

Wellenfunktionsbasierte Analyse zweidimensionaler Spektren: Vibronische Wellenpaketbewegung in Dimeren und Quantendiffusionsdynamik

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

JOHANNES WEHNER

aus Bamberg

Würzburg, im Mai 2018



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am

.....

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Inhaltsverzeichnis | iii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Vom elektronischen Modell zum 2D-Spektrum | 5 |
| 2.1 Das elektronische Monomer als Baustein molekularer Aggregate . . . | 6 |
| 2.2 Das elektronische Dimermodell | 7 |
| 2.3 Elektrische Felder | 12 |
| 2.4 Die Polarisation als Grundlage der 2D-Spektroskopie | 13 |
| 2.4.1 Linienform der Peaks im 2D-Spektrum | 17 |
| 2.5 Störungstheoretische Analyse der Polarisation dritter Ordnung . . . | 20 |
| 2.6 Doppelseitige Feynman-Diagramme | 22 |
| 2.6.1 Feynman Diagramme für feste Signalrichtung | 23 |
| 2.6.2 Feynman Diagramme für feste Pulsfolge | 25 |
| 2.7 Analytische Berechnung der Polarisation dritter Ordnung | 28 |
| 2.8 Zwei Methoden zur Orientierungsmittelung | 30 |
| 2.8.1 Die <i>sampling</i> -Methode | 31 |
| 2.8.2 Mittelung auf analytischer Basis | 32 |
| 3 Eigenschaften von 2D-Dimer-Spektren am Beispiel des Photonen-Echo-Signals | 35 |
| 3.1 Identifikation der Beiträge zur Polarisation | 35 |
| 3.2 Bestimmung der Dipolgeometrie über die relativen Peakintensitäten . | 37 |
| 3.3 Abhängigkeit von der Populationszeit T | 39 |
| 3.4 Ergebnisse für das elektronische Homo-Dimer | 42 |
| 3.5 Ergebnisse für das elektronische Hetero-Dimer | 47 |
| 3.5.1 Der Grenzfall verschwindender Kopplung | 56 |
| 4 Das vibronische Dimer-Modell | 61 |
| 4.1 Lichtinduzierte vibronische Übergänge | 63 |
| 4.2 Polarisation dritter Ordnung für das vibronische Dimer | 64 |
| 4.2.1 Propagationspfade | 66 |
| 4.2.2 Gesamtpolarisation dritter Ordnung für das vibronische Dimer | 68 |

| | | |
|-----------------|--|------------|
| 4.3 | Photonen-Echo-Spektren für das vibronische Dimer | 69 |
| 4.3.1 | Abhängigkeit der Spektren von den Vibrationsfrequenzen | 76 |
| 4.3.2 | Einfluss der Gleichgewichtsabstände der angeregten Zustände auf die 2D-Spektren | 76 |
| 4.3.3 | Vibronische 2D-Spektren am Beispiel eines Perylen-Bisimide Hetero-Dimers | 81 |
| 4.3.4 | Abhängigkeit der vibronischen 2D-Spektren von der Populationszeit | 83 |
| 4.3.5 | Vergleich der Mittelungsmethoden | 83 |
| 4.4 | Numerische Berechnung von vibronischen 2D-Spektren | 87 |
| 4.4.1 | <i>On-the-fly</i> -Projektions-Methode | 90 |
| 5 | Vibronische 2D-Spektren eines Monomers in dissipativer Umgebung | 95 |
| 5.1 | System-Bad-Ansatz | 95 |
| 5.2 | Der <i>Quantum-state-diffusion</i> -Ansatz | 99 |
| 5.3 | Das Photonen-Echo-Signal des Monomers | 101 |
| 5.3.1 | Stochastische Schrödingergleichung mit zeitabhängiger Störungstheorie | 103 |
| 5.3.2 | Polarisation dritter Ordnung und 2D-Spektren für das Monomer in dissipativer Umgebung | 109 |
| 5.3.3 | Photonen-Echo-Spektren | 113 |
| 5.3.4 | Vereinfachter Ansatz zur Berechnung der 2D-Spektren | 116 |
| 5.4 | Details zur numerischen Lösung der stochastischen Schrödingergleichung | 124 |
| 5.4.1 | Generierung gleichverteilter Zufallszahlen | 124 |
| 5.4.2 | Optimierung des Zeitgrids | 125 |
| 6 | Zusammenfassung | 127 |
| 7 | Conclusion | 131 |
| Anhang A | | 133 |
| A.1 | Diagonalisierung des Dimer-Hamiltonoperators | 133 |
| A.2 | Förster-Kopplung | 134 |
| A.3 | Bestimmung der möglichen Signalrichtungen und die Anzahl der störungstheoretischen Terme | 136 |
| A.4 | Berechnung des Orientierungsmittels | 137 |
| A.5 | Beiträge zur Polarisation dritter Ordnung in der Eigenfunktionsbasis | 140 |
| A.6 | Tabellarische Zusammenstellung von Gleichungen (4.14) bis (4.17) | 143 |

| | |
|---|------------|
| Anhang B | 147 |
| B.1 Erzeuger und Vernichter | 147 |
| B.2 Die von-Neumann Gleichung im Wechselwirkungsbild | 147 |
| B.3 Ausspuren der von-Neumann Gleichung | 149 |
| B.3.1 Wichtige Zusammenhänge für das Ausspuren des Bades . . . | 150 |
| B.3.2 Ausspuren der linken Seite der von-Neumann Gleichung . . . | 151 |
| B.3.3 Ausspuren der rechten Seite der von-Neumann Gleichung . . | 152 |
| B.4 Äquivalenz einer stochastischen Schrödingergleichung mit der Master-Gleichung in Lindblad-Form | 157 |
| B.5 Möglichkeiten und Einfluss der Normierung des Wiener-Prozesses . . | 160 |
| Literatur | 161 |

1 Einleitung

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie und die damit verbundenen Möglichkeiten faszinieren Forscher seit Jahrzehnten. Die Errungenschaften der Wissenschaft auf diesem Gebiet legen oftmals den Grundstein zur Entwicklung neuer Technologie. So basiert beispielsweise die moderne medizinische Diagnostik oftmals auf bildgebenden Verfahren wie dem Röntgen [1] oder der Magnetresonanztomographie (MRT) [2]. Die MRT entwickelte sich dabei aus der NMR-Technik (*nuclear magnetic resonance*), die als Mittel zur Strukturaufklärung von Molekülen eingesetzt wird [3, 4]. NMR-Spektren – eine Art Fingerabdruck einer Substanz – sind im chemischen Alltag nicht wegzudenken und haben sich dabei über die Jahre als Standard etabliert. Sie ermöglichen die Identifikation unbekannter und neuer Substanzen und dienen auch zum Nachweis der Reinheit der Substanz. Die zweidimensionale NMR-Spektroskopie (z.B. COSY: *Correlated Spectroscopy*) erlaubt es zusätzlich, Kopplungen zwischen verschiedenen Molekülbausteinen zu erkennen und somit auch die Struktur komplexer Moleküle zu erschließen [3, 4].

Mit der Entwicklung des Lasers¹ im Jahre 1960 stand der Wissenschaft eine zuverlässige, kohärente Lichtquelle zur Verfügung. Dies war die Geburtsstunde diverser Spektroskopiearten [5, 6]. Viele davon basieren auf einer „Anregungs-Abfrage“-Methodik, die vom Prinzip mit einer Serienbildfunktion² moderner Spiegelreflexkameras zu vergleichen ist. Durch die stetige Verbesserung der Laser hinsichtlich der möglichen Pulslängen konnte diese Technik so weit verfeinert werden, dass Prozesse auf der Femtosekunden-Zeitskala untersucht werden können. Diese Zeitauflösung erlaubt es, physikalische und chemische Prozesse mithilfe der Ultra-Kurzzeit-Spektroskopie zeitaufgelöst zu verfolgen (siehe z.B. Ref. 8). Eine Übersicht über die Zeitskalen der verschiedenen Prozesse ist in Ref. 9 zusammengestellt.

Im Zuge dessen wurden auch die Ideen der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie erst in den infraroten [10–14] und schließlich in den optischen Bereich [15–19] des elektromagnetischen Spektrums übertragen. Diese neuartigen nichtlinearen Spektroskopieverfahren dienen schwerpunktmäßig nicht, wie die NMR-Spektroskopie, zur Aufklärung der Konstitution molekularer Systeme, sondern geben Auskunft über die

1 Akronym von *light amplification by stimulated emission of radiation*

2 Schon Eadweard Muybridge konnte 1878 mit schnell hintereinander aufgenommenen Fotografien auf diese Art und Weise unter anderem die Frage klären, ob ein Pferd beim Galopp alle Füße gleichzeitig vom Boden hebt oder nicht [7].

energetische Struktur und über vorhandenen Kopplungen. Desweiteren können damit dynamische Prozesse wie Energie- oder Ladungstransfer detailliert untersucht werden.

Ein großer Erfolg der 2D-Spektroskopie war die Aufklärung des Transport der Anregungsenergie im FMO-Komplex [20–22], einer Lichtsammelfalle, die in der Photosynthese eine zentrale Rolle spielt. Die Energie der Sonne effektiv nutzbar zu machen, ist eine große Herausforderung, an der sich Arbeitsgruppen aus aller Welt versuchen. Dabei spielt die Synergie aus synthetischer Expertise und theoretischem Verständnis eine zentrale Rolle. Damit beispielsweise organische Solarzellen effektiv arbeiten können, müssen viele Prozesse gut aufeinander abgestimmt werden [23]. Basis ist eine möglichst breitbandige Absorption von Sonnenlicht. Danach muss eine schnelle Ladungstrennung und ein möglichst verlustfreier Ladungstransferprozess erfolgen. Für die effektive Absorption von Sonnenlicht sind molekulare Aggregate aus π -konjugierten Farbstoffmolekülen eine vielversprechende Stoffklasse, da sie durch ihre leichte Modifizierbarkeit und thermische Stabilität gute Kandidaten für den Einsatz in leistungsfähigen, organischen Solarzellen sind [24, 25]. Um diese Systeme optimieren zu können, sind Kenntnisse über deren Energetik und über die dynamischen Prozesse nach der Lichtabsorption von entscheidendem Interesse. In diesen Fragestellungen entfaltet die 2D-Spektroskopie ihr Potential.

Da viele Aggregateigenschaften schon anhand der kleinsten Einheit, dem Dimer, beobachtet werden können [26–28], bildet es die Basis vieler theoretischer Untersuchungen. Die ersten eingehenden theoretischen Analysen vibronischer Dimere gehen auf Fulton und Gouterman bis in das Jahr 1964 zurück [29]. Dabei standen Homo-Dimere und ihre symmetrischen Eigenschaften im Zentrum des Interesses. Hetero-Dimere fanden in der jüngsten Vergangenheit zunehmend Beachtung [28, 30–33] und wurden bereits mittels 2D-Spektroskopie untersucht [34–36].

In der theoretische Analyse der zweidimensionalen Spektroskopie ist die Polarisations dritter Ordnung die zentrale Größe. Bei den Berechnungsarten unterscheidet man dabei zwischen störungstheoretischen [37] und nicht-störungstheoretischen Methoden [38–40], die entweder wellenfunktionsbasiert oder mithilfe der Zeitentwicklung einer Dichtematrix erfolgen. Eine Hybridmethode stellt der *equation-of-motion phase-matching approach* (EOM-PMA)-Ansatz, der sowohl wellenfunktionsbasiert [41] als auch auf der Basis der Dichtematrix [42] verwendet werden kann, dar.

Im ersten Teil dieser Arbeit steht die Berechnung der Polarisation dritter Ordnung am Dimer und deren Darstellung als 2D-Spektrum im Vordergrund. Dabei wird ein störungstheoretischer, wellenfunktionsbasierter Ansatz gewählt, der es erlaubt, die statistische Orientierung der Moleküle in einer Probe zu berücksichtigen. In dieser Arbeit werden, basierend auf Ref. 43, die gewonnenen Erkenntnisse vertieft und die Betrachtung erweitert. Neben dem Orientierungsmittel werden verschiedene Einflüsse

se auf die zweidimensionalen Spektren erörtert und die Unterschiede zwischen Homo- und Hetero-Dimer-Spektren vorgestellt.

Der zweite Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf den Einfluss, den eine Wechselwirkung des Systems – in diesem Fall ein vibronisches Monomer – mit seiner Umgebung, auf 2D-Spektren hat. Zur Beschreibung von System-Bad-Wechselwirkungen geht man von der von-Neumann Gleichung aus, die die Propagation der reduzierten Dichtematrix beschreibt. Alternativ kann auf stochastische Schrödingergleichungen zurückgegriffen werden. Ein bekannter *Monte Carlo*-Ansatz ist die *Quantum-Jump*-Methode [44, 45], die schon bei Berechnungen von vibronischen Absorptionsspektren [46], 2D-Spektren [46–48] oder Pump-Probe Experimenten [49] zum Einsatz kam. Eine weitere Möglichkeit stellt der Quanten-Diffusions-Ansatz dar [50, 51], der auf der Mastergleichung nach Lindblad basiert. Auch dieser Ansatz konnte zur Lösung verschiedener Probleme, sowohl in Markov-Näherung [52–54] als auch bei nicht-Markov-Dynamik [55, 56] erfolgreich eingesetzt werden. In dieser Arbeit wird der Quanten-Diffusions-Ansatz aufgegriffen und gezeigt, dass dieser auch zur Berechnung phasensensitiver Größen, wie der Polarisation dritter Ordnung, herangezogen werden kann. Aufbauend auf Ref. 57 wird eine verbesserte Berechnungsmethodik vorgestellt und die Auswirkungen der dissipativen Dynamik auf ein 2D-Spektrum eines Monomers diskutiert.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Der erste Teil befasst sich mit den Photonen-Echo-Spektren des elektronischen und des vibronischen Dimers. Vor der Diskussion der elektronischen 2D-Spektren in Kapitel 3, werden das elektronische Modell und die Grundlagen zur störungstheoretischen Berechnung der orientierungsgemittelten Polarisation dritter Ordnung vorgestellt. Im Anschluss wird diese Betrachtung in Kapitel 4 auf das vibronische Dimer erweitert. Der zweite Teil der Arbeit erörtert zunächst die Grundlagen des Quanten-Diffusions-Ansatzes. Anschließend werden die 2D-Spektren diskutiert und die Vor- und Nachteile verschiedener störungstheoretischer Berechnungsmethoden erörtert. In Abschnitt 5.4 sind schließlich einige Aspekte der numerischen Berechnung der 2D-Spektren mithilfe der numerischen Integration der stochastischen Schrödingergleichung näher erläutert.

2 Vom elektronischen Modell zum 2D-Spektrum

Um einen umfassenden Einblick in das faszinierende Gebiet der Theorie zur nicht-linearen, zweidimensionalen, optischen Spektroskopie zu erhalten, ist es von essenzieller Bedeutung, ein Modell für das Quantensystem von Interesse zu finden und dessen Wechselwirkung mit elektrischen Feldern beschreiben zu können. In dieser Arbeit stehen die quantenmechanischen Systeme eines einzelnen Moleküls, im Folgenden als Monomer bezeichnet, und eines Homo- und Hetero-Dimers, als Vertreter molekularer Aggregate, im Fokus. Diese werden mit kurzen Laserpulsen „beschossen“ und die Antwort des jeweiligen Systems wird aufgezeichnet und analysiert. Die Wechselwirkung von elektrischen Feldern $\vec{E}(\vec{x}, t)$ mit dem System kann Absorptions- und Emissionsprozesse induzieren und wird in Dipolnäherung durch den Wechselwirkungsoperator

$$\hat{W}(t) = -\hat{\mu}\vec{E}(t) \quad (2.1)$$

beschrieben. Dabei bestimmt der Übergangsdipolmomentoperator $\hat{\mu}$, welche elektronischen Übergänge zwischen den Zuständen des quantenmechanischen Systems, das sich durch einen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ beschreiben lässt, erlaubt oder verboten sind. Die zeitliche Entwicklung des Systems kann mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \quad (2.2)$$

verfolgt werden [58]. Der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{V}(\vec{R}) + \hat{T}(\vec{p})}_{\hat{H}_{\text{System}}} + \hat{W}(t) \quad (2.3)$$

beschreibt die Gesamtenergie des Systems. Er setzt sich aus dem Operator der potentiellen Energie $\hat{V}(\vec{R})$, dem Operator der kinetischen Energie $\hat{T}(\vec{p})$ und dem Wechselwirkungsoperator zusammen. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für das System ohne elektrisches Feld besitzt die Form

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{\text{System}}(t-t_0)}|\psi(t_0)\rangle. \quad (2.4)$$

Dabei tritt der Propagator

$$\hat{U}(t - t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{System}}(t-t_0)} \quad (2.5)$$

auf, der die Zeitentwicklung der Zustände des quantenmechanischen Systems vom Zeitpunkt t_0 bis zur Zeit t beschreibt. Um die zusätzlichen Effekte der Feldwechselwirkungen zu berücksichtigen, kann auf den Formalismus der zeitabhängigen Störungstheorie zurückgegriffen werden. Dabei wird die Zeitentwicklung des ungestörten Systems $|\psi^{(0)}(t)\rangle$ durch Korrekturterme $|\psi^{(n)}(t)\rangle$ modifiziert, die dem zeitabhängigen Anteil des Hamiltonoperators Rechnung tragen [58, 59]:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} |\psi^{(n)}(t)\rangle = |\psi^{(0\dots\infty)}(t)\rangle. \quad (2.6)$$

Um den Zustandsvektor in $(n + 1)$ -ter Ordnung zu erhalten, wird dieser schrittweise auf $|\psi^{(0)}(t)\rangle$ zurückgeführt:

$$|\psi^{(n+1)}(t)\rangle = \underbrace{\hat{U}(t - t_0)|\psi^{(0)}(t_0)\rangle}_{|\psi^{(0)}(t)\rangle} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{U}(t - t') \hat{W}(t') |\psi^{(n)}(t')\rangle. \quad (2.7)$$

Vor diesem Hintergrund soll in den folgenden Abschnitten der Weg von den elektronischen Modellen des Monomers, sowie des Homo- oder Hetero-Dimers hin zur optischen zweidimensionalen Spektroskopie erörtert werden.

2.1 Das elektronische Monomer als Baustein molekularer Aggregate

Ausgangspunkt einer theoretischen Betrachtung quantenmechanischer Systeme ist die Kenntnis des Hamiltonoperators. Im Folgenden soll dieser für ein isoliertes Monomer aufgestellt werden. Allgemein tragen zur Energetik jedes Moleküls die Atomkerne und die Elektronen bei. Vernachlässigt man den Einfluss der Kernbewegung, so liegt eine rein elektronische Betrachtungsweise vor. Diese Vereinfachung ermöglicht es, die elektronische Charakteristik des System zu verstehen. Ein einfaches Modell für ein Monomer besteht aus zwei elektronischen Eigenzuständen: dem Grundzustand $|0\rangle$ mit der Eigenenergie E_0^M und einem elektronisch angeregten Zustand $|1\rangle$ mit der Eigenenergie E_1^M . Der Gesamthamiltonoperator in der Basis der Eigenzustände $|n\rangle$ mit den Eigenenergien E_n^M setzt sich aus dem Systemhamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{System}}^M = \sum_{n=0}^1 |n\rangle E_n^M \langle n| \quad (2.8)$$

und dem Wechselwirkungsoperator $\hat{W}(t)$ zusammen. Dieser wird vom Skalarprodukt des Übergangsdipolmomentoperators

$$\hat{\vec{\mu}} = |0\rangle\vec{\mu}_{01}\langle 1| + |1\rangle\vec{\mu}_{10}\langle 0| \quad \text{mit } \vec{\mu}_{01} = \vec{\mu}_{10} \quad (2.9)$$

und des elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$ bestimmt. Die nicht-diagonalen Elemente des Gesamthamiltonoperators

$$\hat{H}^M = \sum_{n=0}^1 |n\rangle E_n^M \langle n| + |0\rangle(-\vec{\mu}_{01}\vec{E}(t))\langle 1| + |1\rangle(-\vec{\mu}_{10}\vec{E}(t))\langle 0| \quad (2.10)$$

erlauben dabei, dass das System lichtinduziert zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand wechseln kann ($|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, $M \rightarrow M^*$ und $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$, $M^* \rightarrow M$). Solche rein elektronischen Systeme wurden eingehend, auch in Hinblick auf zweidimensionale Spektroskopie, untersucht [60]. Kombiniert man zwei gleichartige Monomereinheiten spricht man von einem molekularen Homo-Dimer. Setzt sich ein Dimer aus zwei verschiedenartigen Monomeren zusammen, liegt ein Hetero-Dimer vor. Die Energetik in solchen Dimeren ist Inhalt des nächsten Kapitels.

