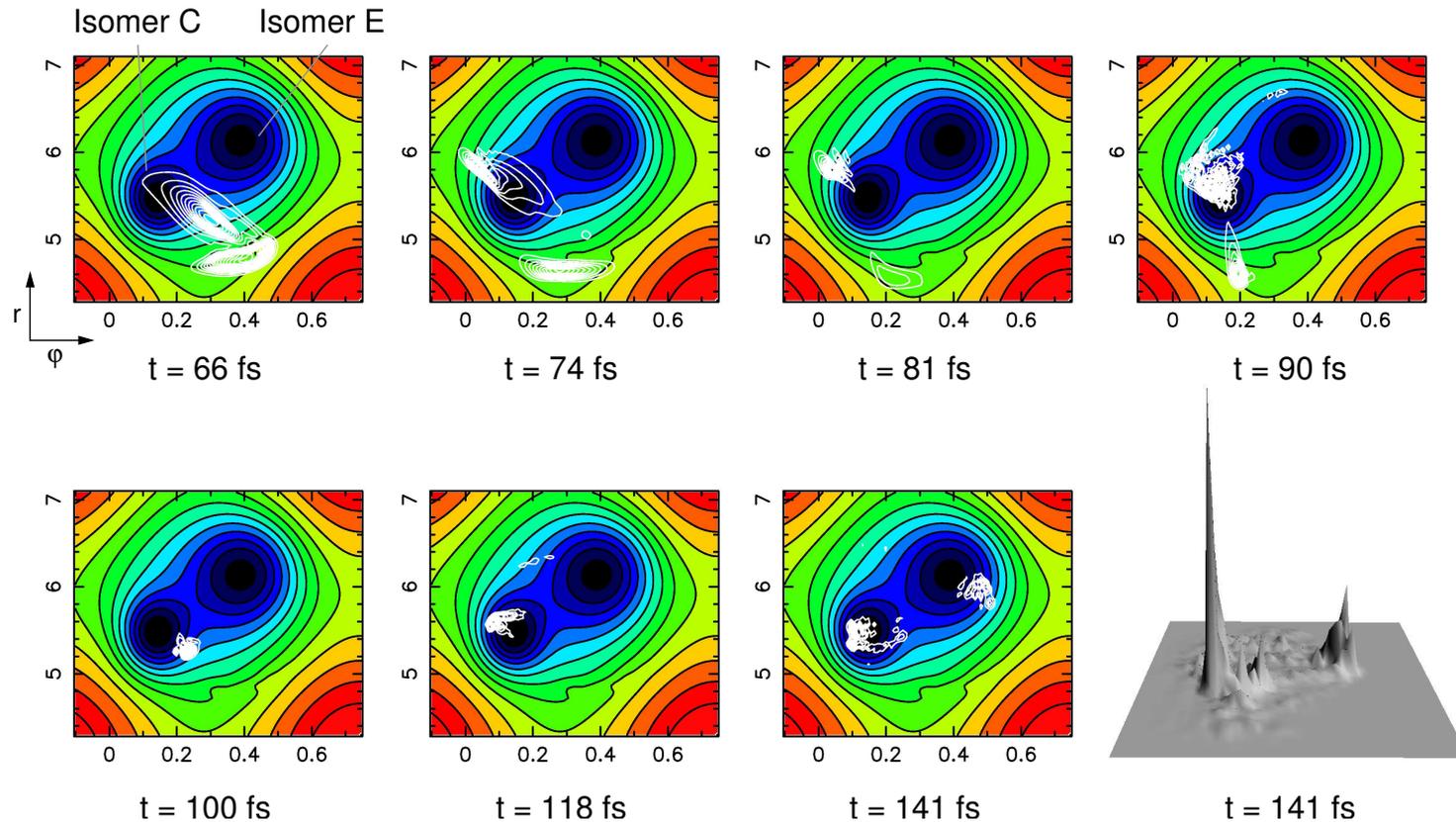
**Abbildung 6.3:** Der Impulserwartungswert des Wellenpaketes im Grundzustand ohne (orange) und mit (rot) Relaxation.

punkt des Wellenpaketes im Grundzustand (bei  $t \approx 110$  fs in Abb. 6.3) nun früher (bei  $t \approx 90$  fs) erreicht wird, da das Wellenpaket nicht genug Energie besitzt, um so weit die Potentialfläche zu „erklimmen“. Daraus resultiert eine kürzere Periodendauer in der Impulsverteilung.

Insgesamt stellt sich die Dynamik im Grundzustand folgendermaßen dar (vgl. Abb. 6.4 und Abb. 6.5): Das Wellenpaket teilt sich schon in unmittelbarer Umgebung des Saums in zwei Teile. Der erste, weitaus größere läuft zunächst über das Minimum von Isomer C hinaus und oszilliert anschließend in diesem Minimum. Das zweite, kleinere Wellenpaket (ebenfalls aus der ersten Relaxationsstufe) läuft bei kleinen  $r$  und  $\varphi$  an diesem Minimum vorbei und zum Minimum des Isomers E. (In den Konturplots von Abb. 6.4 ist dieses Wellenpaket wegen seiner geringeren Höhe nicht gut zu erkennen, wenn das erste Wellenpaket sich lokalisiert.) Auch in der Dynamik ohne Relaxation findet dieses Aufspalten in zwei Wellenpakete statt. Da das zweite jedoch das Gitter bei kleinen  $\varphi$  verlässt, musste es in den Rechnungen ohne Impulserniedrigung weggedämpft werden, so dass seine weitere Dynamik nicht untersucht werden konnte.

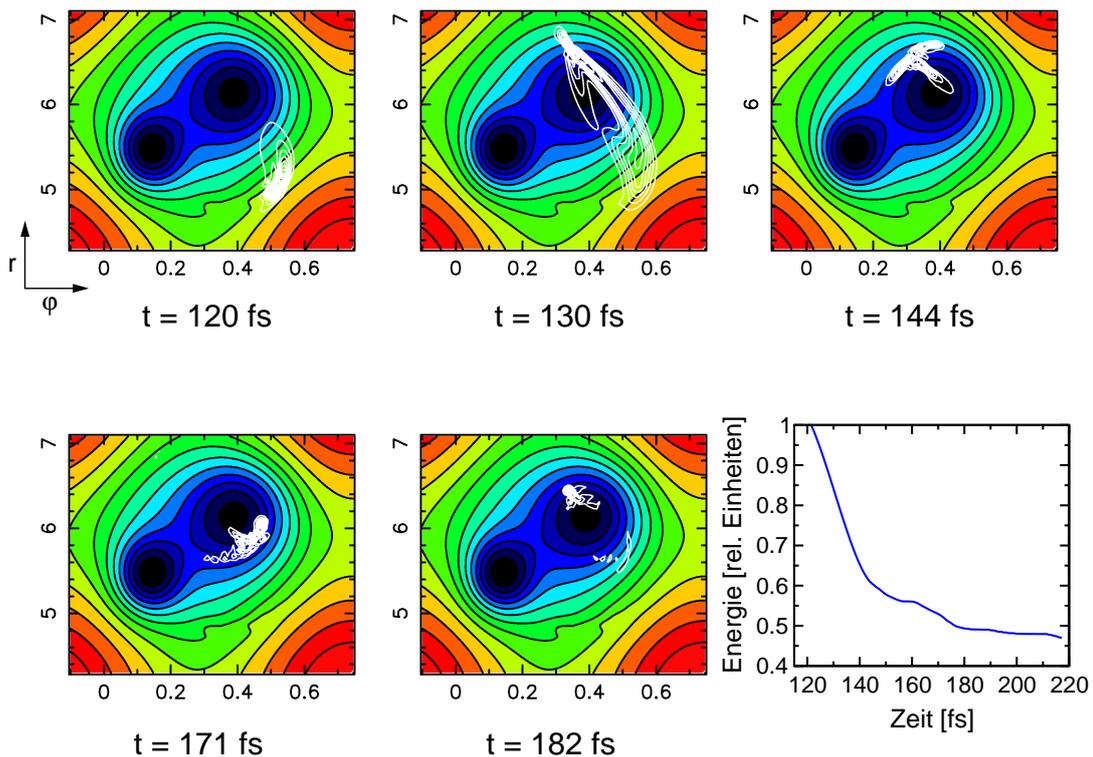
Die dreidimensionale Darstellung bei  $t = 141$  fs zeigt das Größenverhältnis der beiden Wellenpakete an. Zu diesem Zeitpunkt sind beide so weit in die Minima relaxiert, dass die Dynamik hier nicht weiter verfolgt wird. Die Relaxation

dieses Wellenpaketes kann also erfolgreich bis in die Potentialminima simuliert werden, obwohl sich das Wellenpaket aufspaltet. Dies setzt jedoch voraus, dass die nicht-adiabatische Kopplung, die bei ca.  $t = 110$  fs stattfindet und ein weiteres Wellenpaket im Grundzustand mit einer völlig anderen Impulsverteilung erzeugt, zunächst außer Acht gelassen wird. Dieser Näherung liegt die Annahme zugrunde, dass der Kühlprozess beider Wellenpaket-Anteile unabhängig betrachtet werden kann, da sie zu verschiedenen Zeitpunkten mit unterschiedlicher Impulsverteilung in den Grundzustand koppeln.



**Abbildung 6.4:** Dynamik im Grundzustand bei Reduktion des Impulses. Das Wellenpaket besteht aus einem ersten, stärkeren Teil, der in das Minimum von Isomer C relaxiert und einem schwächeren Teil, der um dieses Minimum herumläuft und zum Isomer E reagiert. (Aufgrund der starken Lokalisierung des größeren Anteils ist der schwächere Teil bei  $t = 100 \text{ fs}$  und  $t = 118 \text{ fs}$  nicht zu erkennen.)