2.2 Das elektronische Dimermodell

Ausgangspunkt für die theoretische Beschreibung von molekularen Aggregaten bildet das vorgestellte Monomermodell. Aggregate setzen sich aus mehreren Monomereinheiten zusammen, die miteinander in Wechselwirkung treten. Um dies zu berücksichtigen, werden die elektronischen Zustände $|n_m\rangle$ um den Index m , der das jeweilige Monomer kennzeichnet, erweitert. Wie sich die verschiedenen Bausteine des Aggregats gegenseitig beeinflussen, wird durch den Operator der Wechselwirkungsenergie \hat{V}' erfasst. Beschränkt man die Betrachtung auf ein Dimer ($m \in \{1, 2\}$) kann aus dem Hamiltonoperator der Monomere

$$\hat{H}_m^M = \sum_{n=0}^1 |n_m\rangle E_{n,m}^M \langle n_m| \quad (2.11)$$

eine lokale Basis¹ aus Hartree-Produkten für das Dimer aufgestellt werden. Es resultieren vier elektronische Zustände: der Grundzustand $|g\rangle = |0_1\rangle|0_2\rangle$ ($M_1 - M_2$), zwei einfach angeregte Zustände $|e_1\rangle = |1_1\rangle|0_2\rangle$ ($M_1^* - M_2$) und $|e_2\rangle = |0_1\rangle|1_2\rangle$ ($M_2 - M_1^*$), sowie der Zustand, in dem beide Monomere im angeregten Zustand sind

1 In dieser Basis findet der lichtinduzierte Energieübertrag bei An- und Abregungsprozessen lokalisiert auf einem Monomer statt.

$|d\rangle = |1_1\rangle|1_2\rangle (M_1^* - M_2^*)$. Der Dimerhamiltonoperator in der Basis dieser Hartree-Produkte lautet

$$\hat{H}_{\text{System}}^D = |g\rangle h_g^D \langle g| + \left(\sum_{k=1}^2 |e_k\rangle h_k^D \langle e_k| \right) + |e_1\rangle J \langle e_2| + |e_2\rangle J \langle e_1| + |d\rangle h_d^D \langle d| ,$$

mit

$$\begin{aligned} h_g^D &= E_{0,1}^M + E_{0,2}^M = E_g^D , \\ h_1^D &= E_{1,1}^M + E_{0,2}^M , \\ h_2^D &= E_{0,1}^M + E_{1,2}^M , \\ h_d^D &= E_{1,1}^M + E_{1,2}^M = E_d^D . \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dabei werden nur die Matrixeinträge des Operators der Wechselwirkungsenergie

$$\hat{V}' = \sum_{n,m} |n\rangle \underbrace{\langle n|\hat{V}'|m\rangle}_{J_{n,m}} \langle m| \quad \text{mit } n, m \in \{g, e_1, e_2, d\} \quad (2.13)$$

der Ein-Exziton-Zustände J_{e_1, e_2} und J_{e_2, e_1} als elektronische Kopplungselemente J berücksichtigt² [27]. Die Wechselwirkungsenergie führt dazu, dass die Zustände $|e_1\rangle$ und $|e_2\rangle$ keine Eigenzustände zum Hamiltonoperator sind. Es kommt zu einer energetischen Aufspaltung der beiden Niveaus. Die Eigenenergien des Dimers E_g^D, E_1^D, E_2^D und E_d^D mit

$$E_1^D = \frac{1}{2} \left((E_{1,1}^M + E_{0,2}^M) + (E_{0,1}^M + E_{1,2}^M) - \sqrt{(\Delta^2 + 4J^2)} \right)$$

und

$$E_2^D = \frac{1}{2} \left((E_{1,1}^M + E_{0,2}^M) + (E_{0,1}^M + E_{1,2}^M) + \sqrt{(\Delta^2 + 4J^2)} \right) \quad (2.14)$$

können durch Diagonalisieren des Dimer-Hamiltonoperators mit der Transformationsmatrix

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^\top = \frac{1}{\sqrt{\eta^2 + 1}} \begin{pmatrix} \sqrt{\eta^2 + 1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\eta & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\eta^2 + 1} \end{pmatrix} , \quad (2.15)$$

2 Im Vergleich zur Förster-Kopplung, bei der sich abhängig von der Dipolgeometrie das Vorzeichen ändert, ist die Kopplung J in dieser Arbeit geometrieunabhängig konstant und positiv gewählt, d.h. jede Änderung der Orientierung der Dipolmomente zueinander $\Delta\tilde{\beta}$, induziert gleichzeitig eine andere Orientierung der Dipolmomente bezüglich der Kern-Kern-Verbindungsachse (siehe auch Anhang A.2).

in der Reihenfolge steigender Energie bestimmt werden (siehe Anhang A.1) [27, 58]. Dabei gilt:

$$\eta = \frac{\Delta + \sqrt{4J^2 + \Delta^2}}{2J}$$

mit

$$\Delta = (E_{0,1}^M + E_{1,2}^M) - (E_{1,1}^M + E_{0,2}^M). \quad (2.16)$$

Im Fall des Homo-Dimers ($\Delta = 0$) gilt $\eta = 1$. Die energetischen Verhältnisse am Beispiel eines Hetero-Dimers sind in Abb. 2.1 zusammengefasst.

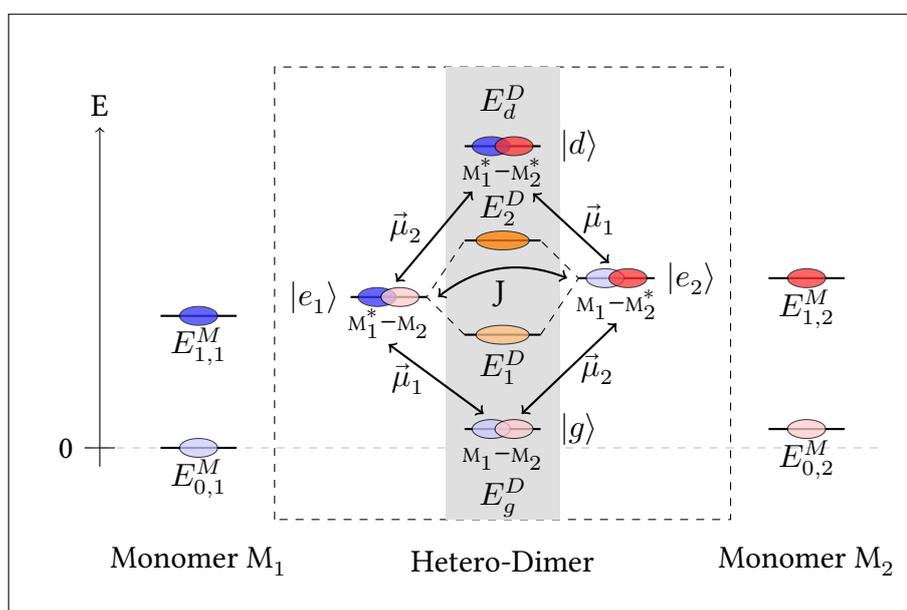


Abbildung 2.1: Konstruktion eines Hetero-Dimers aus zwei mit J gekoppelten Monomereinheiten (M_1 und M_2). Für lichtinduzierte An- und Abregungsprozesse sind die entsprechenden Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_m$ gezeigt. Das resultierende Energieniveauschema aus den Eigenenergien des Dimers ist grau hinterlegt.³

Die Matrixelemente des Übergangsdipolmomentoperators bestimmen, welche lichtinduzierten elektronischen Übergänge möglich sind. Sie lassen sich auf die Übergangsdipolmomentoperatoren der einzelnen Monomere $\hat{\vec{\mu}}_m$ (vgl. Gleichung (2.9)) zurück-

³ Reproduced from Ref. 43 with permission from the PCCP Owner Societies.

führen:

$$\vec{\mu}_{k,l} = \langle k | (\hat{\mu}_1 + \hat{\mu}_2) | l \rangle$$

mit

$$k, l \in \{g, e_1, e_2, d\}. \quad (2.17)$$

Drückt man die lokale Basis durch die Produktzustände aus, erkennt man, dass jeweils nur ein Summand bei der Berechnung der Matrixelemente des Übergangdipolmomentoperators aufgrund der Orthogonalität der elektronischen Zustände eines Monomers erhalten bleibt. Gleichung (2.18) verdeutlicht diesen Zusammenhang anhand des Beispiels der Abregung $|e_1\rangle \rightarrow |g\rangle$ ($k = g$ und $l = e_1$):

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{g,e_1} &= \langle g | (\hat{\mu}_1 + \hat{\mu}_2) | e_1 \rangle \\ &= \langle 0_1 | \langle 0_2 | (\hat{\mu}_1 + \hat{\mu}_2) | 1_1 \rangle | 0_2 \rangle \\ &= \langle 0_1 | \hat{\mu}_1 | 1_1 \rangle \langle 0_2 | 0_2 \rangle + \langle 0_2 | \hat{\mu}_2 | 0_2 \rangle \underbrace{\langle 0_1 | 1_1 \rangle}_{=0} \stackrel{(2.8)}{=} \langle 0 | \hat{\mu} | 1 \rangle = \vec{\mu}_{01}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Daraus ergibt sich der Übergangsdipolmomentoperator des Dimers:

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\mu}_1 & \vec{\mu}_2 & 0 \\ \vec{\mu}_1 & 0 & 0 & \vec{\mu}_2 \\ \vec{\mu}_2 & 0 & 0 & \vec{\mu}_1 \\ 0 & \vec{\mu}_2 & \vec{\mu}_1 & 0 \end{pmatrix}$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_1 &= \vec{\mu}_{g,e_1} = \vec{\mu}_{e_1,g} = \vec{\mu}_{e_2,d} = \vec{\mu}_{d,e_2} \\ \vec{\mu}_2 &= \vec{\mu}_{g,e_2} = \vec{\mu}_{e_2,g} = \vec{\mu}_{e_1,d} = \vec{\mu}_{d,e_1}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die beiden Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ sind Vektoren im Molekülkoordinatensystem (*body-fixed*) und nehmen in Kugelkoordinaten die Form

$$\vec{\mu}_m = \begin{pmatrix} \mu_m \sin \theta_{\mu_m} \cos \varphi_{\mu_m} \\ \mu_m \sin \theta_{\mu_m} \sin \varphi_{\mu_m} \\ \mu_m \cos \theta_{\mu_m} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

an. Bei der Untersuchung des Dimers wählt man das Koordinatensystem so, dass die Übergangsdipolmomente der Monomereinheiten immer in einer gemeinsamen Koordinatenebene mit zwei Achsen liegen (veranschaulicht in Abb. 2.2).

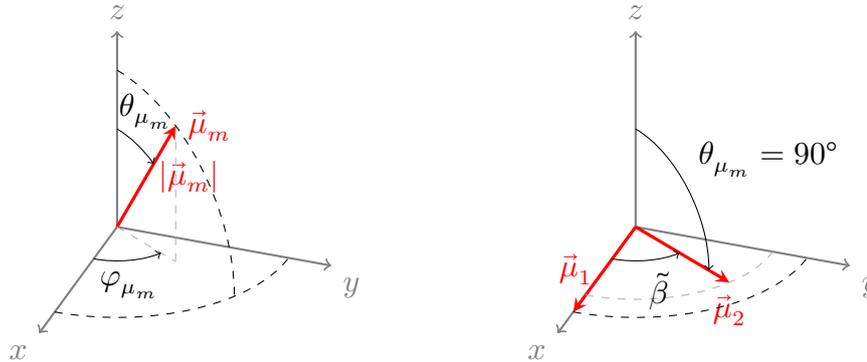


Abbildung 2.2: Der Dipolvektor $\vec{\mu}_m$ ist durch seine Länge und die beiden Winkel θ_{μ_m} und φ_{μ_m} definiert (links). Die beiden Übergangsdipolmomente des Dimers liegen in einer Ebene ($\theta_{\mu_{1,2}} = 90^\circ$). Da nur die Abhängigkeit vom Differenzwinkel $\tilde{\beta}$ besteht kann zum Beispiel $\varphi_{\mu_1} = 0^\circ$ und $\varphi_{\mu_2} = \tilde{\beta}$ gewählt werden (rechts).

Wählt man z.B. die xy -Ebene ($\theta_{\mu_m} = 90^\circ$), so gilt:

$$\vec{\mu}_{m_{xy}} = \begin{pmatrix} \mu_m \cos \varphi_{\mu_m} \\ \mu_m \sin \varphi_{\mu_m} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, indem man die x -Achse zur Deckung mit einem Übergangsdipolmoment $\varphi_{\mu_1} = 0^\circ$ bringt. Das andere Übergangsdipolmoment besitzt dann nur noch die Abhängigkeit vom Differenzwinkel $\tilde{\beta} = \varphi_{\mu_2} - \varphi_{\mu_1}$. Damit gilt:

$$\vec{\mu}_1 = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\mu}_2 = \begin{pmatrix} \mu_2 \cos \tilde{\beta} \\ \mu_2 \sin \tilde{\beta} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

Die Übergangsdipolmomente bestimmen ob, und wie intensiv Übergänge zwischen den Zuständen des Systems auftreten, wenn es mit elektrischen Feldern in Wechselwirkung tritt. Die Beschreibung elektrischer Felder wird im Folgenden näher vorgestellt.

2.3 Elektrische Felder

Der in Gleichung (2.1) vorgestellte Wechselwirkungsoperator erfasst die Wechselwirkung eines Systems mit einem elektrischen Feld

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{x}, t) &= g(t - T) \vec{\epsilon} \cos(\omega(t - T) - \vec{k}\vec{x}) \\ &= \frac{1}{2}g(t - T) \vec{\epsilon} \left(e^{i\omega(t-T) - i\vec{k}\vec{x}} + e^{-i\omega(t-T) + i\vec{k}\vec{x}} \right).\end{aligned}\quad (2.23)$$

Das Feld wird durch seine Einhüllende $g(t - T)$, den zeitunabhängigen Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$, seinen Wellenvektor \vec{k} und seine Frequenz ω charakterisiert. Alle elektromagnetischen Wellen in dieser Arbeit besitzen eine gaußförmige Einhüllende

$$g(t - T) = \mathcal{A} \exp[-\beta_g(t - T)^2], \quad (2.24)$$

zentriert um den Zeitpunkt T , mit der Amplitude \mathcal{A} und mit

$$\beta_g = \frac{4 \ln 2}{\text{fwhm}_t^2}. \quad (2.25)$$

Dabei ist die zeitliche Halbwertsbreite fwhm_t (*full width at half maximum*) mit der spektralen Halbwertsbreite fwhm_E des Pulses über

$$\text{fwhm}_t = \frac{8 \ln 2}{\text{fwhm}_E}, \quad (2.26)$$

miteinander verknüpft.

Möchte man gezielt ein elektrisches Feld beschreiben, das entweder einen Absorptionsprozess

$$\vec{E}(\vec{x}, t)_{\text{Absorption}} = \frac{1}{2}g(t - T) \vec{\epsilon} e^{-i\omega(t-T) + i\vec{k}\vec{x}} \quad (2.27)$$

oder eine stimulierte Emission

$$\vec{E}(\vec{x}, t)_{\text{Emission}} = \frac{1}{2}g(t - T) \vec{\epsilon} e^{+i\omega(t-T) - i\vec{k}\vec{x}}, \quad (2.28)$$

im System induziert, nutzt man die *rotating-wave-approximation* (RWA), die bei der Beschreibung des Feldes den jeweils gegenläufigen Prozess vernachlässigt [58, 61, 62]. Ist die Wellenlänge der elektromagnetischen Welle

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}, \quad (2.29)$$

viel größer als das System mit dem sie wechselwirkt, so kann die Reihenentwicklung

$$e^{i\vec{k}\vec{x}} = 1 + i\vec{k}\vec{x} + \dots \approx 1, \quad (2.30)$$

nach dem ersten Glied abgebrochen und somit die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes vernachlässigt werden. Dies wird als Dipolnäherung bezeichnet ⁴ [63]. Damit vereinfachen sich die elektrischen Felder zu:

$$\vec{E}(t) = \underbrace{\frac{1}{2}g(t-T)\vec{\epsilon}e^{-i\omega(t-T)}}_{\vec{E}(t)_{\text{Absorption}}} + \underbrace{\frac{1}{2}g(t-T)\vec{\epsilon}e^{+i\omega(t-T)}}_{\vec{E}(t)_{\text{Emission}}} = \vec{\epsilon}E(t). \quad (2.31)$$

Wechselwirken mehrere Felder mit einem System, verhalten sich diese additiv. Für die *four-wave-mixing*-Signale, die später berechnet werden sollen, wechselwirken drei elektrische Felder mit dem System. Es gilt mit $n \in \{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3\}$:

$$\vec{E}(t) = \sum_n g_n(t-T_n)\vec{\epsilon}_n \cos(\omega_n(t-T_n)) = \sum_n \vec{\epsilon}_n E_n(t) \quad (2.32)$$

bzw. in RWA:

$$\vec{E}_{RWA}(t) = \frac{1}{2} \sum_n g_n(t-T_n)\vec{\epsilon}_n e^{\pm i\omega_n(t-T_n)}. \quad (2.33)$$

Der Phasenfaktor besitzt dabei immer das entgegengesetzte Vorzeichen des Wellenvektors \vec{k}_n des jeweiligen Pulses ($-$ bei Absorptionsprozessen, $+$ bei Emissionsprozessen). Die Wechselwirkung elektrischer Felder mit molekularen Systemen bildet die Basis der nichtlinearen Spektroskopie. Welche zentrale Observable dabei eingeht und wie diese im Rahmen der Modelle berechnet werden kann, ist Bestandteil des nächsten Kapitels dieser Arbeit.

2.4 Die Polarisation als Grundlage der 2D-Spektroskopie

Die optische Spektroskopie hat, wie eingangs erwähnt, zum Ziel, die energetischen Verhältnisse von Quantensystemen zu charakterisieren und die photoinduzierte Dynamik zu verstehen. Bei solchen spektroskopischen Experimenten greift man im Allgemeinen auf ein Anregungs-Abfrage-Schema (*pump-probe*) zurück [8]. Mit einem

⁴ Trotz der Dipolnäherung bleibt die räumliche Phase der Pulse $e^{\pm i\vec{k}\vec{x}}$ erhalten und addiert sich mit jeder Feldwechselwirkung. Durch Interferenzen der Signale vieler Moleküle im Ensemble bleiben nur Emissionssignale in die Richtungen erhalten, die der Kombination der Phasen der wechselwirkenden Pulse entspricht. Dieses Phänomen wird als *phase-matching* bezeichnet [37].

ersten Laserpuls wird im System eine Energieänderung und damit ein Wellenpaket, das eine charakteristische Dynamik zeigt, induziert. Mit einem verzögerten zweiten Puls wird dann ein „Schnappschuss“ des Systems gemacht. Durch eine Wiederholung für viele verschiedene Verzögerungszeiten kann die Energetik und die Dynamik erfasst werden. Um noch genauere Informationen zu erhalten, geht man häufig zu komplexeren Anregungs-Abfrage-Schemata über. Eine etablierte Methode ist z.B. das *four-wave-mixing*, bei dem drei gegeneinander verzögerte Pulse, die aus verschiedenen Richtungen einfallen, mit einem System wechselwirken. Nach den System-Feld-Interaktionen wird die Antwort der Probe als elektrisches Feld \vec{E}_{Sig} („der vierte Pulse“) detektiert. Dieses enthält die energetischen Informationen über das System und hängt eng mit der Polarisation, also dem Erwartungswert des Übergangsdipolmomentoperators, zusammen. Ersichtlich wird dies, wenn man sich die zeitliche Änderung der Systemenergie

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle \hat{H} \rangle_t &= \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | (\hat{H}_{\text{System}} - \hat{\mu}) \vec{E}(t) | \psi(t) \rangle \\
 &\stackrel{(2.2)}{=} \langle \psi(t) | \frac{d}{dt} (\hat{H}_{\text{System}} - \hat{\mu} \vec{E}(t)) | \psi(t) \rangle \\
 &= - \underbrace{\langle \psi(t) | \hat{\mu} | \psi(t) \rangle}_{\text{Polarisation } \vec{P}(t)} \frac{d}{dt} \vec{E}(t)
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

näher betrachtet. An Gleichung (2.34) wird ersichtlich, dass keine Änderung der Energie vor und nach den Wechselwirkungen mit den Feldern stattfindet. Während der Zeit, in der die Felder aktiv sind, wird die zeitliche Energieänderung des Systems durch den Erwartungswert des Dipoloperators $\hat{\mu}$ charakterisiert. Die zentrale Messgröße aller spektroskopischen Messungen ist somit die Polarisation [64]. Diese kann störungstheoretisch entwickelt werden:

$$\vec{P}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \vec{P}^{(n)}(t)$$

mit der Polarisation in n -ter Ordnung

$$\vec{P}^{(n)}(t) = \sum_{m=0}^n \langle \psi^{(m)}(t) | \hat{\mu} | \psi^{(n-m)}(t) \rangle . \tag{2.35}$$

Die Polarisation dritter Ordnung ($n = 3$)

$$\begin{aligned}
\vec{P}^{(3)}(t) &= \sum_{m=0}^3 \langle \psi^{(m)}(t) | \hat{\vec{\mu}} | \psi^{(3-m)}(t) \rangle \\
&= \langle \psi^{(0)}(t) | \hat{\vec{\mu}} | \psi^{(3)}(t) \rangle + \langle \psi^{(1)}(t) | \hat{\vec{\mu}} | \psi^{(2)}(t) \rangle + h.c. \\
&= \vec{\mathcal{P}}(t) + \vec{\mathcal{P}}^*(t),
\end{aligned} \tag{2.36}$$

hängt direkt mit der Antwort des Systems auf die drei Feldwechselwirkungen zusammen und ist somit adäquat, um die in dieser Arbeit behandelten *four-wave-mixing*-Prozesse Das Signalfeld \vec{E}_{Sig} kann berechnet werden, indem die inhomogene Wellengleichung gelöst wird. Als Quellterm gehen dabei die nichtlinearen Anteile der durch die einfallenden Felder induzierten Polarisation ein [37, 38]. Für diese Berechnung müssen die Maxwell-Gleichungen für das elektrische Feld \vec{E}_{Sig} und die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Wellenfunktionen, die in die Polarisation eingehen, zugleich (*self-consistent*) gelöst werden [38, 65]. Wird ein optisch dünnes Medium angenommen, d.h. die einfallenden Felder werden durch das molekulare System nicht verändert, ist die explizite Lösung der inhomogenen Wellengleichung nicht notwendig [38]. Das von der Probe emittierte elektrische Feld

$$\vec{E}_{\text{Sig}}(t) = i\vec{\mathcal{P}}(t) - i\vec{\mathcal{P}}^*(t) = -2\Im[\vec{\mathcal{P}}(t)] \tag{2.37}$$

ist zur Polarisation um 90° phasenverschoben [37, 66, 67]. Die Antwort des Systems wird dann in die *phase-matching*-Richtungen

$$\vec{k}_S = \pm l\vec{k}_1 \pm m\vec{k}_2 \pm n\vec{k}_3 \text{ mit } l, m, n \in \mathbb{Z} \tag{2.38}$$

emittiert. Dabei geben l, m, n die Anzahl der Wechselwirkungsprozesse des jeweiligen Pulses an. Ihre Summe bestimmt die maximale Ordnung der induzierten Polarisation. Im vorliegenden Fall liegt das Interesse auf Prozessen dritter Ordnung. Es gilt $l + m + n = 3$. Für Gleichung (2.36) ergeben sich damit 864 verschiedene Terme, die sich 44 möglichen Detektionsrichtungen zuordnen lassen. Unter der Annahme, dass die elektrischen Felder schwach sind, kann davon ausgegangen werden, dass jeder Laserpuls maximal einmal mit dem System interagiert $l = m = n = 1$. Damit reduziert sich die Termanzahl auf 192 und die Signalrichtungen auf acht (siehe auch Anhang A.3). Nachfolgend steht das Photonen-Echo-Signal im Mittelpunkt, das in der Detektionsrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ aufgezeichnet werden kann.

Die Polarisation hängt neben der gewählten Detektionsrichtung hauptsächlich von den Zeitentwicklungen der Zustandsvektoren $\langle \psi^{(m)}(t) |$ und $|\psi^{(n-m)}(t) \rangle$ (hier $n = 3$)

zwischen den Feldwechselwirkungen ab. Dabei ist es üblich die Zeitspannen zwischen der ersten und der zweiten Wechselwirkung als Verzögerungszeit τ und zwischen zweiter und dritter Wechselwirkung als Populationszeit T zu bezeichnen. Nach der dritten Wechselwirkung wird das Signal über die Zeit t' aufgezeichnet. Das Zeitfenster, in dem der jeweilige Puls mit dem System wechselwirken kann, ist über die zeitliche Ausdehnung der elektrischen Felder vorgegeben. Zur einfacheren Diskussion werden im Folgenden die zeitlichen Pulsmitten T_n ($n \in \{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3\}$) als Wechselwirkungszeitpunkte der Pulse $E_n(t)$ angenommen. Zusätzlich werden die zeitlich geordneten Pulsmitten T_m ($m \in \{1, 2, 3\}$) eingeführt, für die stets $T_1 \leq T_2 \leq T_3$ gilt. Diese legen jedoch nicht fest, um welches T_m der Puls $E_n(t)$ zentriert ist. Die Zeitdefinitionen sind in Abb. 2.3 zusammengestellt.

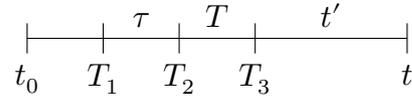


Abbildung 2.3: Zeitachse eines Photonen-Echo Experiments. Im Verlauf dieser Arbeit gilt stets $\tau \in [0, \infty)$ und $T \in [0, \infty)$.

Die verschiedene zeitliche Entwicklung der Zustandsvektoren im gleichen Zeitabschnitt δt äußert sich in Form von Phasenfaktoren $e^{-i \Delta E_{\delta t} \delta t}$ in der Polarisation. Diese werden durch die systemeigenen Energiedifferenzen $\Delta E_{\delta t}$ während der verschiedenen Zeitspannen $\delta t \in \{\tau, T, t'\}$ bestimmt. Das Signalfeld ist dann in der gleichen Polarisations Ebene wie die einfallenden Felder $\vec{\epsilon}_n = \vec{\epsilon}$ über eine zweidimensionale Fouriertransformation mit der Spektralfunktion für eine feste Populationszeit

$$S(\omega_\tau, \omega_{t'}) = \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty dt' \vec{\epsilon} \left(i\vec{\mathcal{P}}(\tau, t') - i\vec{\mathcal{P}}^*(\tau, t') \right) e^{-\beta_{t'} t'} e^{-\beta_\tau \tau} e^{+i\omega_{t'} t'} e^{-i\omega_\tau \tau} \quad (2.39)$$

verknüpft. Dabei wird ein exponentieller Abfall des Signals in τ und t' angenommen. Die graphische Darstellung der Spektralfunktion wird als zweidimensionales Spektrum bezeichnet. Dabei werden die entsprechenden Energien (ω_τ auch E_τ und $\omega_{t'}$ auch $E_{t'}$) gegeneinander aufgetragen. Die Positionen im Spektrum, an denen die Spektralfunktion Werte ungleich Null annimmt (Peak), werden durch die verschiedenen Energiedifferenzen $\Delta E_{\delta t}$, die im System vorliegen, bestimmt. Damit ein Teil des Spektrums im ersten Quadranten des Energiekoordinatensystems liegt werden die Richtungen der Fouriertransformationen entlang τ und t' passend gewählt. Für die

in dieser Arbeit betrachteten Spektralfunktionen gilt, dass ΔE_τ immer negativ und $\Delta E_{t'}$ stets positiv ist. Die Fouriertransformation entlang τ wird vorwärts ($e^{-i\omega_\tau\tau}$) und entlang t' rückwärts ($e^{+i\omega_{t'}t'}$) durchgeführt⁵.

2.4.1 Linienform der Peaks im 2D-Spektrum

Ausgehend von der Spektralfunktion (Gleichung (2.39)) wird im Folgenden die Gestalt der resultierenden Peaks im Spektrum näher betrachtet. Als Ausgangspunkt zur eingehenden Analyse wählt man den allgemeinen Ausdruck für die Polarisation, der einen Peak im Spektrum an der Position $\omega_\tau = \Delta E_\tau$ und $\omega_{t'} = \Delta E_{t'}$ beschreibt [60]:

$$\vec{\epsilon}\vec{\mathcal{P}}(\tau, t') = e^{-it'(\Delta E_{t'})} e^{-i\tau(\Delta E_\tau)} . \quad (2.40)$$

Setzt man diesen Ausdruck für die Polarisation in Gleichung (2.39) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} S(\omega_\tau, \omega_{t'}) &= \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty dt' e^{-it'(\Delta E_{t'}) - \beta_{t'}t' + i\omega_{t'}t'} e^{-i\tau(\Delta E_\tau) - \beta_\tau\tau - i\omega_\tau\tau} \\ &+ \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty dt' e^{it'(\Delta E_{t'}) - \beta_{t'}t' + i\omega_{t'}t'} e^{i\tau(\Delta E_\tau) - \beta_\tau\tau - i\omega_\tau\tau} . \end{aligned} \quad (2.41)$$

Nach dem Lösen der Integrale liegt die komplexwertige Spektralfunktion mit dem Realteil

$$\begin{aligned} \Re[S(\omega_\tau, \omega_{t'})] &= \frac{-\beta_{t'}\beta_\tau + (\Delta E_{t'} - \omega_{t'}) (\Delta E_\tau + \omega_\tau)}{(\beta_{t'}^2 + (\Delta E_{t'} - \omega_{t'})^2) (\beta_\tau^2 + (\Delta E_\tau + \omega_\tau)^2)} \\ &+ \frac{-\beta_{t'}\beta_\tau + (\Delta E_{t'} + \omega_{t'}) (\Delta E_\tau - \omega_\tau)}{(\beta_{t'}^2 + (\Delta E_{t'} + \omega_{t'})^2) (\beta_\tau^2 + (\Delta E_\tau - \omega_\tau)^2)} \end{aligned} \quad (2.42)$$

und dem Imaginärteil

$$\begin{aligned} \Im[S(\omega_\tau, \omega_{t'})] &= \frac{\beta_\tau(\Delta E_{t'} - \omega_{t'}) + \beta_{t'}(\Delta E_\tau + \omega_\tau)}{(\beta_{t'}^2 + (\Delta E_{t'} - \omega_{t'})^2) (\beta_\tau^2 + (\Delta E_\tau + \omega_\tau)^2)} \\ &+ \frac{-\beta_\tau(\Delta E_{t'} + \omega_{t'}) - \beta_{t'}(\Delta E_\tau - \omega_\tau)}{(\beta_{t'}^2 + (\Delta E_{t'} + \omega_{t'})^2) (\beta_\tau^2 + (\Delta E_\tau - \omega_\tau)^2)} \end{aligned} \quad (2.43)$$

vor. In Abb. 2.4 ist der Realteil, oder auch der *absorptive* Anteil, sowie der Imaginärteil, oder auch der *dispersive* Anteil, der Spektralfunktion gezeigt. Die Redundanz der

5 Die Einteilung der Fouriertransformation in *vorwärts* und *rückwärts* folgt Ref. 68.

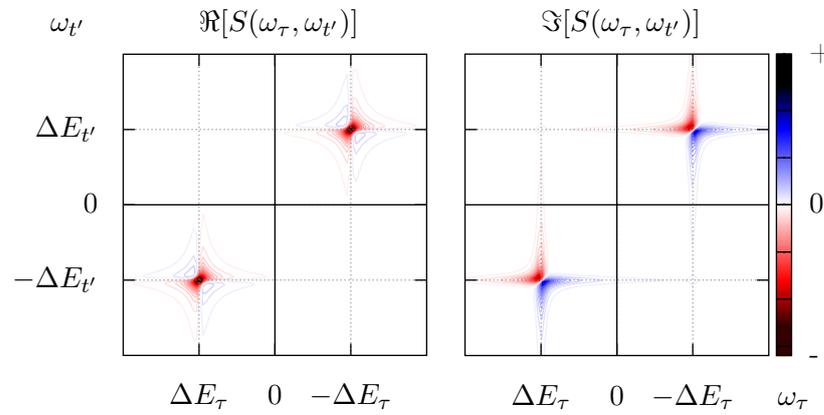


Abbildung 2.4: Realteil oder auch der *absorptive* Anteil (links) und der Imaginärteil oder auch der *dispersive* Anteil (rechts) der Spektralfunktion. Die jeweils gegenüberliegenden Quadranten beinhalten die selben spektralen Informationen. Es gilt $\Delta E_\tau < 0$.

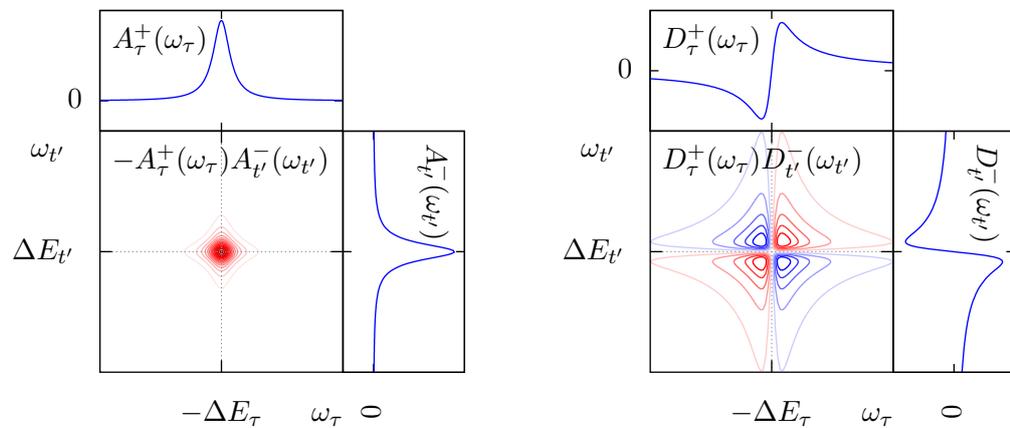


Abbildung 2.5: Summanden, die in die absorptive Linienform eingehen. Auf der linken Seite ergibt sich ein Lorentz-Profil in beiden Dimensionen des Peaks. Rechts ergibt sich eine Peakstruktur, die zwei Knotenlinien besitzt.

Informationen in den gegenüberliegenden Quadranten führt dazu, dass nur einer der Summanden aus Gleichung (2.41) berechnet werden muss, um alle spektralen Informationen über das System zu erlangen. Im Folgenden soll nun der *absorptive* Beitrag genauer betrachtet werden. Dieser setzt sich aus den Funktionen

$$\begin{aligned}
A_{\tau}^{+}(\omega_{\tau}) &= \frac{\beta_{\tau}}{\beta_{\tau}^2 + (\Delta E_{\tau} + \omega_{\tau})^2}, \\
A_{\tau}^{-}(\omega_{\tau}) &= \frac{\beta_{\tau}}{\beta_{\tau}^2 + (\Delta E_{\tau} - \omega_{\tau})^2}, \\
A_{\tau'}^{-}(\omega_{\tau'}) &= \frac{\beta_{\tau'}}{\beta_{\tau'}^2 + (\Delta E_{\tau'} - \omega_{\tau'})^2}, \\
A_{\tau'}^{+}(\omega_{\tau'}) &= \frac{\beta_{\tau'}}{\beta_{\tau'}^2 + (\Delta E_{\tau'} + \omega_{\tau'})^2}, \\
D_{\tau}^{+}(\omega_{\tau}) &= \frac{\Delta E_{\tau} + \omega_{\tau}}{\beta_{\tau}^2 + (\Delta E_{\tau} + \omega_{\tau})^2}, \\
D_{\tau}^{-}(\omega_{\tau}) &= \frac{\Delta E_{\tau} - \omega_{\tau}}{\beta_{\tau}^2 + (\Delta E_{\tau} - \omega_{\tau})^2}, \\
D_{\tau'}^{-}(\omega_{\tau'}) &= \frac{\Delta E_{\tau'} - \omega_{\tau'}}{\beta_{\tau'}^2 + (\Delta E_{\tau'} - \omega_{\tau'})^2}, \\
D_{\tau'}^{+}(\omega_{\tau'}) &= \frac{\Delta E_{\tau'} + \omega_{\tau'}}{\beta_{\tau'}^2 + (\Delta E_{\tau'} + \omega_{\tau'})^2}
\end{aligned} \tag{2.44}$$

zusammen. Damit gilt für die Spektralfunktion, wenn man sich auf den ersten Quadranten ($++$) beschränkt:

$$\Re[S^{++}(\omega_{\tau}, \omega_{\tau'})] = -A_{\tau}^{+}(\omega_{\tau})A_{\tau'}^{-}(\omega_{\tau'}) + D_{\tau}^{+}(\omega_{\tau})D_{\tau'}^{-}(\omega_{\tau'}). \tag{2.45}$$

Die beiden Summanden, sowie die einzelnen Funktionen, aus denen sie sich zusammensetzen, sind in Abb. 2.5 graphisch dargestellt. Als weitere Art der Darstellung von 2D-Spektren kann das *purely-absorptive*-Signal betrachtet werden. Dafür benötigt man neben dem rephasierenden Signal auch das nicht-rephasierende Signal (siehe auch Abschnitt 2.6.1):

$$\Re[S_{\text{NR}}^{-+}(\omega_{\tau}, \omega_{\tau'})] = -A_{\tau}^{-}(\omega_{\tau})A_{\tau'}^{-}(\omega_{\tau'}) + D_{\tau}^{-}(\omega_{\tau})D_{\tau'}^{-}(\omega_{\tau'}). \tag{2.46}$$

Dieses erhält man, wenn die Funktionen mit dem Index τ aus Gleichung (2.45) jeweils durch die Funktionen mit dem entgegengesetzten Vorzeichen im oberen Index ersetzt. Das Signal liegt dann im benachbarten, also dem zweiten Quadranten ($-+$). Invertiert

man bei diesem Signal die ω_τ -Achse und addiert dieses mit dem *rephasing*-Signal, so gilt für den Realteil der kombinierten Spektralfunktionen im ersten Quadranten:

$$\Re[S_R(\omega_\tau, \omega_{t'}) + S_{NR}(-\omega_\tau, \omega_{t'})] = -2A_\tau^+(\omega_\tau)A_{t'}^-(\omega_{t'}) . \quad (2.47)$$

Dies ist aktuell die gebräuchlichste Art, experimentell bestimmte zweidimensionale Spektren darzustellen [14, 69, 70]. Die resultierende Peakstruktur entspricht derjenigen, die auf der linken Seite in Abb. 2.5 gezeigt ist. In dieser Arbeit wird durchgehend der *absorptive* Teil des Spektrums gezeigt.