Zur Verfolgung der Dynamik der zweiten Relaxationsstufe werden alle Anteile, die schon vorher den Grundzustand erreicht haben, weggedämpft. Das nun in den Grundzustand koppelnde Wellenpaket wird ab  $t = 120$  fs gekühlt. Es läuft direkt auf das Minimum von Isomer E zu, wobei es eine langgestreckte Form annimmt (Abb. 6.5). Auch hier tritt die Lokalisierung am hinteren Umkehrpunkt früher auf als in der unrelaxierten Rechnung (bei 144 fs statt bei 156 fs). Wie



**Abbildung 6.5:** Dynamik im Grundzustand bei Reduktion des Impulses. Das Wellenpaket hat nach der nicht-adiabatischen Kopplung einen hohen Impuls in  $r$  und fast keinen in  $\varphi$ , was dazu führt, dass es direkt in das Minimum von Isomer E geleitet wird. Zusätzlich ist die Abnahme der Energie des Systems während des Kühlvorgangs dargestellt.

nach der ersten Relaxationsstufe führt das Wellenpaket eine gedämpfte Schwingung aus und verlässt das einmal erreichte Minimum nicht mehr.

Dieses Beispiel zeigt, dass es durch Impulsreduktion möglich ist, die Relaxation eines Wellenpaketes zu simulieren und so seine Propagation bis in die Minima der Potentialfläche zu berechnen. Um dieses sehr heiße Schwingungswellenpaket soweit abzukühlen, dass es im betrachteten Koordinatenraum bleibt, wurde

---

alle 40 a.u. (also ca. jede Femtosekunde) geprüft, ob durch Verschieben eine Impulsreduktion möglich ist. Wenn in einer Koordinate  $q$  der Absolutbetrag des Impulses kleiner ist als  $\Delta k_q$ , so findet kein Verschieben statt.

Die Relaxation eines Moleküls durch Wechselwirkung mit der Umgebung findet auf einer viel größeren Zeitskala statt (z.B. 10-20 ps im Fall des CHD [61]). Um eine solche langsamere Relaxation zu beschreiben, ist es zunächst denkbar, nur zu jedem  $x$ -ten Schritt zu kühlen. Diese Methode stellte sich jedoch in einem Testsystem als ungünstig heraus: So kann es z.B. vorkommen, dass der Impuls einer Koordinate zu diesem Zeitpunkt gerade niedrig ist, da das Wellenpaket einen Umkehrpunkt erreicht hat. Stattdessen wurde eine Variante implementiert, bei der nur dann eine Impulsreduktion stattfindet, wenn der Impuls der betrachteten Koordinate sein Maximum gerade überschritten hat und gleichzeitig oberhalb eines vorher festgelegten Grenzwertes liegt. Damit ist ein gleichmäßiges langsames Abkühlen des Systems möglich. Eine weitere Verlangsamung wird erreicht, indem nur bei jedem  $x$ -ten Maximum gekühlt wird. Auf diese Weise kann der Kühlprozess sehr flexibel an das jeweilige System und experimentelle Werte angepasst werden.

Die Verwendung der Relaxation in Optimierungsrechnungen kann ermöglicht werden, indem abgespeichert wird, ob und in welche Richtung das Wellenpaket im Impulsraum verschoben wird. Mit dieser zusätzlichen Information ist das Verfahren reversibel und die für die Optimierung nötige Rückwärtspropagation möglich.

Mit quantendynamischen Rechnungen ist es somit in dieser Arbeit erstmals gelungen, den gesamten Schaltprozess von der Anregung über die Rückkehr durch konische Durchschneidungen oder durch stimulierte Emission bis zur Relaxation in die Potentialminima des Grundzustandes zu beschreiben und darüber hinaus zu kontrollieren. Nun ist es von Interesse, das Fulgid innerhalb einer Triade zu untersuchen. Im nächsten Kapitel werden dazu quantenchemische Rechnungen vorgestellt.



## 7 Triaden

Der Einsatz von funktionalisierten einzelnen Molekülen in der Nanotechnologie ist ein langgehegter Traum, der in der aktuellen Forschung in verschiedenen Prototypen realisiert werden konnte [113–115]. Hierbei ist auch das Interesse an Fulgiden neu erwacht, die aufgrund ihrer photochromen Eigenschaften als optisch ansprechbare funktionalisierte Bausteine eingesetzt werden können[83, 116].

Schon in den 70er Jahren postulierten Aviram und Ratner, dass ein einzelnes Molekül – bestehend aus Elektronendonator und -akzeptor, die durch einen *Spacer* getrennt sind – als Diode einsetzbar ist[117]. Solche aus drei Einheiten aufgebaute Moleküle werden auch Triaden oder *Donor-Brücke-Akzeptor*(DBA)-Systeme genannt. Sie finden breite Anwendung im aktuellen Forschungsgebiet der molekularen Elektronik.

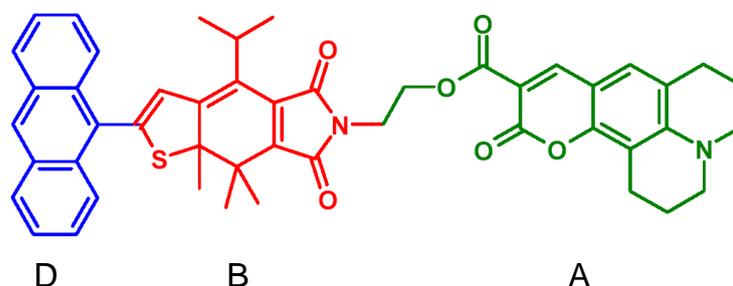
Für einen intramolekularen Elektronentransfer in einem DBA-System kommen zunächst zwei Szenarien in Frage: Das Elektron kann direkt vom Donor zum Akzeptor (*through-space*) übertragen werden, wobei die Brücke nur als Abstandhalter wirkt, oder der Transfer kann durch die Brücke vermittelt werden (*through-bond*). Für die Übertragung durch die Brücke kommen ein sequentieller *Hopping*- oder ein *Superexchange*-Mechanismus in Frage. Im Fall des *Hopping* ist das Elektron für kurze Zeit auf der Brücke lokalisiert. Die Transferrate ist umgekehrt proportional zur Anzahl der Brückenglieder und der Elektronentransfer ist auch über lange Distanzen möglich. Voraussetzung für diesen Mechanismus ist, dass die Brücke Energieniveaus besitzt, die nach der Anregung des Donors direkt oder über thermische Aktivierung erreichbar sind. Liegen die LUMOs der Brücke energetisch zu hoch, um tatsächlich besetzt zu werden, kann der Transfer bei passender Orbitalform mittels *Superexchange* stattfinden und nimmt dann exponentiell mit dem Donor-Akzeptor-Abstand ab. Es findet also ein Tunneln des Elektrons vom Donor zum Akzeptor statt, wobei die Tunnel-Barriere durch den Einfluss der Brücke erniedrigt wird[118, 119].

Neben dem Elektronentransfer wird im Rahmen der molekularen Photonik auch der unidirektionale *Energietransfer* untersucht[120, 121]. Bei einem Energietransfer zwischen Molekülen wird die durch Licht induzierte Anregung des Donors auf einen Akzeptor übertragen. Dies kann neben dem trivialen Fall, dass das Akzeptor-Molekül ein spontan emittiertes Photon des Donors absorbiert,

auch strahlungslos nach dem Förster- oder dem Dexter-Mechanismus erfolgen. Bei letzterem werden Elektronen zwischen Donor und Akzeptor ausgetauscht (simultaner Elektronen- und Lochtransfer), während beim Förster-Mechanismus ein virtuelles Photon übertragen wird. Bei kovalent gebundenen Systemen mit einem Abstand der Chromophore von weniger als 20 Å und einem guten Überlapp der Orbitale ist der Dexter-Mechanismus dominant[81]. Hier findet die Wechselwirkung durch die Bindungen statt und nimmt exponentiell mit dem Abstand der Chromophore ab. Wird die Orbitalwechselwirkung zwischen Energie-Donor und -Akzeptor durch eine Brücke vermittelt, wodurch ein größerer Abstand der Chromophore ermöglicht wird, spricht man auch im Fall des Energietransfers von *Superexchange*.

Die meisten Systeme zeigen ein Mischverhalten der vorgestellten Mechanismen, wobei das jeweilige Verhältnis durch verschiedene Faktoren wie Brückenlänge oder Temperatur beeinflusst werden kann[121–123].

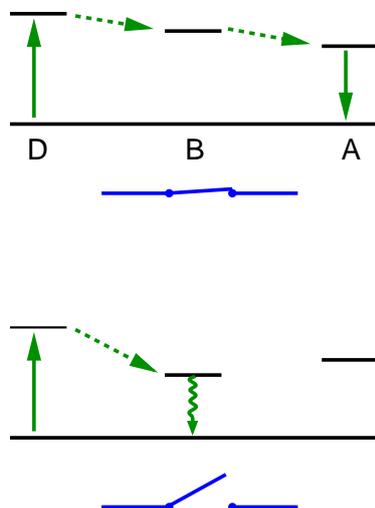
Neben seiner Funktion als Brücke kann das Molekül zwischen Donor und Akzeptor zusätzlich als Schalter wirken und so den Energie- bzw. Elektronentransfer fördern oder verhindern. In der Gruppe um H. Port wurde erstmals eine solche Triade mit Anthracen als Energie-Donor, einem Thienylfulgimid als Brücke und einem Amino-Coumarin-Ester (hier als Coumarin bezeichnet) als Akzeptor experimentell untersucht (Abb. 7.1)[124]. Dieses System soll hier etwas näher vorgestellt werden.