Die Systemantwort äußert sich also durch die soeben vorgestellten Linienformen an den entsprechenden energetischen Positionen im Spektrum. Abhängig von der Richtung der einfallenden Pulse und der Position des Detektors können verschiedene Antworten der Probe erhalten werden. Nachfolgend soll die Polarisation in der Signalrichtung $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ eingehend analysiert werden.

2.5 Störungstheoretische Analyse der Polarisation dritter Ordnung für die Signalrichtung $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$

Berücksichtigt man die Signalrichtung $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ und fordert, dass sich das System zum Zeitpunkt $t = 0$ im Grundzustand befindet, erhält man basierend auf Gleichung (2.36) folgende Beiträge zur Polarisation dritter Ordnung^{6,7}:

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{P}}_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(3)} = & \underbrace{\left\langle \tilde{\psi}_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_2}^{(2)} \left| \hat{\vec{\mu}} \right| \tilde{\psi}_{+\vec{k}_3}^{(1)} \right\rangle}_{\text{I}} + \underbrace{\left\langle \tilde{\psi}_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_3}^{(2)} \left| \hat{\vec{\mu}} \right| \tilde{\psi}_{+\vec{k}_2}^{(1)} \right\rangle}_{\text{II}} + \\ & \underbrace{\left\langle \tilde{\psi}_{-\vec{k}_1}^{(1)} \left| \hat{\vec{\mu}} \right| \tilde{\psi}_{+\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(2)} \right\rangle}_{\text{III}} + \underbrace{\left\langle \tilde{\psi}^{(0)} \left| \hat{\vec{\mu}} \right| \tilde{\psi}_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(3)} \right\rangle}_{\text{IV}} . \end{aligned} \quad (2.48)$$

Dabei werden die wechselwirkenden Felder zur individuellen Unterscheidung durch ihre Wellenvektoren $\pm\vec{k}_n$ gekennzeichnet. Berücksichtigt man die möglichen Zeitordnungen innerhalb einer Wellenfunktion $\tilde{\psi}^{(n)}$, die in ihrer Zeitentwicklung mehrere Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern erfährt ($n \geq 2$), spalten die vier Terme von Gleichung (2.48) in zwölf Terme, die die zeitgeordneten Wellenfunktionen $\psi^{(n)}$

6 Die Vorzeichen der Wellenvektoren \vec{k}_n geben an, ob ein Absorptions- oder ein Emissionsprozess im jeweiligen Zustandsvektor stattfindet (siehe auch: Abschnitt 2.3). Dabei ist zu beachten, dass im konjugiert komplexen Vektorraum genau der gegenteilige Prozess induziert wird.

7 Zur besseren Lesbarkeit ist der Übergangdipolmomentoperator, der zwischen den Zustandsvektoren steht, hier und im Folgenden fett gedruckt.

enthalten, auf:

$$\begin{aligned}
\vec{\mathcal{P}}_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(3)} &= \langle \psi_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_2}^{(2)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_3}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{+\vec{k}_2, -\vec{k}_1}^{(2)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_3}^{(1)} \rangle & \} \text{ I} \\
&+ \langle \psi_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_3}^{(2)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_2}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{+\vec{k}_3, -\vec{k}_1}^{(2)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_2}^{(1)} \rangle & \} \text{ II} \\
&+ \langle \psi_{-\vec{k}_1}^{(1)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(2)} \rangle + \langle \psi_{-\vec{k}_1}^{(1)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_3, +\vec{k}_2}^{(2)} \rangle & \} \text{ III} \\
&+ \langle \psi^{(0)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_3, +\vec{k}_2, -\vec{k}_1}^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_2, +\vec{k}_3, -\vec{k}_1}^{(3)} \rangle & \} \\
&+ \langle \psi^{(0)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_2, -\vec{k}_1, +\vec{k}_3}^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(3)} \rangle & \} \text{ IV} . \\
&+ \langle \psi^{(0)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{+\vec{k}_3, -\vec{k}_1, +\vec{k}_2}^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{-\vec{k}_1, +\vec{k}_3, +\vec{k}_2}^{(3)} \rangle & \}
\end{aligned}$$

Aus dem Index wird die Wechselwirkungsreihenfolge der Pulse (von links nach rechts gelesen) ersichtlich. Die Wellenfunktionen der verschiedenen höheren Ordnungen

$$\begin{aligned}
\psi_i^{(1)} &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_0^t dt_1 \hat{U}(t-t_1) (-\hat{\vec{\mu}} \vec{\epsilon} E_l(t_1)) \\
&\quad \hat{U}(t_1-t_0) \psi^{(0)}(t_0), \\
\psi_{l,m}^{(2)} &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \hat{U}(t-t_2) (-\hat{\vec{\mu}} \vec{\epsilon} E_m(t_2)) \\
&\quad \hat{U}(t_2-t_1) (-\hat{\vec{\mu}} \vec{\epsilon} E_l(t_1)) \\
&\quad \hat{U}(t_1-t_0) \psi^{(0)}(t_0), \\
\psi_{l,m,n}^{(3)} &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_0^t dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \hat{U}(t-t_3) (-\hat{\vec{\mu}} \vec{\epsilon} E_n(t_3)) \\
&\quad \hat{U}(t_3-t_2) (-\hat{\vec{\mu}} \vec{\epsilon} E_m(t_2)) \\
&\quad \hat{U}(t_2-t_1) (-\hat{\vec{\mu}} \vec{\epsilon} E_l(t_1)) \\
&\quad \hat{U}(t_1-t_0) \psi^{(0)}(t_0),
\end{aligned}$$

$$\text{mit } l, m, n \in \{-\vec{k}_1, +\vec{k}_2, +\vec{k}_3\} \quad (2.49)$$

beinhalten dann, ihrer Ordnung entsprechend, eine, zwei oder drei Feldwechselwirkungen und die Zeitentwicklung des Systems zwischen den Pulsen. Die Wechselwirkung zu den Zeitpunkten t_1, t_2 und t_3 liegen innerhalb der zeitlichen Ausdehnung der

elektrischen Felder E_l , E_m und E_n , die um T_1 , T_2 und T_3 zentriert sind. Die unterstrichenen Terme in Gleichung (2.49) treten aufgrund der Anfangsbedingung, dass sich das System zum Zeitpunkt $t = 0$ im Grundzustand befindet, nicht auf.

Jeder Beitrag zur Polarisation aus Gleichung (2.48) spaltet durch die Zeitordnung innerhalb eines Zustandsvektors $t_1 < t_2 < t_3$ in mehrere Beiträge auf (siehe Gleichung (2.49)). Durch den fehlenden Zusammenhang der Wechselwirkungszeitpunkte der Felder im *bra*- und im *ket*-Zustand beschreiben die Terme der Gruppen I, II und III mehrere Möglichkeiten der festen zeitlichen Abfolge aller Feldwechselwirkungen. Definiert man die Wechselwirkungszeitpunkte der elektrischen Felder als $t_{-\bar{k}_1}$, $t_{+\bar{k}_2}$, $t_{+\bar{k}_3}$, kann eine Möglichkeit selektiv beschrieben werden⁸. Die Aufschlüsselung in fest zeitgeordnete Beiträge kann anhand von doppelseitigen Feynman-Diagrammen veranschaulicht werden.

2.6 Doppelseitige Feynman-Diagramme

Der zeitlichen Verlauf und die ablaufenden Prozesse, die mit den Terme aus Gleichung (2.48) beschrieben werden, können durch doppelseitige Feynman-Diagramme veranschaulicht werden. Hierbei handelt es sich um ein beliebtes Hilfsmittel, um aufzuschlüsseln, welche Anregungs- und Abregungspfade zum Signal beitragen. Anregungsprozesse werden durch Pfeile, die zu einem Zustand hin-, Abregungsprozesse durch Pfeile, die von einem Zustand wegzeigen, symbolisiert. Die Signalemission wird üblicherweise aus dem *ket*-Zustand beschrieben (zueinander adjungierte Terme werden so nicht doppelt aufgeführt). Die zeitliche Entwicklung des Systems läuft von unten nach oben [37].

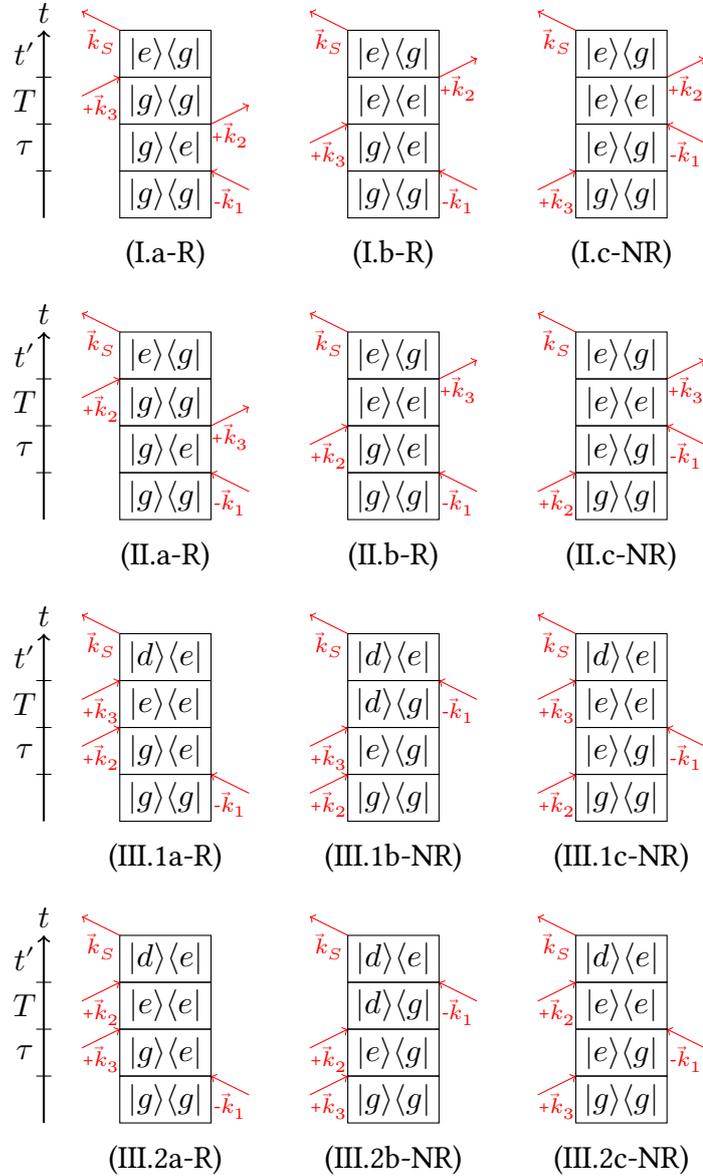
Die Analyse der einzelnen Quantenpfade eines *four-wave-mixing*-Prozesses, also der Wechselwirkung von drei elektrischen Feldern mit dem System, kann auf zwei verschiedene Arten anhand von doppelseitigen Feynman-Diagrammen erfolgen. Einerseits kann eine feste Reihenfolge vorgegeben werden, in der die Pulse wechselwirken. Dabei werden Signale in unterschiedliche Richtungen emittiert. Durch gezieltes platzieren eines oder mehrerer Detektoren kann das gewünschte Signal aufgezeichnet werden. Andererseits ist es ebenso möglich, direkt eine Signalrichtung zu betrachten und alle möglichen zeitlichen Pulsabfolgen zu berücksichtigen.

⁸ Betrachtet man z.B. den Term $\langle \psi_{-\bar{k}_1, +\bar{k}_2}^{(2)} | \hat{\mu} | \psi_{+\bar{k}_3}^{(1)} \rangle$, ist im *bra*-Zustand die zeitliche Abfolge $t_{-\bar{k}_1} < t_{+\bar{k}_2}$ festgelegt. In Kombination mit dem *ket*-Zustand sind die Zeitordnungen $t_{-\bar{k}_1} < t_{+\bar{k}_2} < t_{+\bar{k}_3}$, $t_{-\bar{k}_1} < t_{+\bar{k}_3} < t_{+\bar{k}_2}$ und $t_{+\bar{k}_3} < t_{-\bar{k}_1} < t_{+\bar{k}_2}$ möglich.

2.6.1 Feynman Diagramme für feste Signalrichtung

Die resultierenden Feynman-Diagramme für die feste Signalrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ sind für das betrachtete System, das anfangs im Grundzustand vorliegt, in Abb. 2.6 gezeigt. Dabei bezeichnet die römische Ziffer (I - IV) den zugehörigen Term der störungstheoretischen Entwicklung der Polarisation dritter Ordnung (siehe auch Gleichung (2.48)). Spaltet ein störungstheoretischer Term aufgrund der Zeitordnung auf, da mehrere Wechselwirkungen in einem Zustandsvektor stattfinden (siehe auch Gleichung (2.49)), wird dies durch arabische Ziffern gekennzeichnet. Eine Aufspaltung der störungstheoretischen Terme durch die Zeitordnung zwischen den beiden Zustandsvektoren wird alphanumerisch verdeutlicht. Zusätzlich werden die einzelnen Quantenpfade dem rephasierenden (*rephasing*, *R*) und dem nicht-rephasierenden (*non-rephasing*, *NR*) Signalanteil zugeordnet. Entwickelt sich das System während der Verzögerungszeit τ mit einer gegenläufigen Phase zu der, welche ihm während der Detektionszeit t' aufgeprägt wird, ist eine makroskopische Rephasierung möglich und es kommt periodisch zu einem deutlichen Anstieg im Signal, dem Photonen-Echo. Im Falle eines *non-rephasing* Signals tritt dieses Echo nicht auf, da sich das System während der Zeiten τ und t' gleichphasig entwickelt. Anhand der Feynman-Diagramme kann durch Vergleich der Energiedifferenzen in den Zeitspannen τ und t' einfach abgelesen werden, ob ein Pfad zum *rephasing* (gegensätzliche Vorzeichen) oder zum *non-rephasing* Signal (gleiche Vorzeichen) beiträgt. Während der normalerweise kurzen Zeitspannen überlappender Pulse tragen sämtliche Kombinationen zum Signal bei.

Die Feynman-Diagramme entsprechen den allgemein vorgestellten aus dem Übersichtsartikel von Jonas [66]. Darin werden vier verschiedene Prozesse unterschieden. Die *double quantum coherence* entsprechend III.1b-NR, III.2b-NR, IV.1-NR und IV.2-NR zeichnet sich durch den Energieunterschied ($E_d^D - E_g^D$) während der Populationszeit T aus. Die Terme III.1a-R, III.1c-NR, III.2a-R und III.2c-NR entsprechen dem Prozess der *excited state absorption*, der sich durch eine Zeitentwicklung im einfach angeregten Zustand in beiden Zustandsvektoren während der Populationszeit T und einem darauf folgendem Absorptionsprozess auszeichnet. Folgt hingegen ein Emissionsprozess I.b-R, I.c-NR, II.b-R und II.c-NR, spricht man von *excited state emission*. Die Terme I.a-R, II.a-R, IV.3-NR und IV.4-NR werden dem Prozess des *ground state bleach* zugeordnet. Charakteristisch dafür ist die Zeitentwicklung während T im Grundzustand. In Ref. 30 werden die Terme I.a-R, II.b-R und III.1a-R detaillierter aufgeschlüsselt, indem die Zustände E_1^D und E_2^D nicht zusammengefasst werden. Die drei hier vorgestellten Terme spalten dann in acht doppelseitige Feynman-Diagramme auf.



Fortsetzung auf der nächsten Seite.

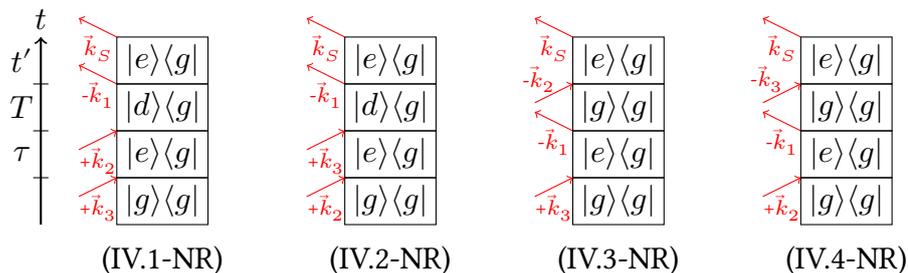


Abbildung 2.6: Sechzehn Feynman-Diagramme veranschaulichen die Beiträge zur Polarisation dritter Ordnung in die Signalrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ für das Dimer-Modellsystem. Dabei bezeichnet $|g\rangle$ den Grundzustand des Dimers, $|e\rangle$ die beiden einfach angeregten Zustände des Dimers mit den Eigenenergien E_1^D und E_2^D und $|d\rangle$ denn zweifach elektronisch angeregten Dimerzustand. Die römische Ziffer (I - IV) korrelieren mit den störungstheoretischen Termen aus Gleichung (2.48). Die Bezeichnungen R und NR stehen für *rephasing* und *non-rephasing*.

2.6.2 Feynman Diagramme für feste Pulsfolge

Bei der alternativen Möglichkeit, die zugrundeliegenden Prozesse eines *four-wave-mixing*-Prozesses in Feynman Diagrammen auszudrücken, geht man statt von einer festen Signalrichtung von einer zeitlich fest geordneten Pulsreihenfolge aus [11]. Dies soll am Beispiel $t_{\pm\vec{k}_1} < t_{\pm\vec{k}_2} < t_{\pm\vec{k}_3}$ gezeigt werden. Die entsprechenden Feynman Diagramme sind in Abb. 2.7 zusammengestellt. Dabei treten die drei verschiedenen Detektionsrichtungen $\vec{k}_{S_1} = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$, $\vec{k}_{S_2} = +\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ und $\vec{k}_{S_3} = +\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3$, in die ein Signal emittiert wird, auf. Die Signale bzw. Linearkombinationen dieser Signale besitzen ihre Analoga in *NMR*-Experimenten [71]. \vec{k}_{S_1} entspricht der festen Signalrichtung \vec{k}_S , die Abb. 2.6 zugrunde liegt. Die Terme I.a-R, II.b-R und III.1a-R entsprechen genau den rephasierenden Termen aus Abb. 2.7. Das nicht-rephasierende Signal $\vec{k}_{S_2} = +\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ kann durch eine negative Verzögerungszeit $-\tau$, also Vertauschen von \vec{k}_2 und \vec{k}_1 , auch in die Richtung \vec{k}_S detektiert werden. Die entsprechenden Terme sind dann II.c-NR, III.1c-NR und IV.4-NR.