**Abbildung 7.1:** Triade, in der gezieltes Schalten des Energietransfers möglich ist.

Befindet sich das Brückenmolekül im offenen Zustand E, kann ein Energietransfer vom Donor zum Akzeptor mit einer Effizienz von 90 % und einer Geschwindigkeitskonstante von 1.5 ps beobachtet werden. In seiner geschlossenen Form C verhindert das Fulgid jedoch die Weitergabe der Energie auf das Coumarin, da dessen Anregungsenergie höher liegt als die des Isomers C. Die Lebensdauer des angeregten Anthracen-Zustandes ist in der Triade kürzer als im Fall des freien Anthracens; die Energie wird durch das Fulgimid strahlungslos abge-

geben. Damit ergibt sich ein Schema gemäß Abb. 7.2, in dem die Schaltfunktion des Fulgids als Brücke B deutlich wird.

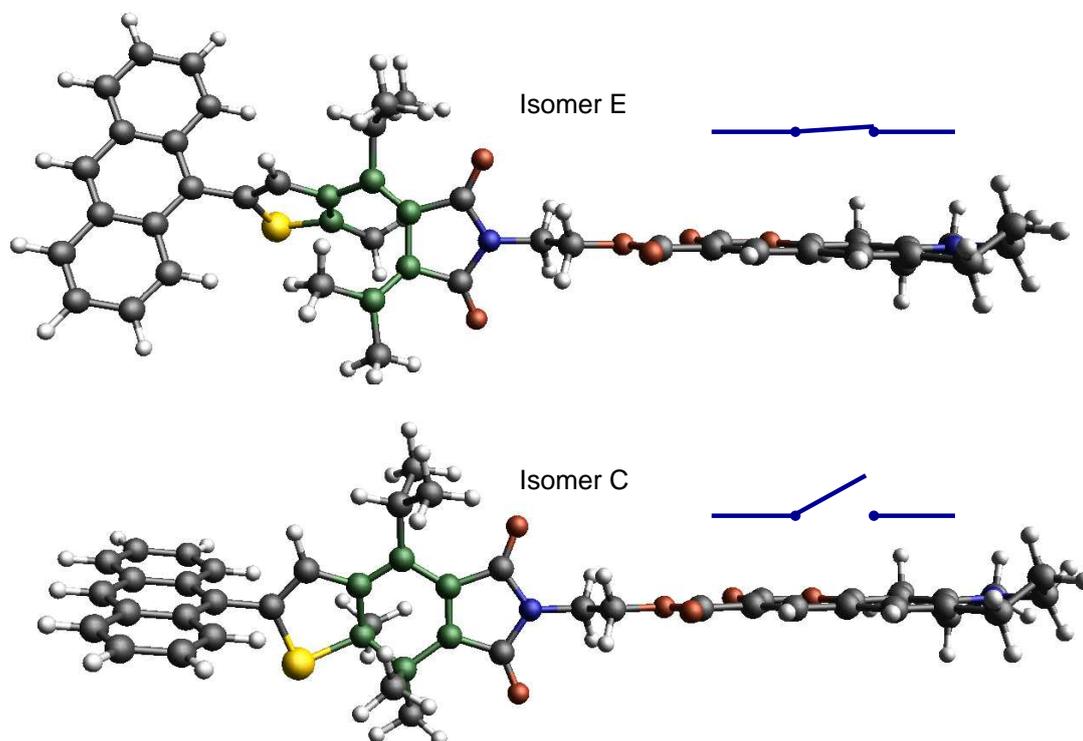


**Abbildung 7.2:** Schema für den Energietransfer in einem Donor-Brücke-Akzeptor-System. Oben: Die Brücke ermöglicht den Energietransfer, was zur Fluoreszenz des Akzeptors führt. Unten: Die Absenkung der LUMO-Energie der Brücke führt zu einem Quenchen der Energie sowohl vom Donor als auch vom Akzeptor.

## 7.1 Geometrie und Orbitalform

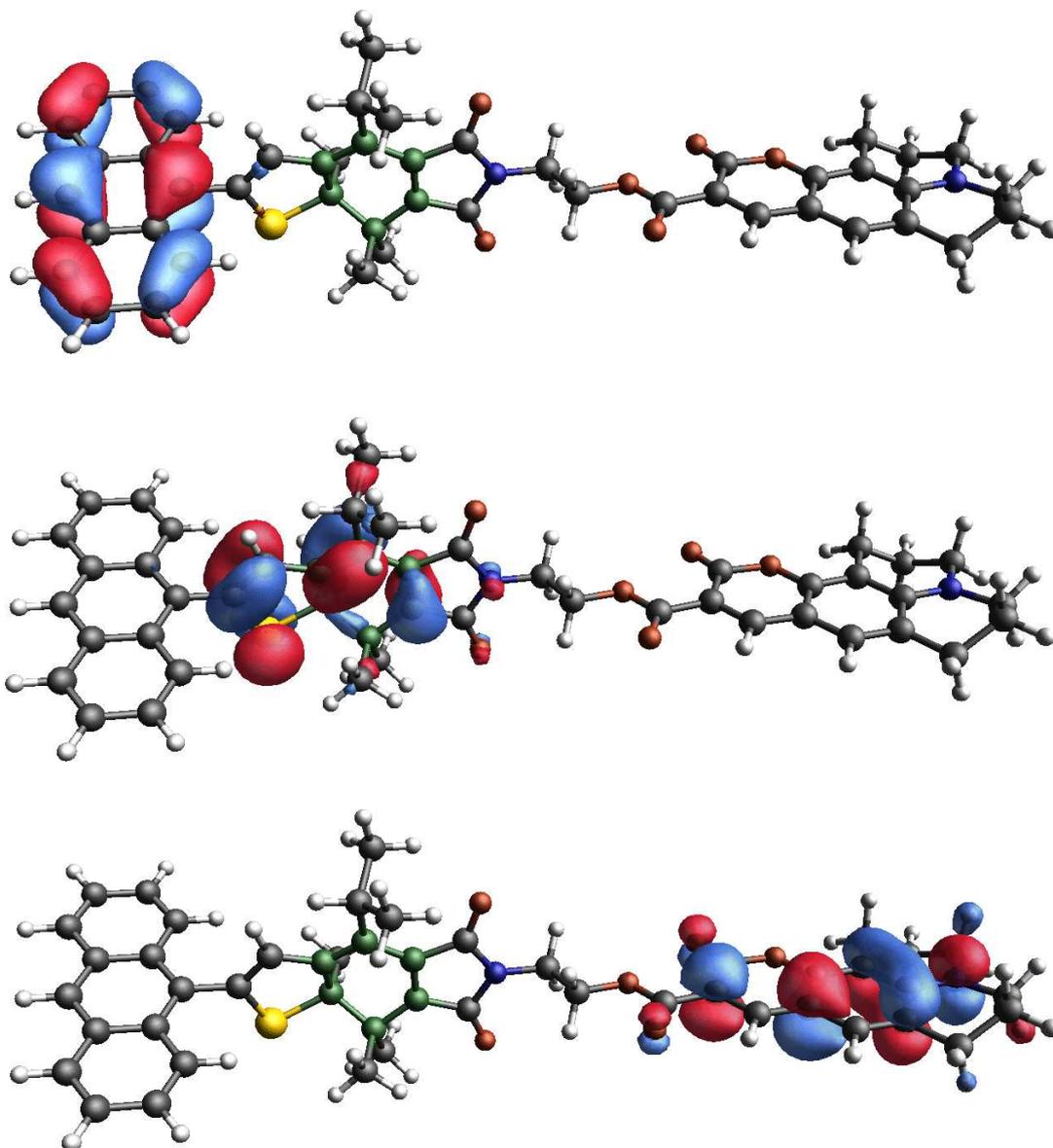
Im Folgenden wird diese Triade quantenchemisch untersucht, um zur Mechanismusaufklärung des Elektronentransfers beizutragen. Da es sich um ein recht großes System handelt, wird dabei schrittweise vorgegangen: Zunächst wurden die Geometrien der drei Untereinheiten Donor, Brücke und Akzeptor einzeln mit dem B3LYP-Funktional und einem 6-31G\*-Basissatz optimiert. Nach dem Zusammenschluss von Donor und Brücke wurden die Länge dieser neuen Bindung sowie die zugehörigen Winkel optimiert. An dieses Molekül wurde schließlich der Akzeptor Coumarin über eine Ethyleneinheit angeschlossen und ebenfalls die Bindungen sowie die entsprechenden Winkel optimiert. Als Brücke wurden sowohl E- als auch C-Isomer des Thiénylfulgimids eingesetzt. Die optimierten Geometrien (Abb. 7.3) weisen zwischen den Untereinheiten Winkel von annähernd  $90^\circ$  auf, so dass keine Konjugation zwischen den Einheiten auftritt. Lässt man im Donor-Brücke-System zusätzlich die Koordinaten innerhalb des Fulgimids frei, so ergeben sich in diesem System nahezu keine Veränderungen, die

Struktur des Fulgimids und besonders des reaktiven Zentrums wird demnach durch die Anwesenheit des Anthracens nicht beeinflusst. Dies steht in Analogie zu den fast unveränderten Spektren der Untereinheiten in [124]. Aufgrund der annähernd planaren Struktur des C-Isomers stehen Donor und Akzeptor in diesem System in einem Winkel von  $18^\circ$  zueinander, während der Winkel im E-Isomer  $70^\circ$  beträgt.