Wie in Abschnitt 2.4 vorgestellt, nutzt man oft beide Signale, um die Spektren in der *purely-absorptive*-Darstellung zu erhalten. Auch experimentell stehen zwei Optionen zur Verfügung. Einhergehend zu der Analyse mittels Feynman-Diagrammen kann zum einen mit einer festen Pulsconfiguration und zwei passend platzierten Detektoren das rephasierende und nicht-rephasierende Signal gleichzeitig aufgezeichnet werden. Dies ist in Abb. 2.8 schematisch skizziert. Zum anderen kann über die zeitliche

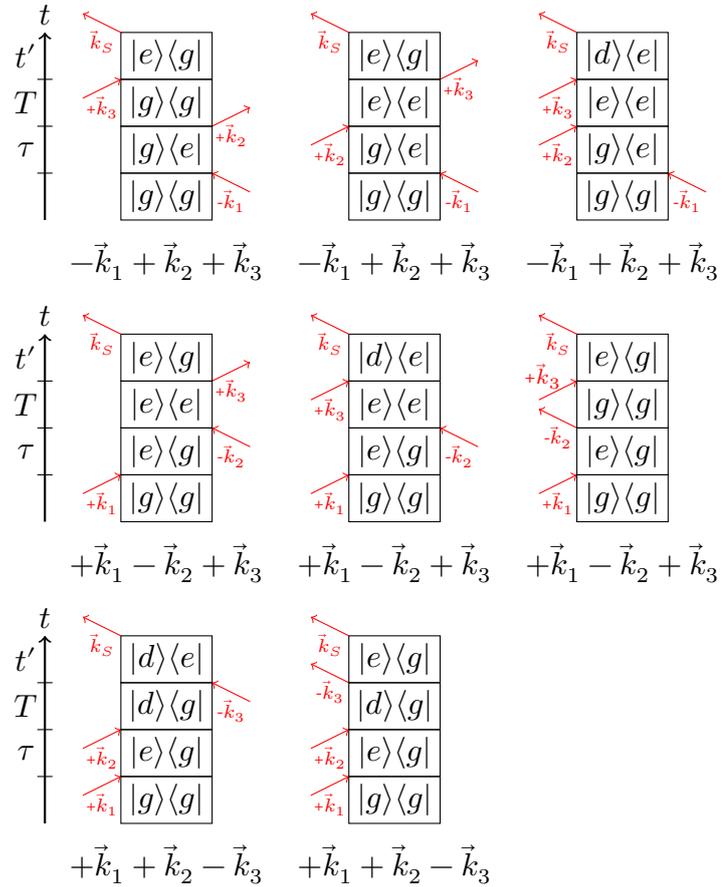


Abbildung 2.7: Acht Feynman-Diagramme, die aus der festen Pulsreihenfolge $t_{\pm\vec{k}_1} < t_{\pm\vec{k}_2} < t_{\pm\vec{k}_3}$ resultieren. Es ergeben sich die drei Detektionsrichtungen $\vec{k}_{S_1} = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$, $\vec{k}_{S_2} = +\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ und $\vec{k}_{S_3} = +\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3$, in denen ein Signal aufgezeichnet werden kann.

Abfolge der Pulse, die sich über *delay-stages* einstellen lässt, mit nur einem Detektor das rephasierende und das nicht-rephasierende Signal aufgezeichnet werden.

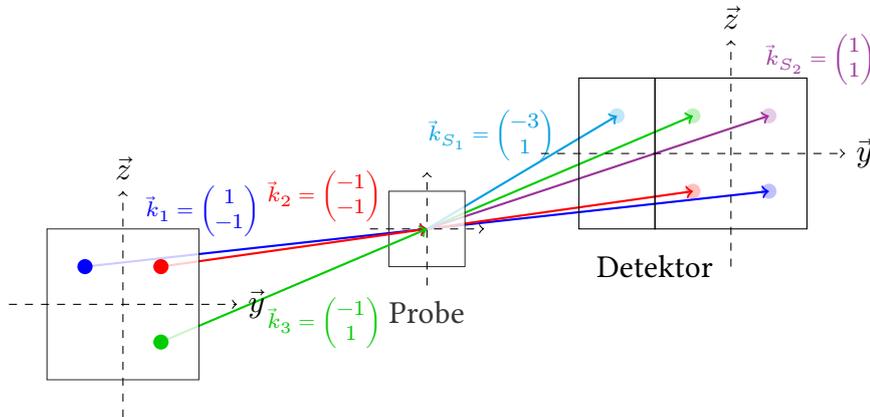


Abbildung 2.8: Schematische nicht-kollineare *phase-matching* Box-Car Geometrie für *four-wave-mixing*-Experimente. Da die x -Komponente der Ausbreitungsrichtung aller Wellenvektoren gleich ist (optische Achse), werden nur die Komponenten in die verbleibenden Raumrichtungen berücksichtigt. Diese sind in dem Beispiel so gewählt, dass die Pulse (rot, blau und grün) in die Probe fokussiert sind. Das rephasierende Signal (violett) wird in die Richtung $\vec{k}_{S_1} = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$, das nicht-rephasierende Signal (hellblau) in die Richtung $\vec{k}_{S_2} = +\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ detektiert [11].

An dieser Stelle bietet es sich an, kurz zusammenzufassen, welche Schritte bis jetzt vollzogen wurden, um die zweidimensionale Spektroskopie an Dimeren theoretisch zu beschreiben. Nach der Herleitung eines passendes Modell-Systems wurde zunächst die Polarisation als elementare Observable spektroskopischer Untersuchungen identifiziert und diese störungstheoretisch in dritter Ordnung entwickelt, um nichtlineare Prozesse, die durch drei System-Licht-Wechselwirkungen induziert werden, beschreiben zu können. Die Wahl der Detektionsrichtung war ein weiterer Schritt, da auch für *four-wave-mixing*-Signale – abhängig vom experimentellen Aufbau – eine Vielzahl an Variationen existiert. Anschließend wurde anhand von Feynman-Diagrammen illustriert, welche einzelnen Quantenpfade zur Polarisation dritter Ordnung beitragen und wie diese klassifiziert werden können. Darauf aufbauend soll im Folgenden die Polarisation dritter Ordnung analytisch untersucht werden.

2.7 Analytische Berechnung der Polarisation dritter Ordnung

Um die Polarisation dritter Ordnung analytisch zu berechnen, beschreibt man die elektromagnetischen Felder im impulsiven Limit [72]:

$$\vec{E}_n(t)_{\text{impulsiv}} = \frac{1}{2} \mathcal{A}_n \vec{\epsilon}_n \delta(t - T_n) e^{\pm i \omega_n (t - T_n)} = \frac{1}{2} \mathcal{A}_n \vec{\epsilon}_n \delta(t - T_n). \quad (2.50)$$

Dadurch fallen die Wechselwirkungszeitpunkte der Felder mit ihren Pulsmitten T_n zusammen und die Integralausdrücke aus Gleichung (2.49) können ausgewertet werden⁹. Im Folgenden wird die Polarisationsebene $\vec{\epsilon}_D$, in der detektiert wird, so gewählt, dass $\vec{\epsilon} = \vec{\epsilon}_D$ gilt. Ein Basiswechsel in die Basis der Eigenfunktionen des Hamiltonoperators mit Hilfe der Matrix \mathbf{P} (vgl. Gleichung (2.15)) führt zu diagonalen Zeitentwicklungsoperatoren der kohärenten Propagation

$$\hat{U}'(t) = \sum_n |\psi_n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle \psi_n|. \quad (2.51)$$

Die Polarisation dritter Ordnung

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{-k_1, +k_2, +k_3}^{(3)} &= \text{I.a-R} + \text{I.b-R} + \text{I.c-NR} \\ &+ \text{II.a-R} + \text{II.b-R} + \text{II.c-NR} \\ &+ \text{III.1a-R} + \text{III.1b-NR} + \text{III.1c-NR} \\ &+ \text{III.2a-R} + \text{III.2b-NR} + \text{III.2c-NR} \\ &+ \text{IV.1-NR} + \text{IV.2-NR} + \text{IV.3-NR} + \text{IV.4-NR} \end{aligned} \quad (2.52)$$

kann dann analytisch berechnet werden. Die Terme sind im Anhang A.5 zusammengestellt und ergeben analytisch ausgewertet:

$$\begin{aligned} \text{I.a-R/II.a-R} &= -\frac{i \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_3}{8 \hbar^3 (1 + \eta^2)^2} \left[a^2 e^{-\frac{i}{\hbar} t' (E_1^D - E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar} \tau (E_g^D - E_1^D)} + \right. \\ &ab e^{-\frac{i}{\hbar} t' (E_1^D - E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar} \tau (E_g^D - E_2^D)} + \\ &ba e^{-\frac{i}{\hbar} t' (E_2^D - E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar} \tau (E_g^D - E_1^D)} + \\ &\left. b^2 e^{-\frac{i}{\hbar} t' (E_2^D - E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar} \tau (E_g^D - E_2^D)} \right], \end{aligned}$$

⁹ Es gilt: $\int_0^{\infty} dt f(t) \delta(t - T_n) = f(T_n)$, da $t \geq 0$.

$$\text{I.b-R/II.b-R} = -\frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3(1+\eta^2)^2} \left[a^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_g^D-E_1^D)} + \right. \\ ab e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_g^D-E_2^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_1^D-E_2^D)} + \\ ba e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_g^D-E_1^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_2^D-E_1^D)} + \\ \left. b^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_g^D-E_2^D)} \right],$$

$$\text{I.c-NR/II.c-NR} = -\frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3(1+\eta^2)^2} \left[a^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} + \right. \\ ab e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_2^D-E_1^D)} + \\ ba e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_1^D-E_2^D)} + \\ \left. b^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} \right],$$

$$\text{III.1a-R/III.2a-R} = +\frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3(1+\eta^2)^2} \left[c^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_1^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_g^D-E_1^D)} + \right. \\ cd e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_2^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_g^D-E_2^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_1^D-E_2^D)} + \\ dc e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_1^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_g^D-E_1^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_2^D-E_1^D)} + \\ \left. d^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_2^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_g^D-E_2^D)} \right],$$

$$\text{III.1b-NR/III.2b-NR} = +\frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3(1+\eta^2)^2} \left[c^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_1^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} + \right. \\ cd e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_1^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} + \\ dc e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_2^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} + \\ \left. d^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_2^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} \right] e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_d^D-E_g^D)},$$

$$\text{III.1c-NR/III.2c-NR} = +\frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3(1+\eta^2)^2} \left[c^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_1^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} + \right. \\ cd e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_1^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_2^D-E_1^D)} + \\ dc e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_2^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_1^D-E_2^D)} + \\ \left. d^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_d^D-E_2^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} \right],$$

$$\text{IV.1-NR/IV.2-NR} = -\frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3(1+\eta^2)^2} \left[c^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} + \right. \\ cd e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} + \\ dc e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} + \\ \left. d^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} \right] e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_d^D-E_g^D)},$$

$$\text{IV.3-NR/IV.4-NR} = -\frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3(1+\eta^2)^2} \left[a^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} + \right. \\ ab e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_1^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} + \\ ba e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_1^D-E_g^D)} + \\ \left. b^2 e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_2^D-E_g^D)} e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_2^D-E_g^D)} \right].$$

Dabei treten verschieden Kombinationen der reellen Faktoren

$$\begin{aligned} a &= (\vec{\mu}_2\vec{\epsilon} - \vec{\mu}_1\vec{\epsilon}\eta)^2, \\ b &= (\vec{\mu}_1\vec{\epsilon} + \vec{\mu}_2\vec{\epsilon}\eta)^2, \\ c &= -(\vec{\mu}_1\vec{\epsilon})^2\eta - (\vec{\mu}_2\vec{\epsilon})^2\eta + \vec{\mu}_1\vec{\epsilon}\vec{\mu}_2\vec{\epsilon}(1+\eta^2), \\ d &= (\vec{\mu}_1\vec{\epsilon})^2\eta + (\vec{\mu}_2\vec{\epsilon})^2\eta + \vec{\mu}_1\vec{\epsilon}\vec{\mu}_2\vec{\epsilon}(1+\eta^2) \end{aligned} \quad (2.53)$$

auf. Alle Terme zeichnen sich durch ihre individuelle Kombination der Phasen während der Zeitintervalle τ , T , t' aus. Die Zeitentwicklungen bezüglich τ und t' spiegeln sich in den 2D-Spektren in den Peakpositionen wider. Die Phasen, die während der Populationszeit T aufgesammelt werden, können sich, abhängig von der Dipolgeometrie und der Pulsfolge, auf die Intensitäten der einzelnen Peaks auswirken. Die Faktoren aus Gleichung (2.53) werden primär durch $\vec{\mu}_n\vec{\epsilon}$ in zweiter Potenz bestimmt. Sind die Polarisationsvektoren der Laserpulse bekannt, kann für eine feste Anordnung des Systems bezüglich der einfallenden Felder die Polarisation dritter Ordnung berechnet werden. In einer Probe sind die Moleküle zufällig orientiert. Dies erfordert eine Mittelung der Signale.

2.8 Zwei Methoden zur Orientierungsmittelung

Anders als im Fall linearer Spektren äußert sich die Winkelmittelung bei nichtlinearen Prozessen nicht nur über einen konstanten Faktor [58]. Zur expliziten Mittelung der

Polarisation stehen zwei Methoden zur Verfügung: Zum einen die direkte numerische Mittelung (*sampling*-Methode) und zum anderen eine Mittelung auf Basis analytisch gemittelter Geometriefaktoren. Während die *sampling*-Methode universell einsetzbar ist und numerisch auf einfache Art und Weise umgesetzt werden kann, bedarf die analytische Mittelung einer intensiven systemspezifischen Analyse um im Anschluss daran ihre Vorteile in der numerischen Berechnung der Polarisation auszuspielen zu können.

2.8.1 Die *sampling*-Methode

Bei der direkten numerischen Mittelung der Polarisation

$$\overline{\vec{P}}^{(3)} = \frac{1}{N_i} \sum_i \vec{\epsilon}_{\text{bf}_i} \vec{P}_i^{(3)} \quad (2.54)$$

mittelt man über eine bestimmte Anzahl N_i fester Orientierungen des Systems bezüglich des Polarisationsvektors des einfallenden Lichts:

$$\vec{\epsilon}_{\text{bf}} = \begin{pmatrix} \sin \theta_\epsilon & \cos \varphi_\epsilon \\ \sin \theta_\epsilon & \sin \varphi_\epsilon \\ \cos \theta_\epsilon & \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Bei der Berechnung jedes Teilsignals $\vec{P}_i^{(3)}$ treten Geometriefaktoren auf, die sämtliche Information über die Orientierung des Systems enthalten. Wählt man die Dipolgeometrie wie in Gleichung (2.22), nehmen die Geometriefaktoren die Form

$$G_\epsilon = (\vec{\epsilon}_{\text{bf}} \vec{\mu}_1)^{4-j} (\vec{\epsilon}_{\text{bf}} \vec{\mu}_2)^j \stackrel{(2.22)}{=} \sin^4(\theta_\epsilon) \mu_1^{4-j} \cos^{4-j}(\varphi_\epsilon) \mu_2^j \cos^j(\tilde{\beta} - \varphi_\epsilon)$$

mit $j \in \{0, \dots, 4\}$ (2.56)

an. Die Mittelung über diese Faktoren entspricht der Integration über die Winkel θ_ϵ und φ_ϵ . Berücksichtigt man dabei, dass der Integrand für jeden Differenzwinkel $\tilde{\beta}$ π -periodisch ist, so erhält man:

$$\overline{G}_\epsilon = \int_0^\pi d\theta_\epsilon \sin(\theta_\epsilon) \int_0^{2\pi} d\varphi_\epsilon G_\epsilon = 2 \frac{1}{15} \mu_1^{4-j} \mu_2^j \int_0^\pi d\varphi_\epsilon \cos^{4-j}(\varphi_\epsilon) \cos^j(\tilde{\beta} - \varphi_\epsilon). \quad (2.57)$$

Zuverlässige Ergebnisse für das gemittelte Signal ergeben sich, wenn der Integralausdruck numerisch gut approximiert wird:

$$\int_0^\pi d\varphi_\epsilon \cos^{4-j}(\varphi_\epsilon) \cos^j(\tilde{\beta} - \varphi_\epsilon) \approx \sum_i \cos^{4-j}(\varphi_{\epsilon_i}) \cos^j(\tilde{\beta} - \varphi_{\epsilon_i}) \quad \text{mit } i \in \{0, \dots, \pi\} \quad (2.58)$$

Dies erreicht man durch eine ausreichende Anzahl N_i an Wiederholungen der Berechnung für verschiedene φ_ϵ . Aufgrund der π -Periodizität genügt es die Polarisation für verschiedene φ_ϵ im Intervall $[0, \dots, \pi]$ zu berechnen.

2.8.2 Mittelung auf analytischer Basis

Alternativ zur eben vorgestellten *sampling*-Methode ist es möglich, eine beliebige Polarisations Ebene der einfallenden Felder zu wählen und diese ins Koordinatensystem des Dimers zu transformieren. Dies geschieht unter Verwendung von Transformationsmatrizen (Drehmatrizen). Durch Integration über die dabei auftretenden Euler-Winkel werden alle möglichen Orientierungen des Moleküls bezüglich des einfallenden Feldes berücksichtigt. Führt man dies für die Koeffizienten aus Gleichung (2.53) durch erhält man die gemittelte Geometriefaktoren \tilde{G} (siehe Anhang A.4):

$$\begin{aligned} \tilde{a}^2 &= \frac{1}{5} \left(\mu_2^2 + \mu_1^2 \eta^2 - 2\mu_1 \mu_2 \eta \cos(\tilde{\beta}) \right)^2, \\ \tilde{a}\tilde{b} = \tilde{b}\tilde{a} &= \frac{1}{15} \left(3\eta^2(\mu_1^4 + \mu_2^4) + (1 - 4\eta^2 + \eta^4)\mu_1^2 \mu_2^2 (2 + \cos(2\tilde{\beta})) \right. \\ &\quad \left. + 6\mu_1 \mu_2 (\mu_1^2 - \mu_2^2)(\eta^3 - \eta) \cos(\tilde{\beta}) \right), \\ \tilde{b}^2 &= \frac{1}{5} \left(\mu_1^2 + \mu_2^2 \eta^2 + 2\mu_1 \mu_2 \eta \cos(\tilde{\beta}) \right)^2, \\ \tilde{c}^2 &= \frac{1}{15} \left(3\eta^2(\mu_1^4 + \mu_2^4) + (1 + 4\eta^2 + \eta^4)\mu_1^2 \mu_2^2 (2 + \cos(2\tilde{\beta})) \right. \\ &\quad \left. - 6\mu_1 \mu_2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)(\eta^3 + \eta) \cos(\tilde{\beta}) \right), \\ \tilde{c}\tilde{d} = \tilde{d}\tilde{c} &= \frac{1}{15} \left(-3\eta^2(\mu_1^4 + \mu_2^4) + (1 + \eta^4)\mu_1^2 \mu_2^2 (2 + \cos(2\tilde{\beta})) \right), \\ \tilde{d}^2 &= \frac{1}{15} \left(3\eta^2(\mu_1^4 + \mu_2^4) + (1 + 4\eta^2 + \eta^4)\mu_1^2 \mu_2^2 (2 + \cos(2\tilde{\beta})) \right. \\ &\quad \left. + 6\mu_1 \mu_2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)(\eta^3 + \eta) \cos(\tilde{\beta}) \right). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Im Fall des Homo-Dimers ($\eta = 1$ und $\mu_1 = \mu_2 = \mu$) vereinfachen sich die Koeffizienten zu:

$$\begin{aligned}\tilde{a}^2 &= \tilde{c}^2 = \frac{4}{5}\mu^4 \left(1 - \cos(\tilde{\beta})\right)^2, \\ \tilde{a}\tilde{b} &= \tilde{b}\tilde{a} = -\tilde{d}\tilde{c} = -\tilde{c}\tilde{d} = \frac{4}{15}\mu^4 \left(1 - \cos^2(\tilde{\beta})\right), \\ \tilde{b}^2 &= \tilde{d}^2 = \frac{4}{5}\mu^4 \left(1 + \cos(\tilde{\beta})\right)^2.\end{aligned}\quad (2.60)$$

Die Kenntnis der orientierungsgemittelten Geometriefaktoren erlaubt es, unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.52), Peakintensitäten in den zweidimensionalen Spektren vorherzusagen.