**Abbildung 7.3:** Optimierte Geometrien des DBA-Systems mit geöffneter oder geschlossener Brücke. Donor und Akzeptor stehen annähernd senkrecht zum jeweiligen Fünfring des Fulgimids, mit dem sie verbunden sind.

Die drei höchsten besetzten Orbitale einer Hartree-Fock-Rechnung (Basissatz 6-31G\*) des optimierten Gesamtsystems sind in Abb. 7.4 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sich die Orbitale jeweils auf einer Untereinheit befinden, so dass kein Elektronentransfer durch ein konjugiertes System stattfinden kann.



**Abbildung 7.4:** Die höchsten besetzten Orbitale des DBA-Systems mit Isomer C als Brücke nach einer Rechnung auf Hartree-Fock-Niveau. Bis auf wenige Ausnahmen sind auch alle übrigen Orbitale auf je einer Untereinheit lokalisiert.

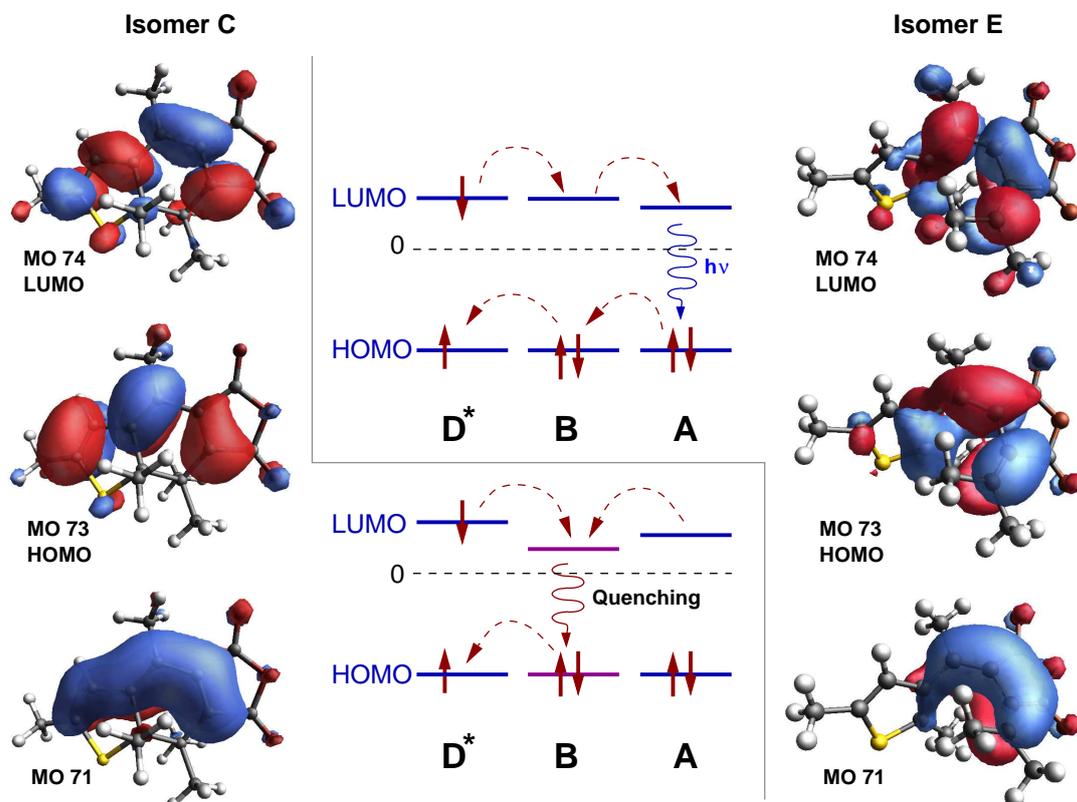
## 7.2 Orbitalenergien

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass aufgrund der Geometrie keine Konjugation über das gesamte DBA-System möglich ist. Die Berechnung der Orbitalenergien dieser drei Untereinheiten erfolgte daher getrennt. Als Brücke dient in diesen Rechnungen das Thierylfulgid, das auch im Experiment als isoliertes System benutzt wird [124], da das Thierylfulgimid alleine nicht stabil ist.

Dazu wurden mittels MOLPRO [125] Rechnungen auf CASSCF-Niveau mit einem aktiven Raum von jeweils 6 Orbitalen durchgeführt, der die  $\pi$ -Orbitale innerhalb des aktiven Zentrums enthält. Während in den in Abschnitt 3.4 beschriebenen quantenchemischen Rechnungen am Thierylfulgimid die Energie der elektronischen Zustände berechnet wurde, ist nun die Energie der einzelnen Orbitale von Interesse, die am Energietransfer beteiligt sind. Um auch die virtuellen Orbitale zu optimieren, wird wieder das CASSCF-Verfahren angewendet, das in MOLPRO so implementiert ist, dass die Orbitalenergien berechnet und ausgegeben werden. Die energetische Lage der Valenzorbitale sowie ihre Form sind in Abb. 7.5 abgebildet<sup>1</sup>. Die Energiewerte wurden dabei auf einen gemeinsamen Wert für das HOMO gesetzt. Es wird deutlich, dass im Falle des Isomers E die Energie des LUMO vom Donor über die Brücke zum Akzeptor stets abnimmt, so dass ein Elektronentransfer möglich ist, bei dem auch die Brücke zwischenzeitlich angeregt ist (*Hopping*). Befindet sich das Brückenmolekül jedoch in der geschlossenen Form C, so ist die Energie des LUMOs so stark abgesenkt, dass das Elektron von hier nicht zum Akzeptor übertragen werden kann. Auch ein *Superexchange*-Mechanismus ist nicht möglich, da dafür die LUMOs der Brücke energetisch höher liegen müssen als die LUMOs von Donor und Akzeptor. Der Grund für die energetische Absenkung liegt in der höheren Planarität des geschlossenen Fulgimids und der daraus resultierenden größeren Konjugation innerhalb des Moleküls, die das LUMO stark stabilisiert. Diese größere Konjugation wird besonders beim komplett bindenden  $\pi$ -Orbital sichtbar (Abb. 7.5).

Bislang ist der Mechanismus des Energietransfers noch unbekannt. Die hier berechnete Lage der Orbitale sowie das experimentell beobachtete Quenchen der Anregungsenergie sprechen für den *Hopping*-Mechanismus. Für die Energieübertragung vom Donor zur Brücke und von der Brücke zum Akzeptor kommen Förster- und Dexter-Mechanismus in Frage. Die Form der Orbitale spricht eher für einen Förster-Mechanismus, da kein Überlapp zwischen den Untereinheiten auftritt. Für eine abschließende Beurteilung wäre jedoch noch die (sehr rechenin-

<sup>1</sup>Da in MOLPRO die Vorzeichen der Diederwinkel innerhalb der Z-Matrix anders interpretiert werden als in GAUSSIAN, ergibt sich aus derselben Z-Matrix das jeweils andere Enantiomer. Für die Energien macht dies natürlich keinen Unterschied.



**Abbildung 7.5:** Energetische Lage der Orbitalenergien von Anthracen (D), Thienylfulgid (B) und Coumarin (A). Die Absenkung der Energie des LUMOs des Isomers C führt zum strahlungslosen Quenchen der Anregungsenergie.

tensive) Optimierung der Orbitale und Geometrien in den angeregten Zuständen nötig sowie die Berechnung der Ausrichtung der Übergangsdipolmomente.

Ein weiterer äußerst interessanter Aspekt ist der Mechanismus des Quenchens oder auch des Transfers der Energie im Vergleich zur photochemisch induzierten Isomerisierung des Brückenmoleküls. Die Zeitdauer für den gesamten Energietransfer wird von H. Port mit 1.5 ps angegeben und liegt also in der Größenordnung der Ringöffnung. Das Quenchen der Anregungsenergie des Anthracens findet innerhalb von ca. 600 fs statt, eine Anregung des Coumarins wird sogar in weniger als 150 fs (Zeitauflösung des Experimentes) gelöscht. In beiden Fällen sind höchstwahrscheinlich konische Durchschneidungen involviert, aber ohne eine Verzweigung zu verschiedenen Produkten zu induzieren.

Die Klärung dieser Fragen ist Gegenstand aktueller Untersuchungen in Theorie und Experiment. Neben zeitaufgelösten Experimenten an diversen

Schaltermolekülen[100] sind dazu weitere quantendynamische Rechnungen nötig. Diese können in dem in dieser Arbeit entwickelten Modell durchgeführt werden, das mit den hier und in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten quantenchemischen Ergebnissen verfeinert werden kann. Darüber hinaus wäre auch eine explizite Analyse der Elektronendynamik von Interesse, um den genauen Mechanismus des Transfers aufzuklären.

# Zusammenfassung und Ausblick

Die Miniaturisierung von elektronischen oder optischen funktionalisierten Bausteinen hin zu einzelnen Molekülen verlangt nach neuen Methoden, um diese anzusprechen und die durch Licht oder Ladung induzierten Prozesse exakt zu steuern. Eine Möglichkeit bietet hier der Einsatz von geformten Femtosekundenpulsen, die ein Kernwellenpaket erzeugen und entlang des Reaktionspfades führen können.

Zur Realisierung eines schnellen Schaltprozesses bieten sich Moleküle an, die ultraschnell und strahlungslos durch konische Durchschneidungen in den Grundzustand zurückkehren, so dass sie dort weiter relaxieren und für einen neuen Schaltvorgang zur Verfügung stehen können. Zu diesen Molekülen gehören u.a. die Fulgide, deren zwei thermisch stabile Isomere durch eine elektrozyklische Reaktion verknüpft sind. Die Isomerisierung entspricht der Ringöffnung vom Cyclohexadien (CHD) zum cZc-Hexatrien (cZc-HT). Diese Reaktion verläuft über angeregte Zustände, von denen aus das System über konische Durchschneidungen in den Grundzustand relaxiert. Unter diesen Bedingungen spielt die Quantennatur sowohl der Elektronen als auch der Kerne eine große Rolle, weshalb zur Beschreibung der Kerndynamik in dieser Arbeit quantendynamische Rechnungen auf ab initio-Potentialflächen durchgeführt wurden. Durch die Erweiterung der von A. Hofmann in reaktiven Koordinaten berechneten Potentialflächen um die Franck-Condon-Region und das Übergangsdipolmoment war es möglich, die elektrozyklische Ringöffnung des CHD erstmals einschließlich der Laseranregung vollständig zu beschreiben.

Darauf aufbauend wurde zur Beschreibung der elektrozyklischen Reaktion von Fulgiden, die potentielle molekulare Schalter darstellen, ein Modellsystem entwickelt. Sein modularer Aufbau gestattet es, den Einfluss einzelner Charakteristiken zu untersuchen. So wurden die Massen des Moleküls variiert und ein Saum von energetisch zugänglichen konischen Durchschneidungen eingebaut. Weiterhin wurden quantenchemische Berechnungen auf CASSCF-Niveau zu einem konkreten molekularen Schalter, dem Thienylfulgimid, im Grund- und angeregten Zustand durchgeführt. Diese zeigen eine große Ähnlichkeit zum CHD/cZc-HT in den geometrischen Veränderungen des aktiven Zentrums während der Reaktion,

so dass das auf CHD aufbauende Modell in guter Näherung zur Beschreibung der Dynamik der Schaltermoleküle verwendet werden kann. Die quantenchemischen Daten über den angeregten Zustand können in Zukunft neben experimentellen Daten zur Verfeinerung des Modells beitragen. So sprechen die zwei Minima im angeregten Zustand für eine Barriere im angeregten Zustand bei der Ringöffnung. In unserer Arbeitsgruppe wurden schon Barrieren in das Modell eingebaut, die in Höhe und Verlauf variiert wurden. Die Lage der Barriere kann nun stärker eingegrenzt werden, für die Bestimmung ihrer Höhe sind allerdings noch weitere quantenchemische Berechnungen nötig.

Die Erkenntnisse aus den quantenchemischen und -dynamischen Rechnungen fließen direkt in die Entwicklung von Kontrollkonzepten für diese Systeme ein. Da ein großer Bereich der Potentialflächen – inklusive der konischen Durchschneidungen – optisch nicht zugänglich ist, kann das Wellenpaket nicht während der gesamten Reaktion vom Laserpuls geführt werden. Dies erfordert die Definition von Zielzuständen im angeregten Zustand, die nicht nur in Form und Lokalisierung, sondern auch in ihrem Impuls festgelegt sind, damit sie nach der Lasereinwirkung den gewünschten Pfad verfolgen. Die dazu nötigen Anpassungen des OCT-Funktionalis sowie der Berechnung des optimalen Laserfeldes wurden in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt, sodass nun auch eine Impulskontrolle des Wellenpaketes möglich ist.

Mit Hilfe eines intermediären Targets kann so die Produktausbeute der Ringschlussreaktion optimiert werden. Die Absolutausbeute ist jedoch weiterhin aufgrund der stufenweisen Relaxation durch die konischen Durchschneidungen begrenzt und eine Kontrolle ist nur für die ersten Relaxationsstufen möglich. Diese Nachteile können durch die Definition des Zielbereichs im Grundzustand behoben werden. Um eine Optimierung auf das gewünschte Isomer im Grundzustand zu ermöglichen, wurde eine neue Variante der OCT entwickelt. Mit ihr werden alle Anteile des Wellenpaketes, die den Zielbereich erreicht haben, aufgesammelt und in ihrer Summe optimiert. Dadurch ist auch die Kontrolle eines stufenweisen Prozesses möglich, und der Zeitpunkt, wann das Wellenpaket den Zielbereich erreicht, muss nicht vorgegeben werden. Diese neuen Freiheiten im OCT-Algorithmus führten zu einem ganz anderen Reaktionsweg: Das Wellenpaket umgeht die konischen Durchschneidungen und wird stattdessen mittels eines Pump-Dump-Mechanismus zum gewünschten Isomer C geführt. Durch diesen Mechanismus wird eine sehr hohe absolute Ausbeute erzielt und das Wellenpaket ist nach dem Dump-Prozess weniger hoch schwingungsangeregt, was sich positiv auf die Dauer eines gesamten Schaltzyklus auswirkt.

Im Anschluss an die Kontrollrechnung ist es gelungen, den Dump-Teil des optimierten Pulses durch zwei gaußförmige Pulse mit unterschiedlicher Zentralfrequenz zu rekonstruieren, ohne eine nennenswerte Ausbeutenreduzierung. Dabei

---

zeigte sich, dass sowohl die Phase zwischen den beiden Dump-Pulsen als auch die Phase zwischen dem Pump-Puls und den Dump-Pulsen beliebig gewählt werden kann. Dies erleichtert die Realisierung eines solchen Kontrollschemas mit zwei Lasern erheblich. Die größte Herausforderung stellt nun noch die Erzeugung des Pump-Pulses dar, der sich nicht in eine Folge von Subpulsen zerlegen ließ. Er muss das Wellenpaket so präparieren, dass es in lokalisierter Form zum anderen Übergangsdipolmoment läuft, was nicht seinem normalen Reaktionsweg entspricht. Diese Aufgabe kann wahrscheinlich nur ein komplex geformter Puls erfüllen.

Die Kontrolle der Ausbeute bei der Ringöffnung hat sich als äußerst schwierig herausgestellt, da die reaktive Koordinate  $r$  erst beim Übergang in den dunklen Zustand von ihrem Grundzustandswert abweicht. Es ist daher nicht gelungen, den Impuls in dieser Koordinate zu steuern, wenn von Isomer C gestartet wird. Eine Möglichkeit wäre hier vielleicht die Kombination von IR und UV-Pulsen, wie sie in der Gruppe von J. Manz genutzt wird [107].

Die zur Beschreibung eines vollständigen Schaltzyklus nötige Relaxation des Wellenpaketes in die Minima der Potentialfläche konnte in dieser Arbeit durch einen neuen Ansatz simuliert werden. Dabei wird dem System Energie entzogen, indem sein Impuls künstlich verringert wird. Dies geschieht durch ein Verschieben des Wellenpaketes im Impulsraum, wobei die Richtung durch den momentanen Erwartungswert des Impulses vorgegeben wird. Diese Methode kann sehr flexibel auf das jeweilige System angewendet werden, wobei Stärke und Schnelligkeit des Kühlens variiert werden können. Hierdurch lassen sich experimentell ermittelte Relaxationszeiten für verschiedene Reaktionsbedingungen leicht in die Implementierung integrieren.

Schließlich wurden quantenchemische Rechnungen zu einem Donor-Brücke-Akzeptor-System durchgeführt, in dem der Energietransfer durch den Zustand des Brückenmoleküls ein- und ausgeschaltet werden kann. Hier zeigte sich, dass keine Konjugation über die gesamte Triade besteht, was sich in der fast senkrechten Ausrichtung der Untereinheiten begründet. Die energetische Lage der Orbitale lässt vermuten, dass sich die Anregungsenergie zwischenzeitlich auf dem Fulgimid befindet, der Energietransfer also dem *Hopping*-Mechanismus folgt. Weitere Rechnungen – sowohl die Energieübertragung als auch den Quenching-Mechanismus betreffend – wären hier sehr interessant.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei quantendynamischen Rechnungen liegt in der Notwendigkeit, sich auf wenige Koordinaten zu beschränken. Durch die geschickte Definition von reaktiven Koordinaten können mehrere Normalmoden berücksichtigt werden und experimentelle Ergebnisse – wie in dieser Arbeit – gut reproduziert werden. Es ist dennoch wünschenswert, den Einfluss der weiteren Moden in die Rechnung miteinzubeziehen. Dies kann z.B. durch harmonische

Näherung der übrigen Moden geschehen und wird in unserer Gruppe am Beispiel des CHD untersucht. Im selben Zusammenhang ist auch die Berücksichtigung von Umgebungseinflüssen von Interesse, da viele Experimente in Lösung stattfinden.