Betrachtet man beispielsweise den Term I.a-R aus Abb. 2.6, sind im 2D-Spektrum für diesen Quantenpfad auf der E_τ -Achse die Energieunterschiede $E_g^D - E_1^D$ und $E_g^D - E_2^D$ zu erwarten. Analog erhält man auf der $E_{t'}$ -Achse die gleichen Energieunterschiede mit entgegengesetztem Vorzeichen. Kombiniert man alle Möglichkeiten, so resultieren maximal vier Peaks im Spektrum: die beiden Diagonalpeaks an den Positionen $(E_1^D - E_g^D, E_1^D - E_g^D)$ und $(E_2^D - E_g^D, E_2^D - E_g^D)$, sowie zwei Nebendiagonalpeaks an den Positionen $(E_1^D - E_g^D, E_2^D - E_g^D)$ und $(E_2^D - E_g^D, E_1^D - E_g^D)$. Welche Intensität diese Peaks im Spektrum aufweisen, hängt von verschiedenen Faktoren ab (vergleiche Gleichungen (2.59) und (2.60)). Während im Homo-Dimer nur der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten $\tilde{\beta}$ entscheidend ist, haben die energetischen Verhältnisse im Hetero-Dimer einen Einfluss auf die Intensitäten.

In Abb. 2.9 ist – aufgeschlüsselt nach Feynman-Pfaden – gezeigt, welche Koeffizienten zu einer bestimmten Peakposition beitragen. Durch Addition der Einzelbeiträge kann die relative Intensität jedes Peaks für alle möglichen Pulsanordnungen berechnet werden. Im nächsten Kapitel dieser Arbeit sollen nun die bisher gewonnenen Informationen anhand von Beispielspektren erläutert werden.

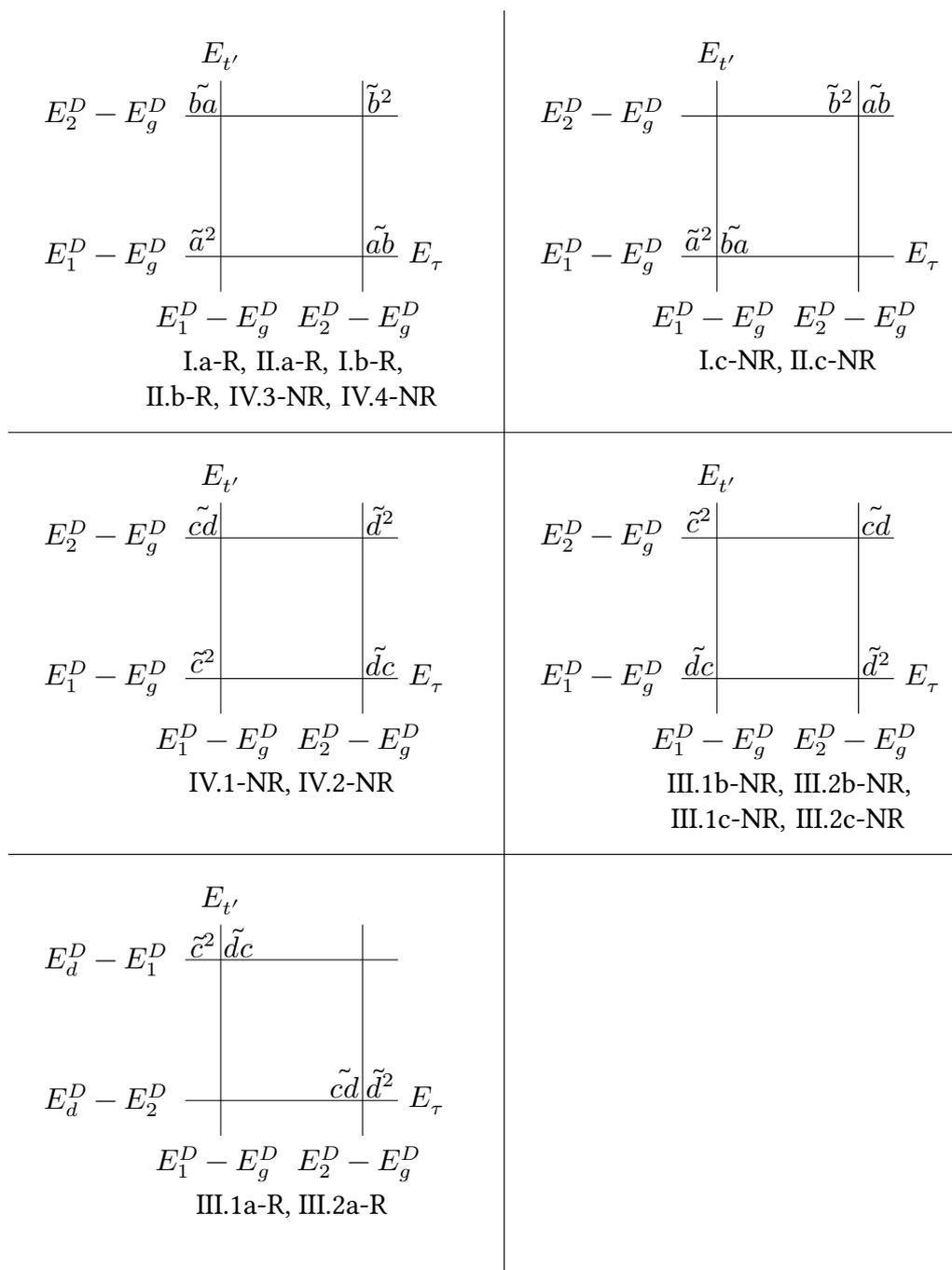


Abbildung 2.9: Beitrag der Koeffizienten aus der Winkelmittelung zu den jeweiligen Peaks aus den Feynman-Pfaden. Alle Energiedifferenzen sind positiv, was durch die Wahl der Richtung bei der Fouriertransformation der Polarisation zur Spektralfunktion erreicht wurde.

3 Eigenschaften von 2D-Dimer-Spektren am Beispiel des Photonen-Echo-Signals

Nach der vorausgehenden mathematischen Analyse der Polarisation dritter Ordnung für die Photonen-Echo-Signalrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ konzentriert sich dieses Kapitel darauf, welche allgemeinen Charakteristiken orientierungsgemittelte elektronische Dimerspektren verschiedener Dipolmomentgeometrien aufweisen. Als detailliertes Beispiel wird der rephasierende Anteil des Signals, das in diese Detektionsrichtung bei der festen zeitliche Pulsfolge $t_{-\vec{k}_1} \leq t_{+\vec{k}_2} \leq t_{+\vec{k}_3}$ auftritt, analysiert. Dabei richtet sich das Augenmerk darauf, wo Peaks im Spektrum auftreten, welche Abhängigkeiten der Intensitäten vorliegen und welche Informationen aus den Spektren gewonnen werden können. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Analyse der Unterschiede zwischen Homo- und Hetero-Dimeren. Diese werden in der rein elektronischen Betrachtungsweise durch die verschiedenen Anregungsenergien und Übergangsdipolmomente der Monomere hervorgerufen.

Den im Folgenden präsentierten Ergebnissen liegt das in Tabelle 3.1 vorgestellte Einheitensystem zu Grunde.

Tabelle 3.1: Zugrundeliegendes Einheitensystem

| Größe | Einheit | Wert |
|--------------------------------|------------------|------|
| \hbar | dimensionslos | 1 |
| Energie, Frequenz | eV | |
| Zeit | eV ⁻¹ | |
| Dipolmoment | dimensionslos | |
| Feldstärke | eV | |
| Wechselwirkungsenergie μE | eV | |

3.1 Identifikation der Beiträge zur Polarisation

Die Beiträge zur gesuchten Polarisation können mit Hilfe der Feynman-Diagramme aus Abb. 2.6 schnell ausfindig gemacht werden. Es tragen nur diejenigen Pfade bei, die der Pulsabfolge $t_{-\vec{k}_1} < t_{+\vec{k}_2} < t_{+\vec{k}_3}$ oder, im Falle von simultan wechselwirkenden

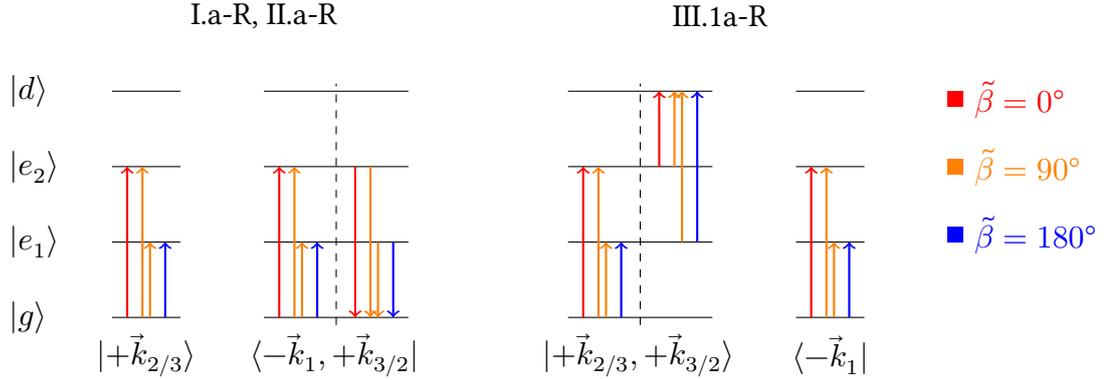


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der möglichen lichtinduzierten elektronischen Übergänge für parallele (rot), antiparallele (blau) und orthogonale (orange) Dipolmomentgeometrie (bei $J > 0$ eV), die den Termen I.a-R, II.a-R und III.1a-R zugrunde liegen. Finden in einem Zustandsvektor mehrere Wechselwirkungen statt, sind diese durch eine gestrichelte vertikale Linie voneinander separiert. Die Kombination gleichfarbiger Energiedifferenzen, zu einem Term gehörend, lassen auf die Lage des dazugehörigen Peaks im Spektrum schließen.

Pulsen 2 und 3, zur Pulsabfolge $t_{-\vec{k}_1} < t_{+\vec{k}_2} = t_{+\vec{k}_3}$ zuzuordnen sind. Zu dieser Gruppe gehören die Pfade I.a-R, I.b-R, II.a-R, II.b-R sowie III.1a-R und III.2a-R. Betrachtet man zuerst den Fall $T \neq 0$, reduzieren sich die beitragenden Terme auf I.a-R, II.b-R und III.1a-R. Der Fall $T = 0$ hingegen bedarf einer detaillierteren Analyse. Wechselwirken die Pulse $+\vec{k}_2$ und $+\vec{k}_3$ gleichzeitig, sind die Feynman-Diagramme I.a-R und I.b-R sowie II.a-R und II.b-R identisch. Aus diesen Paaren darf jeweils nur ein Term in der Berechnung berücksichtigt werden, da der exakt gleiche Quantenpfad beschrieben wird und dieser durch den korrespondierenden störungstheoretischen Term (I bzw. II) automatisch berücksichtigt wird. Etwas anders gestaltet sich die Situation bei den Termen III.1a-R und III.2a-R. Diese müssen beide separat in den Berechnungen der 2D-Spektren berücksichtigt werden, da hier der simultane Wechselwirkungsprozess im gleichen Zustandsvektor stattfindet und der „pseudo-Zeitordnung“, die aus der Störungstheorie kommt (siehe auch Abschnitt 2.5), Rechnung getragen werden muss.

Die Beiträge zur Polarisation bestimmen durch die in ihnen beschriebenen Absorptions- und Emissionsprozesse (illustriert in Abb. 3.1) die möglichen Positionen im Spektrum, an denen ein Peak auftreten kann. In jeder Zeitspanne wird jedem Zu-

standsvektor eine individuelle Phase aufgeprägt, die von charakteristischen Energiedifferenzen im System abhängig ist (siehe auch Gleichung (2.52)). Die Energiedifferenzen, die während der Verzögerungszeit τ und der Detektionszeit t' in Form von Phasenfaktoren auftreten, bestimmen nach den Fouriertransformationen die Lage der Peaks im Spektrum. Die Lage der Peaks und die relativen Intensitäten sind in Abb. 3.2 für die Fällen $T = 0$ und $T \neq 0$ veranschaulicht. Ob ein Peak im Spektrum zu beobachten ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab: Sowohl die vorliegende Dipolmomentgeometrie als auch die Abhängigkeit von der Populationszeit T beeinflussen, ob und wie stark ein Peak im Spektrum auftritt. Im nächsten Abschnitt soll der geometrische Aspekt näher untersucht werden. Im Anschluss daran wird der Einfluss der Populationszeit auf die Spektren näher betrachtet.

3.2 Bestimmung der Dipolgeometrie über die relativen Peakintensitäten

Die Diagonalpeaks $(E_x^D - E_g^D)_\tau, (E_x^D - E_g^D)_{t'}$ mit $x \in \{1, 2\}$ und den entsprechenden Intensitäten $I_{xg, xg}$, die aus den Spektren abgelesen werden können, ermöglichen es, den Differenzwinkel zwischen den Übergangsdipolmomenten über das Verhältnis der Intensitäten $\frac{I_{1g, 1g}}{I_{2g, 2g}}$ zu ermitteln. Die Intensitäten im Spektrum können direkt mit den Koeffizienten, die zu den Diagonalpeaks beitragen, korreliert werden. Die analytischen Ausdrücke für die Koeffizienten werden für das Homo-Dimer aus Gleichung (2.60) und für das Hetero-Dimer aus Gleichung (2.59) entnommen. Setzt man diese ins Verhältnis, ergibt sich der Differenzwinkel für ein Homo-Dimer zu

$$\tilde{\beta} = \arccos \left(\frac{1 - \sqrt{\frac{I_{1g, 1g}}{I_{2g, 2g}}}}{1 + \sqrt{\frac{I_{1g, 1g}}{I_{2g, 2g}}}} \right). \quad (3.1)$$

Für den Fall $I_{2g, 2g} \rightarrow 0$ zeigt die Grenzwertbetrachtung

$$\tilde{\beta} = \arccos \left[\lim_{I_{2g, 2g} \rightarrow 0} \left(\frac{1 - \sqrt{\frac{I_{1g, 1g}}{I_{2g, 2g}}}}{1 + \sqrt{\frac{I_{1g, 1g}}{I_{2g, 2g}}}} \right) \right] = \arccos(-1) = 180^\circ, \quad (3.2)$$

dass der Differenzwinkel 180° vorliegt. Im allgemeineren Fall eines Hetero-Dimers ist der Differenzwinkel der Übergangsdipolmomente über den Zusammenhang

$$\tilde{\beta} = \arccos \left[\frac{\mu_2^2 + \mu_1^2 \eta^2 - \sqrt{\frac{I_{1g, 1g}}{I_{2g, 2g}} (\mu_1^2 + \mu_2^2 \eta^2)}}{2\mu_1 \mu_2 \eta \left(\sqrt{\frac{I_{1g, 1g}}{I_{2g, 2g}}} + 1 \right)} \right] \quad (3.3)$$

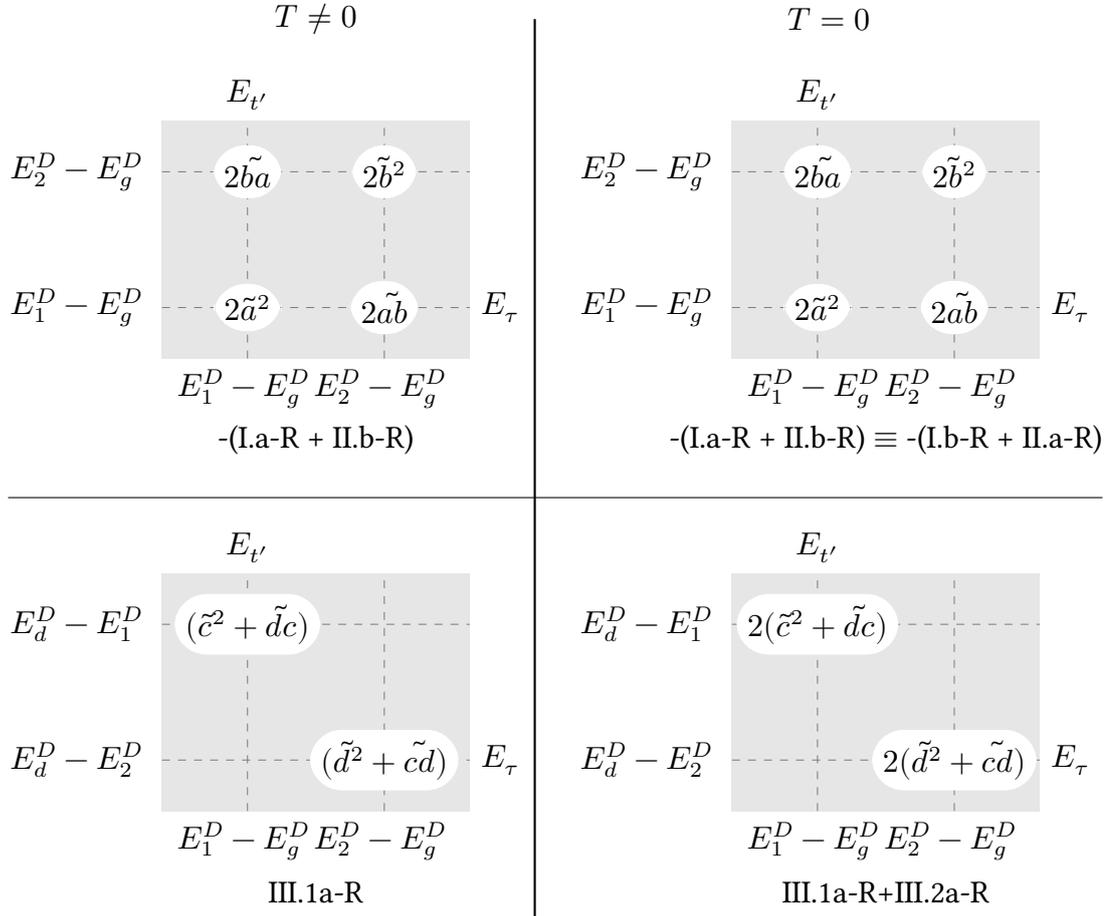


Abbildung 3.2: Schematische Spektren aus den Beiträgen zur Polarisation für eine endliche Populationszeit $T \neq 0$ (links) und für $T = 0$ (rechts). Peaks im 2D-Spektrum treten entlang der E_{τ} -Achse bei den Energien $E_1^D - E_g^D$ und $E_2^D - E_g^D$ und entlang der $E_{t'}$ -Achse bei den Energien $E_1^D - E_g^D$, $E_2^D - E_g^D$ sowie $E_d^D - E_2^D$ und $E_d^D - E_1^D$ auf. Die Peakintensitäten ergeben sich aus den Koeffizienten aus Gleichung (2.59).

mit dem Intensitätsverhältnis der beiden diagonalen Peaks verknüpft. Für den Grenzfall $I_{2g,2g} \rightarrow 0$ ergibt sich:

$$\tilde{\beta} = \arccos \left[-\frac{\mu_1^2 + \mu_2^2 \eta^2}{2\mu_1 \mu_2 \eta} \right]. \quad (3.4)$$

Der Rückschluss auf die Anordnung der Übergangsdipolmomente wird dadurch erleichtert, dass die Intensitäten der Diagonalpeaks nicht von der Populationszeit T abhängen und somit keiner Variation unterliegen. Dies erkennt man auch in der Detaildarstellung von Gleichung (2.52). Im Gegensatz zu den diagonalen Peaks im rephasierenden elektronischen 2D-Spektrum in der Photonen-Echo-Konfiguration zeigen die Nebendiagonal-Peaks eine Abhängigkeit von der Populationszeit [33]. Diese ist zentraler Bestandteil im folgenden Kapitel.