# A Geometrien des Thienylfulgimids

	C-Fulgimid	Min <sub>C</sub>	Min <sub>E</sub>	CHD-2A <sub>min</sub>	E-Fulgimid
Bindungslängen (Å)					
C1-C2	1.54	1.53	1.46	1.42	1.38
C2-C3	1.37	1.44	1.40	1.41	1.48
C3-C4	1.45	1.40	1.44	1.41	1.36
C4-C5	1.36	1.47	1.42	1.42	1.48
C5-C6	1.52	1.50	1.42	1.42	1.36
C1-C6	1.57	1.61	2.49	2.33	3.58
Bindungswinkel (°)					
C1-C2-C3	120.0	119.8	122.0	118.7	124.8
C2-C3-C4	115.4	116.3	119.0	122.5	123.9
C3-C4-C5	124.3	122.6	124.8	122.7	130.7
C4-C5-C6	122.9	122.6	130.1	127.5	129.6
Diederwinkel (°)					
C1-C2-C3-C4	-11.4	-17.0	-12.1	-12.3	-53.1
C2-C3-C4-C5	-10.6	-5.0	-23.9	-22.2	-8.2
C3-C4-C5-C6	-1.7	-7.8	-17.1	-13.0	-42.2
C8-C1-C2-C3	-81.3	-74.3	-57.3	-45.4	3.2
S7-C1-C2-C3	166.3	170.3	161.5	161.4	-174.7
C4-C5-C6-C9	153.1	157.7	165.2	175.9	-177.6
C4-C5-C6-C10	-88.1	-82.3	-43.6	-35.2	0.2

**Tabelle A.1:** Vergleich der Geometrien der CHD/HT-Untereinheit von C/E-Thienylfulgimid an den Minima des angeregten Zustandes mit dem Minimum des 2A<sub>1</sub>-Zustandes vom CHD. Zusätzlich sind die Minimumsgeometrien der beiden Isomere im Grundzustand angegeben.



# Literatur

- [1] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000). 1, 5
- [2] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle und G. Gerber, *Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses*, Science **282**, 919 (1998). 1, 21
- [3] R. J. Levis, G. M. Menkir und H. Rabitz, *Selective Bond Dissociation and Rearrangement with Optimally Tailored, Strong-Field Laser Pulses*, Science **292**, 709 (2001). 1
- [4] T. Brixner und G. Gerber, *Quantum Control of Gas-Phase and Liquid-Phase Femtochemistry*, ChemPhysChem **4**, 418 (2003). 1
- [5] U. Troppmann, C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Quantum Gates and Algorithms Operating on Molecular Vibrations.*, in: G. Leuchs und T. Beth (Hrsg.), *Quantum Information Processing*, Wiley-VCH, 2. Aufl. (2005). 1
- [6] R. Bartels, S. Backus, E. Zeek, L. Misoguti, G. Vdovin, I. P. Christov, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn, *Shaped-pulse optimization of coherent emission of high-harmonic soft X-rays*, Nature **406**, 164 (2000). 1
- [7] R. S. Judson und H. Rabitz, *Teaching Lasers to Control Molecules*, PRL **68**, 1500 (1992). 1, 21
- [8] D. Tannor und S. A. Rice, *Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985). 1, 21, 84
- [9] S. Shi, A. Woody und H. Rabitz, *Optimal control of selective vibrational excitation in harmonic linear chain molecules*, J. Chem. Phys. **88**, 6870 (1988). 1

- [10] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann und F. Krausz, *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy*, Nature **419**, 803 (2002). 5
- [11] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York (1996). 6, 8, 10
- [12] P.-O. Löwdin, *Correlation problem in many-electron quantum mechanics*, in: I. Prigogine (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics*, Bd. 2, S. 207, John Wiley & Sons Inc., New York (1959). 8
- [13] P. Carsky, *Configuration Interaction*, in: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III und P. R. Schreiner (Hrsg.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Bd. 1, S. 485–497, John Wiley & Sons (1998). 8
- [14] R. Shepard, *The multiconfiguration self-consistent-field method*, in: K. P. Lawley (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics*, Bd. 69, S. 63, John Wiley & Sons Inc., New York (1987). 8
- [15] B. O. Roos, *The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*, in: K. P. Lawley (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*, Bd. 69, S. 399, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1987). 8, 9
- [16] B. O. Roos, *Theoretical studies of electronically excited states of molecular systems using multiconfigurational perturbation theory*, Acc. Chem. Res. **32**, 137 (1999). 8
- [17] D. K. W. Mok, R. Neumann und N. C. Handy, *Dynamical and Nondynamical Correlation*, J. Chem. Phys. **100**, 6225 (1996). 9
- [18] C. Møller und M. S. Plesset, *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*, Phys. Rev. **46**, 618 (1934). 9
- [19] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist und B. O. Roos, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992). 11

- 
- [20] B. O. Roos und K. Andersson, *Multiconfigurational perturbation theory with level shift - the Cr<sub>2</sub> potential revisited*, Chem. Phys. Lett. **245**, 215 (1995). 11
- [21] A. E. Reed, L. A. Curtiss und F. Weinhold, *Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint*, Chem. Rev. **88**, 899 (1988). 12
- [22] P.-O. Löwdin, *Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction*, Phys. Rev. **97**, 1474 (1955). 12
- [23] A. E. Reed, R. B. Weinstock und F. Weinhold, *Natural population analysis*, J. Phys. Chem. **83**, 735 (1985). 12
- [24] A. E. Reed und F. Weinhold, *Natural localized molecular orbitals*, J. Chem. Phys. **83**, 1736 (1985). 12, 13
- [25] A. V. Nemukhin und F. Weinhold, *Natural bond orbitals in multiconfigurational expansions: Local treatment of electron correlation in molecules*, J. Chem. Phys. **97**, 1095 (1992). 13
- [26] F. Weinhold, *Natural Bond Orbital Methods*, in: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III und P. R. Schreiner (Hrsg.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Bd. 3, S. 1792–1811, John Wiley & Sons (1998). 13
- [27] A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *Adiabatic approach for ultrafast quantum dynamics mediated by simultaneously active conical intersections*, Chem. Phys. Lett. **346**, 299 (2001). 14, 27, 29, 30, 37, 44
- [28] W. Domcke und G. Stock, *Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time*, Advances in Chemical Physics **100**, 1 (1997). 15
- [29] G. J. Atchity und K. Ruedenberg, *A local understanding of the quantum chemical geometric phase theorem in terms of diabatic states*, J. Chem. Phys. **110**, 4208 (1999). 15
- [30] A. Hofmann, *Ultraschnelle molekulare Quantendynamik durch konische Durchschneidungen*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2001). 15, 30

- [31] C. A. Mead, *The molecular Aharonov-Bohm effect in bound states*, Chem. Phys. **49**, 23 (1980). 15
- [32] D. Kosloff und R. Kosloff, *A Fourier Method Solution for the Time Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics*, Journal of Computational Physics **52**, 35 (1983). 16
- [33] M. Frigo, *A Fast Fourier Transform Compiler*, Proc. ACM SIGPLAN PLDI (1999). 16
- [34] M. Frigo und S. G. Johnson, *FFTW: An adaptive software architecture for the FFT*, Proc. ICASSP **3**, 1381 (1998). 16
- [35] M. Frigo und S. G. Johnson, *The Fastest Fourier Transform in the West*, Techn. Ber, Massachusetts Institute of Technology (1997). 16
- [36] M. D. Feit, J. A. Fleck, Jr. und A. Steiger, *Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method*, J. Comp. Phys. **47**, 412 (1982). 16
- [37] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldborg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero und R. Kosloff, *A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation*, J. Comp. Phys. **94**, 59 (1991). 16, 17, 35
- [38] R. Kosloff, *Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics*, J. Phys. Chem. **92**, 2087 (1988). 16
- [39] R. Kosloff, *Propagation methods for quantum molecular dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **45**, 145 (1994). 17, 35
- [40] H. Tal-Ezer und R. Kosloff, *An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation*, J. Chem. Phys. **81**, 3967 (1984). 17
- [41] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K. Kompa, *Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?*, Science **288**, 824 (2000). 21
- [42] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler und M. Motzkus, *Quantum control of energy flow in light harvesting*, Nature **417**, 533 (2002). 21
- [43] R. J. Levis und H. Rabitz, *Closing the Loop on Bond Selective Chemistry Using Tailored Strong Field Laser Pulses*, Science **106**, 6427 (2002). 21

- 
- [44] R. A. Bartels, T. C. Weinacht, S. R. Leone, H. C. Kapteyn und M. M. Murnane, *Nonresonant Control of Multimode Molecular Wave Packets at Room Temperature*, Phys. Rev. Lett. **88**, 033001 (2002). 21
- [45] G. Vogt, G. Krampert, P. Niklaus, P. Nuernberger und G. Gerber, *Optimal Control of Photoisomerization*, Phys. Rev. Lett. **94**, 068305 (2005). 21
- [46] E. C. Carroll, B. J. Pearson, A. C. Florean, P. H. Bucksbaum und R. J. Sension, *Spectral phase effects on nonlinear resonant photochemistry of 1,3-cyclohexadiene in solution*, J. Chem. Phys. **124**, 114506 (2006). 21, 92
- [47] S.-H. Shim, D. B. Strasfeld, E. C. Fulmer und M. T. Zanni, *Femtosecond pulse shaping directly in the mid-IR using acousto-optic modulation*, Opt. Lett. **31**, 838 (2006). 21
- [48] M. Hacker, G. Stobrawa, R. Sauerbrey, T. Buckup, M. Motzkus, M. Wildenhain und A. Gehner, *Micromirror SLM for femtosecond pulse shaping in the ultraviolet*, Appl. Phys. B **76**, 711 (2003). 21
- [49] P. Baum, S. Lochbrunner und E. Riedle, *Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses by achromatic second harmonic generation*, Opt. Lett. **29**, 1686 (2004). 21, 42
- [50] M. Roth, M. Mehendale, A. Bartelt und H. Rabitz, *Acousto-optical shaping of ultraviolet femtosecond pulses*, App. Phys. B **80**, 441 (2005). 21
- [51] C. Schrieffer, S. Lochbrunner, M. Opitz und E. Riedle, *19 femtosecond shaped ultraviolet pulses*, Opt. Lett. **31**, 543 (2006). 21
- [52] D. Tannor, V. Kazakov und V. Orlov, *Control of Photochemical Branching: Novel Procedures for Finding Optimal Pulses and Global Upper Bounds*, in: J. Broeckhove und L. Lathouwers (Hrsg.), *Time Dependent Quantum Molecular Dynamics*, S. 347–360, Plenum (1992). 21
- [53] W. Zhu, J. Botina und H. Rabitz, *Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population*, J. Chem. Phys. **108**, 1953 (1998). 21
- [54] W. Zhu und H. Rabitz, *A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator*, J. Chem. Phys. **109**, 385 (1998). 21

- [55] J. Manz, K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Quantum Optimal Control Strategies for Photoisomerization via Electronically Excited States*, Chem. Phys. Lett. **290**, 415 (1998). 21
- [56] K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Extensions to quantum control algorithms and applications to special problems in state selective molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **110**, 1896 (1999). 21
- [57] A. Bartana, R. Kosloff und D. J. Tannor, *Laser cooling of molecules by dynamically trapped states*, Chem. Phys. **267**, 195 (2001). 24
- [58] W. Fuß, S. Lochbrunner, A. M. Müller, T. Schikarski, W. E. Schmid und S. A. Trushin, *Pathway approach to ultrafast photochemistry: potential surfaces, conical intersections and isomerizations of small polyenes*, Chem. Phys. **232**, 161 (1998). 27
- [59] W. Fuß, T. Schikarski, W. E. Schmid, S. Trushin und K. L. Kompa, *Ultrafast dynamics of the photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene studied by multiphoton ionization*, Chem. Phys. Lett. **262**, 675 (1996). 27
- [60] S. Lochbrunner, W. Fuß, W. E. Schmid und K.-L. Kompa, *Electronic Relaxation and Ground-State Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene and cis-Hexatriene*, J. Phys. Chem. A **102**, 9334 (1998). 27
- [61] S. H. Pullen, N. A. Anderson, L. A. Walker II und R. J. Sension, *The ultrafast photochemical ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene in cyclohexane*, J. Chem. Phys. **108**, 556 (1998). 27, 95, 103
- [62] M. O. Trulson, G. D. Dollinger und R. A. Mathies, *Excited state structure and femtosecond ring-opening dynamics of 1,3-cyclohexadiene from absolute resonance Raman intensities*, J. Chem. Phys. **90**, 4274 (1989). 27, 33
- [63] S. A. Trushin, W. Fuß, T. Schikarski, W. E. Schmid und K. L. Kompa, *Femtosecond photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene studied by time-resolved intense-field ionization*, J. Chem. Phys. **106**, 9386 (1997). 27
- [64] M. Garavelli, C. S. Page, P. Celani, M. Olivucci, W. E. Schmid, S. A. Trushin und W. Fuss, *Reaction Path of a sub-200 fs Photochemical Electrocyclic Reaction*, J. Phys. Chem. A **105**, 4458 (2001). 27, 30, 57

- [65] M. Merchán, L. Serrano-Andrés, L. S. Slater, B. O. Roos, R. McDiarmind und X. Xing, *Electronic Spectra of 1,4-Cyclohexadiene and 1,3-Cyclohexadiene: A Combined Experimental and Theoretical Investigation*, J. Chem. Phys. **103**, 5468 (1999). 27
- [66] M. Garavelli, P. Celani, M. Fato, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. Olivucci und M. A. Robb, *Relaxation Paths from a Conical Intersection: The Mechanism of Product Formation in the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion*, J. Phys. Chem. A **101**, 2023 (1997). 27, 52
- [67] P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb und M. Olivucci, *Do Photochemical Ring-Openings Occur on the Spectroscopic State?  $1B_2$  Pathways for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion*, J. Phys. Chem. **100**, 19364 (1996). 27, 52
- [68] P. Celani, S. Ottani, M. Olivucci, F. Bernardi und M. A. Robb, *What Happens during the Picosecond Lifetime of  $2A_1$  Cyclohexa-1,3-diene? A CAS-SCF Study of the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion*, J. Am. Chem. Soc. **116**, 10141 (1994). 27
- [69] A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *Quantum dynamics of photoexcited cyclohexadiene introducing reactive coordinates*, J. Chem. Phys. **112**, 5054 (2000). 27, 28, 29
- [70] A. Hofmann, L. Kurtz und R. de Vivie-Riedle, *Interaction of electronic structure and nuclear dynamics on the  $S_1$  reaction surface for the ring opening of cyclohexadiene*, Appl. Phys. B **71**, 391 (2000). 27, 29
- [71] L. Kurtz, A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *Groundstate normal mode analysis: Linking excited state dynamics and experimental observables*, J. Chem. Phys. **114**, 6151 (2001). 27, 28, 29
- [72] C. Nonnenberg, S. Grimm und I. Frank, *Restricted open-shell Kohn Sham theory for  $\pi \pi^*$  transitions. II. Simulation of photochemical reactions*, J. Chem. Phys. **119**, 11585 (2003). 27
- [73] H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida und H. Nakamura, *Ab initio nonadiabatic quantum dynamics of cyclohexadiene/hexatriene ultrafast photoisomerization*, J. Chem. Phys. **124**, 084313 (2006). 27
- [74] I. Frank, J. Hutter, D. Marx und M. Parrinello, *Molecular dynamics in low-spin excited states*, J. Chem. Phys. **108**, 4060 (1998). 27

- [75] M. Ben-Nun und T. J. Martínez, *Nonadiabatic molecular dynamics: Validation of the multiple spawning method for a multidimensional problem*, J. Chem. Phys. **108**, 7244 (1998). 28
- [76] H.-J. Werner und P. Knowles, *MOLPRO, Version 2000.1* (1999). 30
- [77] T. Schikarski, *Ultrakurzzeit-Spektroskopie an 1,3-Cyclohexadien und Z-1,3,5-Hexatrien – Neue Belege für die Bedeutung konischer Durchschneidungen bei Photoreaktionen*, Doktorarbeit, LMU München, Fakultät für Physik (1998). 33
- [78] R. Franke, *Smooth interpolation of scattered data by local thin plate splines*, Comp. & Maths. with Appls. **8**, 273 (1982). 33
- [79] G. Katz, R. Baer und R. Kosloff, *A new method for numerical flux calculations in quantum molecular dynamics*, Chem. Phys. Lett. **239**, 230 (1995). 35
- [80] S. Kobatake und M. Irie, *Photochromism*, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, **99**, 277 (2003). 40
- [81] A. S. Lukas und M. R. Wasielewski, *Approaches to a Molecular Switch Using Photoinduced Electron and Energy Transfer*, in: B. L. Feringa (Hrsg.), *Molecular Switches*, S. 1–35, Wiley VCH (2001). 40, 106
- [82] H. Stobbe, *Die Farbe der Fulgide und anderer ungesättigter Verbindungen*, Liebigs Annalen der Chemie **349**, 333 (1906). 40
- [83] Y. Yokoyama, *Fulgides for Memories and Switches*, Chem. Rev. **100**, 1717 (2000). 40, 105
- [84] H. G. Heller und R. M. Megit, *Overcrowded Molecules. Part IX. Fatigue-free Photochromic Systems involving (E)-2-Isopropylidene-3-(mesitylmethylene)succinic Anhydride and N-Phenylimide*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 S. 923–927 (1974). 41
- [85] H. G. Heller und S. Oliver, *Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 1. Rearrangement Reactions of (E)- $\alpha$ -3-Furylethylidene(isopropylidene)-succinic Anhydride*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 S. 197–201 (1981). 41

- [86] P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom und J. Whittall, *Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 2. Electrocyclic Reactions of (E)- $\alpha$ -2,5-Dimethyl-3-furylethylidene(alkyl-substituted methylene)-succinic Anhydrides*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 S. 202–205 (1981). 41
- [87] F. Matsui, H. Taniguchi, Y. Yokoyama, K. Sugiyama und Y. Kurita, *Application of Photochromic 5-Dimethylaminoindolylfulgide to Photon-Mode Erasable Optical Memory Media with Non-Destructive Readout Ability Based on Wavelength Dependence of Bleaching Quantum Yield*, Chem. Lett. **23**, 1869 (1994). 42
- [88] M. Seibold, H. Port und K. Gustav, *Determination of reaction quantum yields of photochromic fulgides using mid-IR spectroscopy: quantitative evaluation and normal mode analysis*, Chem. Phys. Lett. **314**, 65 (1999). 42
- [89] Y. Yokoyama, S. Uchida, Y. Yokoyama, Y. Sugawara und Y. Kurita, *Diastereoselective Photochromism of an (R)-Binaphthol-Condensed Indolylfulgide*, J. Am. Chem. Soc. **118**, 3100 (1996). 42
- [90] P. Belser, L. D. Cola, F. Hartl, V. Adamo, B. Bozic, Y. Chriqui, V. M. Iyer, R. T. F. Jukes, J. Kuhni, M. Querol, S. Roma und N. Salluce, *Photochromic switches incorporated in bridging ligands: A new tool to modulate energy-transfer processes*, Adv. Funct. Mater. **16**, 195 (2006). 42
- [91] A. Baltuška und T. Kobayashi, *Adaptive shaping of two-cycle visible pulses using a flexible mirror*, Appl. Phys. B **75**, 427 (2002). 42
- [92] T. Wilhelm, J. Piel und E. Riedle, *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*, Opt. Lett. **22**, 1494 (1997). 42
- [93] Y. Yoshioka, M. Usami, M. Watanabe und K. Yamaguchi, *Thermal reactions of 3-Furyl Fulgide and 3-Thienyl Fulgide. Ab initio molecular orbital and CASSCF studies*, J. Mol. Struct. Theochem **623**, 167 (2003). 42, 45, 48
- [94] L. Seyfarth, *Molekulare Schalter: Modellentwicklung und Kontrollstrategien*, Diplomarbeit, LMU München, Department Chemie und Biochemie (2003). 43, 74
- [95] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C.

- Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 45
- [96] A. D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993). 45
- [97] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993). 45
- [98] E. Glendening, A. Reed, J. Carpenter und F. Weinhold, *NBO Version 3.1*. 48
- [99] S. A. Harris, H. G. Heller und S. N. Oliver, *Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 5. Rearrangement Reactions of (E)- $\alpha$ -1,2,5-Trimethyl-3-pyrrylethylidene(isopropylidene)succinic Anhydride and Related Compounds*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 S. 3259–3262 (1991). 52
- [100] S. Malkmus, F. Koller, B. Heinz, W. J. Schreier, T. E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun und M. Braun, *Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide*, Chem. Phys. Lett. **417**, 266 (2006). 53, 112
- [101] M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura und W. Domcke, *Optimal control of ultrafast cis-trans photoisomerization of retinal in rhodopsin via a conical intersection*, J. Phys. Chem. **123**, 144508 (2005). 63
- [102] D. Geppert, A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *Control of a collision complex via a conical intersection*, J. Chem. Phys. **119**, 5901 (2003). 63

- 
- [103] R. Mitrić, M. Hartmann, J. Pittner und V. Bonačić-Koutecký, *New strategy for optimal control of femtosecond pump-dump processes*, J. Phys. Chem. A **106**, 10477 (2002). 63
- [104] T. Hornung, *Optimal control with ultrashort laser pulses: theory and experiment*, Doktorarbeit, LMU München, Fakultät für Physik (2002). 63
- [105] T. Hornung, M. Motzkus und R. de Vivie-Riedle, *Teaching optimal control theory to distill robust pulses even under experimental constraints*, Phys. Rev. A **65**, 021403 (2002). 64
- [106] C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Quantum computation with vibrationally excited molecules*, Phys. Rev. Lett. **89**, 157901 (2002). 64
- [107] N. Elghobashi, P. Krause, J. Manz und M. Oppel, *IR + UV laser pulse control of momenta directed to specific products: Quantum model simulations for  $HOD^* \rightarrow H+OD$  versus  $HO+D$* , Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 4806 (2003). 66, 115
- [108] S. Linden, H. Giessen und J. Kuhl, *XFROG – A New Method for Amplitude and Phase Characterization of Weak Ultrashort Pulses*, phys. stat. sol. (b) **206**, 119 (1998). 68
- [109] K. Nakagami, Y. Ohtsuki und Y. Fujimura, *Quantum optimal control of unbounded molecular dynamics: Application to NaI predissociation*, J. Chem. Phys. **117**, 6429 (2002). 80, 82
- [110] D. Tannor, R. Kosloff und S. A. Rice, *Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations*, J. Chem. Phys. **85**, 5805 (1986). 84
- [111] U. Troppmann und R. de Vivie-Riedle, *Mechanisms of local and global molecular quantum gates and their implementation prospects*, J. Chem. Phys. **122**, 154105 (2005). 89
- [112] B. M. R. Korff, U. Troppmann und R. de Vivie-Riedle, *Manganese-pentacarbonyl-bromide as candidate for a molecular qubit system operated in the infrared regime*, J. Chem. Phys. **123**, 244509 (2005). 89
- [113] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo und J. F. Stoddart, *Künstliche molekulare Maschinen*, Angew. Chem. **112**, 3484 (2000). 105
- [114] R. L. Carroll und C. B. Gorman, *Der Beginn einer molekularen Elektronik*, Angew. Chemie **114**, 4556 (2002). 105

- [115] E. Lörtscher, J. W. Ciszek, J. Tour und H. Riel, *Reversible and Controllable Switching of a Single-Molecule Junction*, *Small* **2**, 973 (2006). 105
- [116] Y. Yokoyama, *Molecular Switches with Photochromic Fulgides*, in: B. L. Feringa (Hrsg.), *Molecular Switches*, S. 107 – 120, Wiley VCH (2001). 105
- [117] A. Aviram und M. A. Ratner, *Molecular rectifiers*, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974). 105
- [118] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley VCH, Berlin (2001). 105
- [119] A. C. Benniston und A. Harriman, *Charge on the move: how electron-transfer dynamics depend on molecular conformation*, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 169 (2006). 105
- [120] P. Tinnefeld, M. Heilemann und M. Sauer, *Design of Molecular Photonic Wires Based on Multistep Electronic Excitation Transfer*, *ChemPhysChem* **6**, 217 (2005). 105
- [121] K. Pettersson, A. Kyrychenko, E. Rönnow, T. Ljungdahl, J. Mårtensson und B. Albinsson, *Singlet Energy Transfer in Porphyrin-Based Donor-Bridge-Acceptor Systems: Interaction between Bridge Length and Bridge Energy*, *J. Phys. Chem. A* **110**, 310 (2006). 105, 106
- [122] E. K. L. Yeow, D. J. Haines, K. P. Ghiggino und M. N. Paddon-Row, *Electronic Energy Transfer in Multichromophoric Arrays. A Sequential and Superexchange Dynamics Study*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 6517 (1999). 106
- [123] E. G. Petrov, Y. V. Shevchenko, V. I. Teslenko und V. May, *Nonadiabatic donor-acceptor electron transfer mediated by a molecular bridge: A unified theoretical description of the superexchange and hopping mechanism*, *J. Chem. Phys.* **115**, 7107 (2001). 106
- [124] I. B. Ramsteiner, A. Hartschuh und H. Port, *Relaxation pathways and fs dynamics in a photoswitchable intramolecular  $D \rightarrow A$  energy transfer system*, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 83 (2001). 106, 108, 110
- [125] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, F. R. Manby, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass,

P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und  
T. Thorsteinsson, *MOLPRO, version 2002.6* (2003). 110



# Lebenslauf

**Name** Dorothee Geppert  
**Geburtsdatum, Geburtsort** 06.02.1977, Bottrop  
**Familienstand** ledig, 1 Kind, geb. am 04.12.04

## Schulbildung

1983 – 1987 Grundschule Grafenwald  
1987 – 1996 Heinrich-Heine-Gymnasium Bottrop  
Juni 1996 Abitur, Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulausbildung

1996 – 1998 Grundstudium Chemie, Universität Hamburg  
Oktober 1998 Vordiplom in Chemie  
1998 – 2001 Hauptstudium Chemie, LMU München  
April 2001 Diplomprüfung in Chemie  
Juni – Dezember 2001 Diplomarbeit unter der Anleitung von PD Dr. Regina de Vivie-Riedle am Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching;  
Thema: *Kontrolle ultraschneller Reaktionen durch koinische Durchschneidungen*  
2002 – 2006 Doktorarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle an der LMU München



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und dafür gesorgt haben, dass die letzten Jahre nicht nur eine anstrengende, sondern auch eine schöne und interessante Zeit waren.

Frau Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle danke ich für die Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die Bereitstellung dieses interessanten Themas, für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit zahlreicher Tagungsbesuche. Ihre ansteckende Begeisterung für die Wissenschaft war für mich ebenso motivierend wie ihre sonstige Unterstützung von Formelherleitungen über Stipendiumsrecherchen bis zu Kinderklamotten...

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die gute Atmosphäre und Hilfsbereitschaft:

Ein ganz großes Danke an Ulrike Troppmann für die stets gute Zusammenarbeit und Hilfe bei wissenschaftlichen, Computer- und sonstigen Problemen.

Angelika Hofmann, Carmen Tesch, Thomas Hornung und Lukas Kurtz danke ich für die nette Aufnahme am MPQ und die vielen Hilfestellungen bei der Einarbeitung. Außerdem ein Extra-Danke an Geli für die Einführung in „ihr“ System, die schönen Isar-Grillfeste und die gründliche Durchsicht des Manuskriptes.

Dem neuen Arbeitskreis an der LMU, Benjamin Fingerhut, Caroline Gollub und Judith Voll danke ich für die gute Stimmung und die vielen Diskussionen bei Kaffee oder Eis. Ein weiteres Danke geht an das „externe“ Gruppenmitglied Brigitte Korff für das Versorgen mit Teewasser und geduldige Ertragen meiner Selbstgespräche.

Meiner Lieblings-Diplomandin Lena Seyfarth, Sebastian Braun sowie den F-Praktikanten Tobias Kerscher und Artur Nenov danke ich für ihr Engagement beim Mitwirken an dieser Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich Prof. Dr. Dr. h.c. K.-L. Kompa, der DFG sowie der LMU für ein Stipendium im Rahmen des HWP-Programms.

Noch eine Umarmung für Geli, Ulrike und Lena, weil Ihr mir gute Freundinnen geworden seid!

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich stets in meinen eigenen Entscheidungen bestärkt und unterstützt haben. Vor allem meiner Mutter danke ich für ihre enorme und selbstlose Hilfe. Ohne sie hätte ich niemals so (relativ) problem- und lückenlos meine Doktorarbeit als Mutter fortsetzen können.

Meinem Schatz und meinem Schätzchen danke ich für das manchmal laute, manchmal chaotische aber immer liebevolle Zuhause. Felix danke ich außerdem für die großartige Unterstützung in allen Höhen und Tiefen der vergangenen Jahre.