3.3 Abhängigkeit von der Populationszeit T

Die Intensitäten der Nebendiagonal-Peaks zeigen Oszillationen als Funktion der Populationszeit T . Diese sollen anhand des Peaks an der Position $(E_1^D - E_g^D)_\tau$, $(E_2^D - E_g^D)_{t'}$ bzw. $(E_1^D - E_g^D)_\tau$, $(E_d^D - E_1^D)_{t'}$, im Folgenden als $1g, 2g/1g, d1$ bezeichnet, genauer betrachtet werden. Die Beiträge zum Signal (I.a-R, II.b-R und III.1a-R) tragen jeweils auch anteilig zum Nebendiagonal-Peak $1g, 2g/1g, d1$ bei. Diese Teilbeiträge bestimmen die Polarisation, die diesem Peak im Spektrum zugrunde liegt:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{1g,2g/1g,d1}^{(3)} &= \tilde{b}a e^{-it'(E_2^D - E_g^D)} e^{-i\tau(E_g^D - E_1^D)} \\ &- \tilde{b}a e^{-it'(E_2^D - E_g^D)} e^{-i\tau(E_g^D - E_1^D)} e^{-iT(E_2^D - E_1^D)} \\ &+ \tilde{c}^2 e^{-it'(E_d^D - E_1^D)} e^{-i\tau(E_g^D - E_1^D)} \\ &+ \tilde{d}c e^{-it'(E_d^D - E_1^D)} e^{-i\tau(E_g^D - E_1^D)} e^{-iT(E_2^D - E_1^D)}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Daraus resultiert die anteilige Spektralfunktion

$$S_{1g,2g/1g,d1}(\omega_\tau, \omega_{t'}) = e^{-iT(E_2^D - E_1^D)} \underbrace{(L_2 \tilde{d}c - L_1 \tilde{b}a)}_x + \underbrace{(L_2 \tilde{c}^2 - L_1 \tilde{b}a)}_y, \quad (3.6)$$

die sich aus Beiträgen der Linienformen $L_1(\omega_\tau, \omega_{t'})$ und $L_2(\omega_\tau, \omega_{t'})$ (siehe auch Abschnitt 2.4) und einem Faktor, der durch die Koeffizienten und die Phasenfaktoren bestimmt ist, zusammensetzt. Betrachtet man als Maß für die Intensität das Betragsquadrat der Spektralfunktion

$$\begin{aligned} I_{1g,2g/1g,d1} &= |S_{1g,2g/1g,d1}(\omega_\tau, \omega_{t'})|^2 \\ &= x^2 + y^2 + 2xy \cos(T(E_2^D - E_1^D)), \end{aligned} \quad (3.7)$$

erkennt man, dass die Peakintensität in Abhängigkeit von T mit $\cos(T(E_2^D - E_1^D))$ moduliert wird.

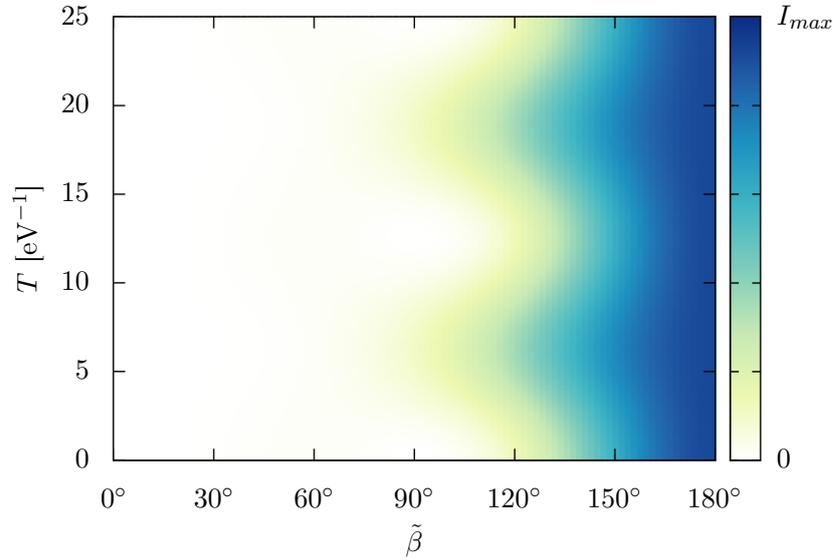


Abbildung 3.3: Gezeigt ist die Abhängigkeit der Peakintensität $I_{1g,2g/1g,d1}$ vom Differenzwinkel der Übergangsdipolmomente $\tilde{\beta}$ und der Populationszeit T im Homo-Dimer. Die Intensität des Peaks bei einer festen Geometrie unterliegt im Bereich von circa $\tilde{\beta} = 60^\circ$ bis $\tilde{\beta} \rightarrow 180^\circ$ einer kosinusförmigen Modulation. Die Oszillationsperiode lässt sich zu \bar{T} bestimmen. Der Schnitt bei $\tilde{\beta} = 90^\circ$ ist in Abb. 3.4 gezeigt.

Abb. 3.3 zeigt für das Homo-Dimer die Abhängigkeit der Peakintensität an der Position $1g,2g/1g,d1$ vom Differenzwinkel $\tilde{\beta}$ und der Populationszeit T .

Betrachtet man den Übergang von der Populationszeit $T = 0$ zu $T \neq 0$, zeigt sich bei der Berechnung der Spektren ein deutlicher Unterschied abhängig davon, ob die elektrischen Felder im impulsiven Limit berücksichtigt werden oder endliche Felder verwendet werden und somit Pulsüberlappeneffekte zum Tragen kommen. Die Populationszeit T wird über die Pulsmitten T_2 und T_3 bestimmt. Werden die Felder im impulsiven Limit behandelt, sind die exakten Wechselwirkungszeitpunkte der elektrischen Felder durch die Pulsmitten gegeben. Sobald aber endliche Felder verwendet werden, stehen dem System viele Möglichkeiten zur Verfügung, zu welchen Zeitpunkten die

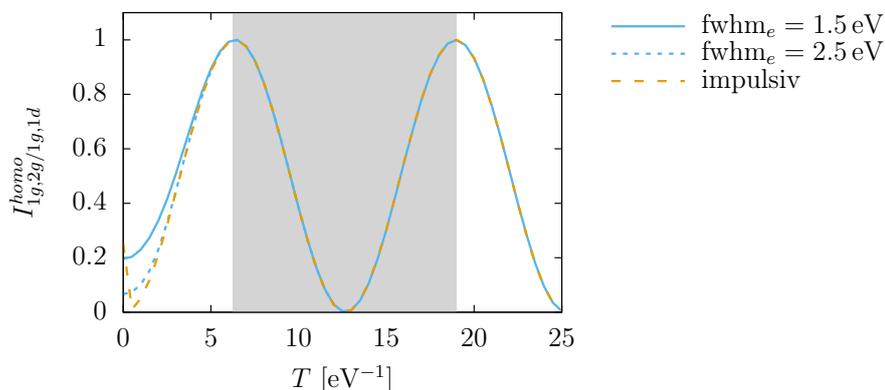


Abbildung 3.4: Normierte Intensität im Bereich um den Nebendiagonal-Peak bei $(0.4 \text{ eV}, 0.9 \text{ eV})$. Den numerischen Berechnungen liegt ein Homodimer mit den Dimerenergien $E_1^D = 0.4 \text{ eV}$ und $E_2^D = 0.9 \text{ eV}$ bei einer Kopplung von 0.25 eV und einem Differenzwinkel $\tilde{\beta} = 90^\circ$, zugrunde. Der Verlauf entspricht dem Schnitt in Abb. 3.3 bei $\tilde{\beta} = 90^\circ$. Vergleicht man das Verhalten im impulsiven Grenzfall (gestrichelte Linien) mit den beiden Fällen endlicher Pulse unter Berücksichtigung der Pulsüberlappereffekte (durchgezogene Linie), wird deutlich, dass Abweichungen nur im Überlappbereich der Pulse auftreten. Die zeitlichen Halbwertsbreiten der Pulse betragen $\text{fwhm}_t = 3.7 \text{ eV}^{-1}$ und 2.22 eV^{-1} .

Wechselwirkungen stattfinden. Das Spektrum entspricht einer gewichteten Überlagerung vieler verschiedener impulsiver Möglichkeiten. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Spezialfall von exakt zeitgleichen Wechselwirkungen bei $T = 0$ auftritt liegt für impulsive Felder bei 100%, macht aber bei endlichen Pulsen nur einen kleinen Anteil am Signal aus. Der Sprung im impulsiven Bild (vgl. Abb. 3.4) kommt dadurch zustande, dass bei einer Populationszeit von $T = 0$ die Beiträge zu den Nebendiagonal-Peaks eine größere Basisintensität (siehe auch Abb. 3.2) haben, da ein vollständiger Pulsüberlapp vorliegt und somit dem System mehrere Wechselwirkungspfade offen stehen (siehe auch Abb. 2.6). Diese Pfade stehen bei $T \neq 0$ nicht mehr zur Verfügung.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten analytischen Betrachtungen bilden die Basis, auf der im Folgenden numerisch berechnete Spektren eingehend analysiert werden sollen. Dabei soll auch auf die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Homo- und Hetero-Dimeren eingegangen werden.

3.4 Ergebnisse für das elektronische Homo-Dimer

Ein Homo-Dimer zeichnet sich durch den Aufbau aus zwei identischen Monomereinheiten aus. Dadurch gilt $\eta = 1$ und $\mu_1 = \mu_2$. Für die Intensitätsanalysen können in diesem Fall die vereinfachten Koeffizienten aus Gleichung (2.60) bei der Berechnung der Polarisation herangezogen werden. In die numerische Berechnung gehen die Parameter aus Tabelle 3.2 ein. Diese liegen, wenn nicht explizit auf Abweichungen hingewiesen ist, allen Spektren in dieser Arbeit zugrunde.

Tabelle 3.2: Parametersatz, der den numerisch berechneten Spektren in dieser Arbeit zugrunde liegt. Bei Abweichungen von diesen Parametern wird an der entsprechenden Stelle explizit darauf hingewiesen.

| Parameter | Homo-Dimer |
|----------------------------|------------|
| E_g | 0 eV |
| E_2^1 | 0.65 eV |
| E_2^2 | 0.65 eV |
| E_d | 1.3 eV |
| J | 0.25 eV |
| μ_1 | 1 |
| μ_2 | 1 |
| ω | 0.65 eV |
| fwhm_E | 1.5 eV |
| fwhm_{res} | 0.03 eV |
| $\mathcal{A}_{1,2,3}$ | 1 eV |

Aus Abb. 3.2 lassen sich die Intensitäten der Peaks für die Fälle $T = 0$

$$\begin{aligned}
 I_{1g,1g} &= -2\tilde{a}^2, \\
 I_{2g,2g} &= -2\tilde{b}^2, \\
 I_{1g,2g/1g,d1}^{T=0} &= 2(\tilde{c}^2 + \tilde{d}\tilde{c} - \tilde{b}\tilde{a}), \\
 I_{2g,1g/2g,d2}^{T=0} &= 2(\tilde{d}^2 + \tilde{c}\tilde{d} - \tilde{a}\tilde{b})
 \end{aligned}$$

und $T \neq 0$

$$\begin{aligned}
 I_{1g,1g} &= -2\tilde{a}^2, \\
 I_{2g,2g} &= -2\tilde{b}^2, \\
 I_{1g,2g/1g,d1} &= (\tilde{c}^2 + \tilde{d}c) - 2\tilde{b}a, \\
 I_{2g,1g/2g,d2} &= (\tilde{d}^2 + \tilde{c}d) - 2\tilde{a}b
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

vorhersagen. In Abb. 3.5 ist gezeigt, wie sich diese Intensitäten in Abhängigkeit von der Dipolgeometrie, die vom Differenzwinkel $\tilde{\beta}$ bestimmt wird, verhalten. Bei dieser Analyse werden die tatsächlich vorliegenden Linienformen und Interferenzeffekte, die durch verschiedene Phasen hervorgerufen werden können, wenn mehrere Peaks übereinander liegen, nicht berücksichtigt. Weiterhin werden in der analytischen Betrachtung die elektrischen Felder impulsiv behandelt.

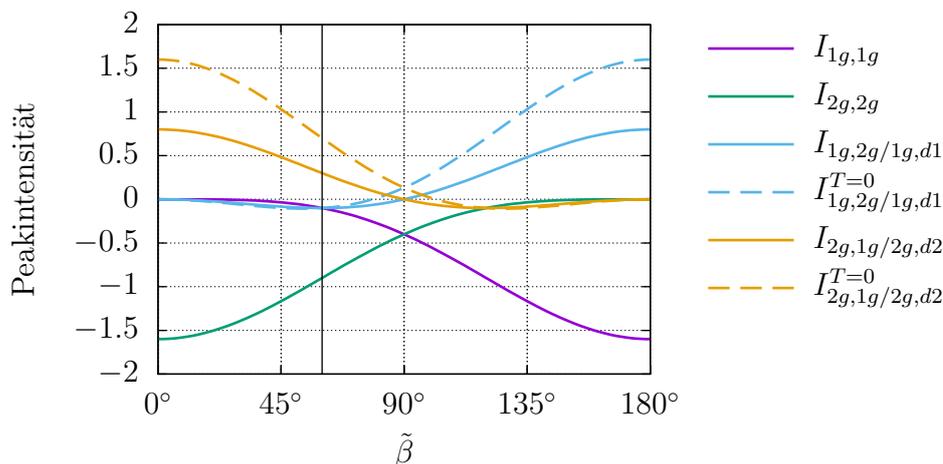


Abbildung 3.5: Gezeigt sind die Peakintensitäten in Abhängigkeit der Dipolgeometrie für das Homo-Dimer, zum einen für $T \neq 0$ (durchgezogene Linien) und zum anderen für $T = 0$ (gestrichelte Linien). Die senkrechte durchgezogene Linie markiert $\tilde{\beta} = 60^\circ$ und dient zum besseren Verständnis des im Folgenden aufgeführten Beispiels (siehe auch Abb. 3.6).

Die Intensitäten der Diagonalpeaks besitzen für alle $\tilde{\beta}$ ein negatives Vorzeichen, während bei den Nebendiagonal-Peaks Vorzeichenwechsel in der Intensität auftreten können. Sowohl die diagonalen als auch die nebendiagonalen Peaks zeigen paarweise

eine Art Achsensymmetrie auf. Ab dem Kreuzungspunkt bei $\tilde{\beta} = 90^\circ$ weisen sie jeweils den gespiegelten Verlauf des Partners auf. In den Grenzfällen von $\tilde{\beta} = 0^\circ$ und $\tilde{\beta} = 180^\circ$ sind nur diejenigen Peaks sichtbar, die im jeweilig anderen Fall nicht zu sehen sind. Die Sonderstellung von $T = 0$ ist gut erkennbar. In diesem Fall existieren für $\tilde{\beta} = 0^\circ$ ein diagonaler und ein Nebendiagonal-Peak mit gleicher Intensität. Für $\tilde{\beta} = 90^\circ$ zeigt das Spektrum vier Peaks. Die Diagonalpeaks besitzen dabei eine deutlich höhere Intensität. Beträgt der Differenzwinkel zwischen den Übergangsdipolmomenten $\tilde{\beta} = 180^\circ$, liegt ein ähnliches Bild wie für $\tilde{\beta} = 0^\circ$ vor. Allerdings sind nun die Peaks bei höheren Energien auf der E_τ -Achse zu erkennen. Für $T \neq 0$ fällt hingegen die Intensität der Nebendiagonal-Peaks für $\tilde{\beta} = 0^\circ$ und $\tilde{\beta} = 180^\circ$ auf die Hälfte der Intensität der Diagonalpeaks ab. Liegt die Geometrie von $\tilde{\beta} = 90^\circ$ vor, verschwinden die Nebendiagonal-Peaks komplett¹.

Nachfolgend sollen die analytischen Vorhersagen anhand des numerisch berechneten Spektrums für $\tilde{\beta} = 60^\circ$ überprüft werden. Aus Abb. 3.5 lässt sich entnehmen, dass alle vier Peaks im Spektrum auftreten sollten. Die Intensitätsverhältnisse lassen sich mit Hilfe von Abb. 3.2 und Gleichung (2.60) bestimmen. Die Peaks $1g, 1g$ (violett) und $1g, 2g/1g, 1d$ (blau) sollten die gleiche Intensität und das gleiche Vorzeichen aufweisen. Etwa 4.5-mal so intensiv und mit entgegengesetztem Vorzeichen sollte der Nebendiagonal-Peak $2g, 1g/2g, d2$ (gelb) zum Vorschein treten. Die größte Intensität, die doppelt so groß wie die des Nebendiagonal-Peaks $2g, 1g/2g, d2$ ist, ist bei dem Peak $2g, 2g$ (grün) zu erwarten. Dieser Peak besitzt ebenso wie die Peaks $1g, 1g$ und $1g, 2g/1g, 1d$ eine negative Intensität. In Abb. 3.6 ist das numerisch berechnete Spektrum für $\tilde{\beta} = 60^\circ$ gezeigt. Dieses stimmt mit den Vorhersagen überein. Die energetische Lage der Peaks sowie die Intensitätsverhältnisse werden korrekt wiedergegeben.

Diese Übereinstimmung wird hier dadurch erreicht, dass die Populationszeit passend gewählt wurde. Für die Populationszeit $T = 25 \text{ eV}^{-1}$ können die Spektren gut mit den Ergebnissen aus der Analyse verglichen werden, da diese Zeit mit der energetischen Aufspaltung der einfach angeregten Zustände einhergeht und somit kein effektiver Einfluss in Abhängigkeit von T auf die Linienform vorhanden ist. Auch für die 2D-Spektren anderer Dipolgeometrien ist die Übereinstimmung der nume-

1 Dies ist allerdings nicht durch eine Kopplung von $J = 0$ bedingt, sondern liegt an der destruktiven Überlagerung verschiedener Peak-Beiträge. Die Geometrie mit einem Relativwinkel zwischen den Dipolmomenten von $\tilde{\beta} = 90^\circ$ wird oft mit einer Exziton-Exziton-Kopplung von $J = 0$ assoziiert [27, 73], obwohl auch in diesem Fall der Orientierungsfaktor nach Förster ungleich null werden kann, solange die Übergangsdipolmomente der Monomere nicht orthogonal zueinander stehen, also kein Winkel zur Kern-Kern-Verbindungsachse ebenfalls den Wert von 90° besitzt (siehe auch Anhang A.2).

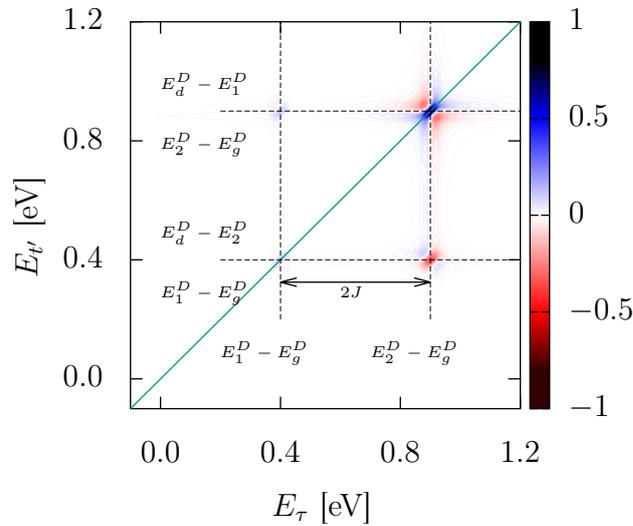


Abbildung 3.6: Homo-Dimer-Spektrum für elektrische Felder im impulsiven Limit, eine Populationszeit von $T = 25 \text{ eV}^{-1}$ und der Dipolgeometrie $\tilde{\beta} = 60^\circ$. Das Spektrum ist auf die maximal auftretende Intensität normiert.

rischen Spektren mit den Vorhersagen gewährleistet (siehe Abb. 3.7). Die relativen Intensitäten werden von der analytischen Betrachtung nicht mehr exakt vorhergesagt, wenn aufgrund der Linienformen sich überlagernder Peaks Interferenzeffekte auftreten. Stellt man dem Spektrum für $T = 0$ und $\tilde{\beta} = 90^\circ$ das Analogon mit endlichen Pulsen gegenüber (siehe in Abb. 4.10 Spektrum oben links), erkennt man alle vier Peaks. Die Nebendiagonal-Peaks besitzen dabei eine leicht andere Linienform, die auf Pulsüberlappeneffekte und damit auf eine effektive Populationszeit von $T \neq 0$ zurückzuführen ist.

Die numerisch berechneten 2D-Spektren für Homo-Dimere verschiedener Dipolgeometrien spiegeln die Beobachtungen aus der analytischen Untersuchung wider. Im nächsten Abschnitt wird die Analyse auf Hetero-Dimere erweitert und den bisherigen Ergebnissen gegenübergestellt.

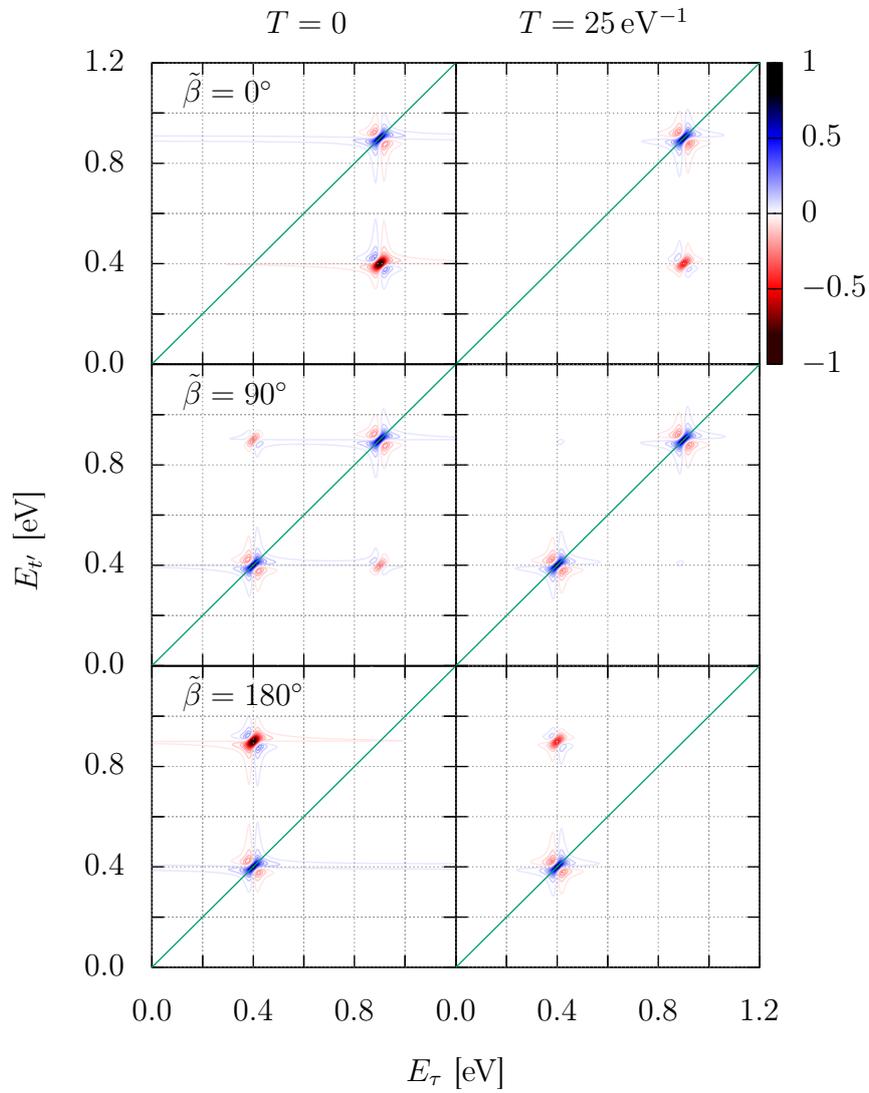


Abbildung 3.7: Numerisch berechnete 2D-Spektren für das Photonen-Echo-Signal für die Populationszeiten $T = 0$ und $T = 25 \text{ eV}^{-1}$. Die Dipolgeometrien sind in den Graphen angegeben. Alle Spektren sind auf die jeweilige maximale Intensität normiert. Die Intensitäten der Peaks spiegeln die Vorhersagen aus Abb. 3.5 wider.

3.5 Ergebnisse für das elektronische Hetero-Dimer

Hetero-Dimere setzen sich aus zwei verschiedenen Monomereinheiten zusammen. In der rein elektronischen Betrachtungsweise zeichnet sich ein Hetero-Dimer bei positiver Kopplung J durch $\eta > 1$ (siehe auch Gleichung (2.16)) und den Übergangsdipolmomenten $\mu_1 \neq \mu_2$ aus. Diese Hetero-Dimer-Charakteristiken sollen im Folgenden näher untersucht werden. Dabei bietet es sich an, den Einfluss der einzelnen Faktoren auf die zweidimensionalen Spektren zuerst separat zu betrachten und im Anschluss Beispiele zu zeigen, bei denen das Zusammenspiel mehrerer Einflüsse das Aussehen der Spektren bestimmt.

Die Lage der Peaks in Hetero-Dimer-Spektren folgt, analog zum Homo-Dimer, dem in Abb. 3.1 vorgestellten Schema. Die relativen Intensitäten der Peaks in Abhängigkeit von η , das für eine feste Kopplung J durch den Energieunterschied der Absorptionsenergien der Monomereinheiten bestimmt wird, sind für ausgewählte Dipolgeometrien in Abb. 3.8 gezeigt. Für alle Dipolgeometrien streben die Peakintensitäten gegen konstante Werte. Besonders auffällig ist die Konfiguration $\tilde{\beta} = 90^\circ$, da hier die Intensitäten nicht von η abhängig sind. In der Literatur finden sich viele Beispiele von molekularen Hetero-Dimeren, die sehr unterschiedliche η -Werte aufweisen: Für ein Squarain-Squarain-Copolymer (Hetero-Polymer) ergibt sich mit den Werten² aus Ref. 74 der Wert $\eta = 2.58$. Das in Ref. 75 vorgestellte Hetero-Dimer weist ein η von 4.42 auf³. Ein Beispiel für schwach gekoppelte Dimere findet sich in Ref. 35. Für die vorgestellten Werte⁴ ergibt sich $\eta = 13.85$.

Neben η hängen die Geometriefaktoren und damit die Peakintensitäten von den Übergangsdipolmomenten μ_1 und μ_2 ab. Dieser Zusammenhang soll im Folgenden näher betrachtet werden. Wählt man $\eta = 1$, lässt sich die Abhängigkeit von den Übergangsdipolmomenten für verschiedene Geometrien veranschaulichen. Für $\tilde{\beta} = 0^\circ$ bzw. auch 180° ist dies in Abb. 3.9 und für $\tilde{\beta} = 90^\circ$ in Abb. 3.10 gezeigt. Die Intensität jedes Peaks verhält sich symmetrisch bezüglich der Diagonalen und spiegelt die Ergebnisse aus Abb. 3.5 bei den entsprechenden Dipolmomentgeometrien für den Fall des Homo-Dimers wider.

Peaks, die bei der gewählten Dipolgeometrie im Homo-Dimer nicht auftreten, besitzen meist erst bei stark unterschiedlichen Übergangsdipolmomenten eine von null verschiedene Intensität. In Abb. 3.11 sind die Spektren für $\tilde{\beta} = 0^\circ$ und 90° für verschiedene Dipolmomente μ_1 und μ_2 zusammengestellt.

2 $E_{11}^M = 685 \text{ nm} = 1.810 \text{ eV}$, $E_{12}^M = 639 \text{ nm} = 1.940 \text{ eV}$, $J = 480 \text{ cm}^{-1} = 0.060 \text{ eV}$.

3 $E_{11}^M = 17\,164 \text{ cm}^{-1} = 2.128 \text{ eV}$, $E_{12}^M = 18\,954 \text{ cm}^{-1} = 2.350 \text{ eV}$,
 $J = 427 \text{ cm}^{-1} = 0.053 \text{ eV}$.

4 $E_{11}^M = 607 \text{ nm} = 2.0423 \text{ eV}$, $E_{12}^M = 578 \text{ nm} = 2.145 \text{ eV}$, $J = 60 \text{ cm}^{-1} = 0.0074 \text{ eV}$.

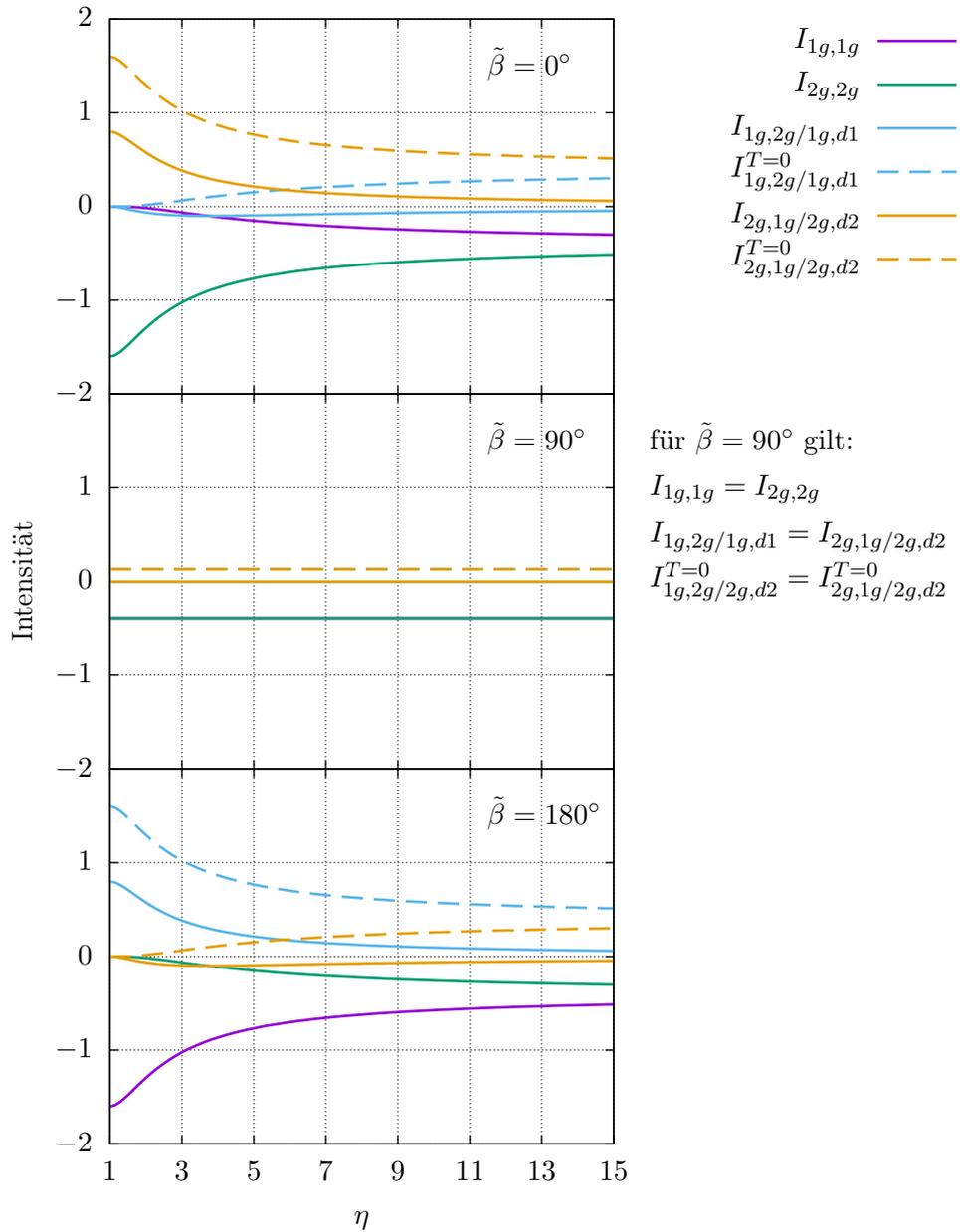


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der Peakintensitäten von η für $\tilde{\beta} = 0^\circ, 90^\circ$ und 180° wenn $\mu_1 = \mu_2 = 1$ gilt (siehe auch Gleichung (2.59) und Abb. 3.2). Der Übergang von $T = 0$ zu $T \neq 0$ ist durch gestrichelte und durchgezogene Linien gleicher Farbe gekennzeichnet. In allen Fällen streben die einzelnen Beiträge gegen einen konstanten Wert. Bei $\tilde{\beta} = 90^\circ$ fällt auf, dass keine Abhängigkeit der Intensitäten von η vorliegt und die Peaks paarweise mit gleicher Intensität auftreten.

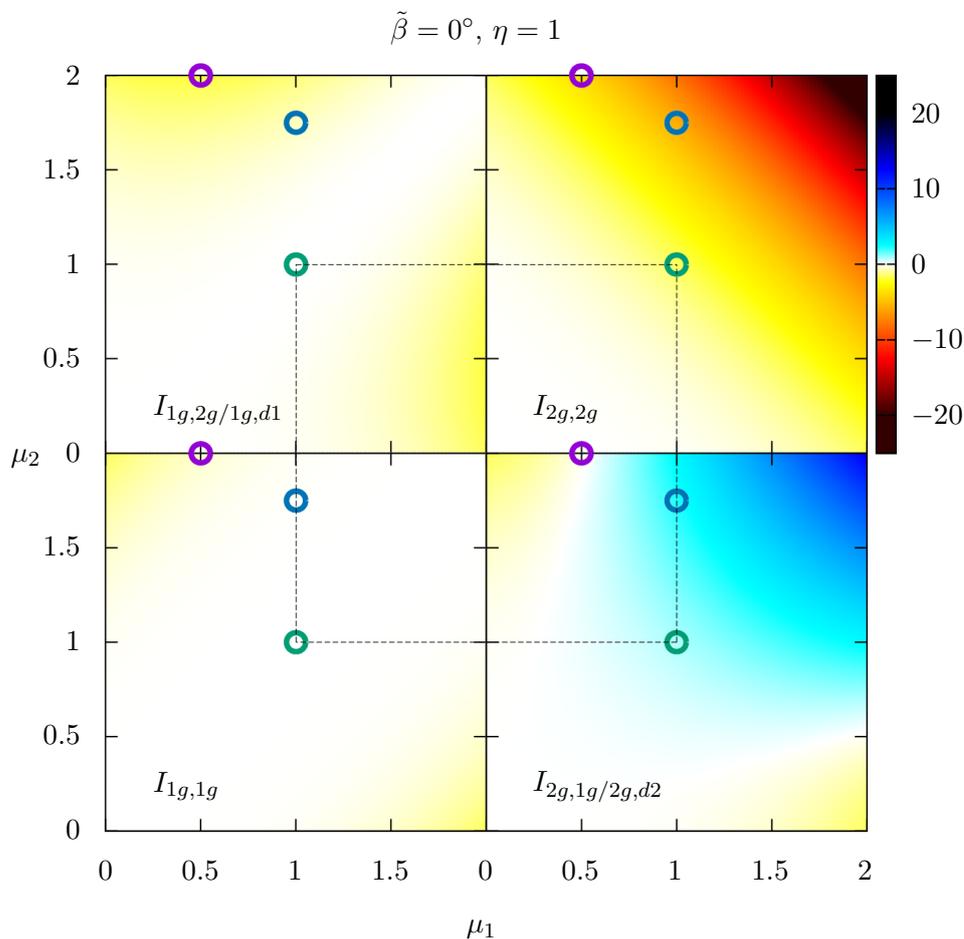


Abbildung 3.9: Peakintensitäten als Funktion der Übergangsdipolmomente μ_1 und μ_2 bei $\eta = 1$ und $\tilde{\beta} = 0^\circ$. Die Grafiken sind so angeordnet, dass jeder Plot an der Position liegt, an der im Spektrum der entsprechende Peak auftritt (vgl. Abb. 3.2). Für $\tilde{\beta} = 180^\circ$ erhält man ein ähnliches Bild, bei dem im Vergleich die Quadranten diagonal vertauscht sind. Der Einfluss der Dipolmomente auf die Intensität ist stark bei Peaks, die durch die Geometrie bevorzugt auftreten. Die übrigen Peaks treten erst bei stark unterschiedlichen Übergangsdipolmomenten und auch nur mit kleiner Intensität auf. Die farblich markierten Punkte entsprechen bestimmten μ_1 - μ_2 -Kombinationen, für die die zugehörigen 2D-Spektren in Abb. 3.11 gezeigt sind. Die Intensitäten der Peaks für das Spektrum des Homo-Dimers mit $\mu_1 = \mu_2 = 1$ liegen auf den Ecken des inneren Quadrats.

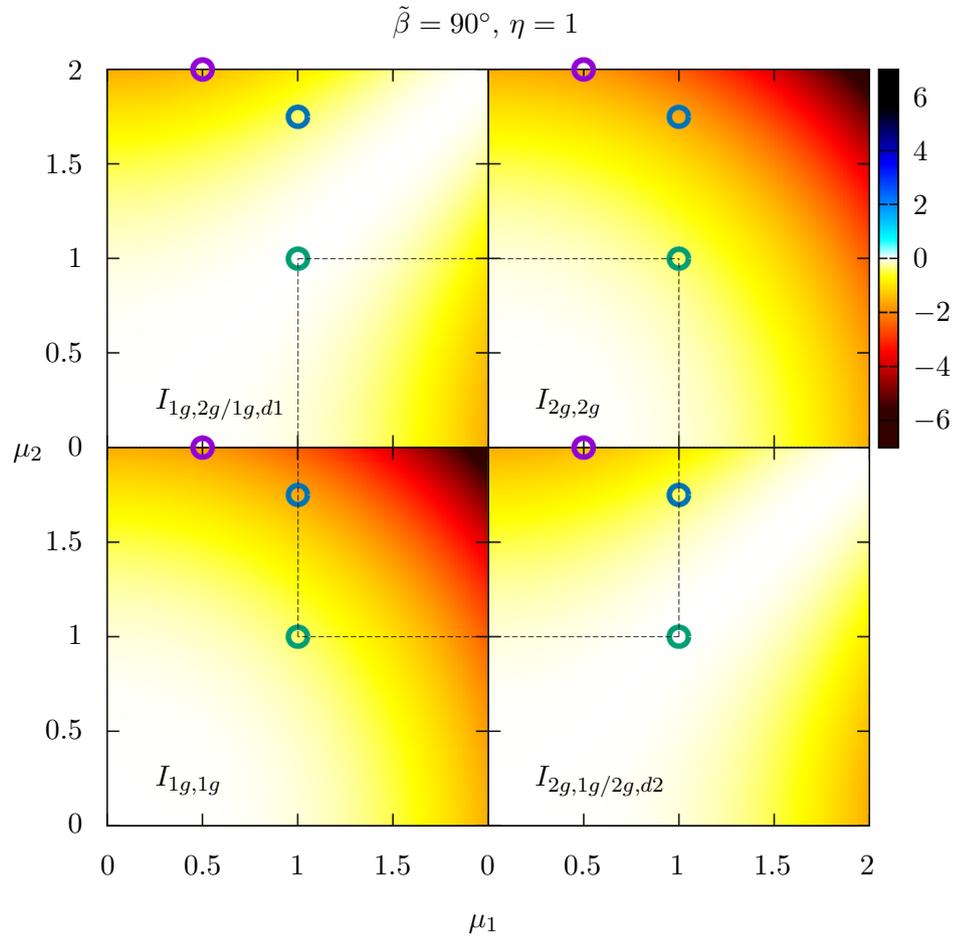


Abbildung 3.10: Wie Abb. 3.9 für $\tilde{\beta} = 90^\circ$. Die Intensitäten der sich diagonal gegenüberliegenden Peaks verhalten sich gleich. Die Gesamtintensität ist deutlich geringer als bei der parallelen und antiparallelen Dipolgeometrie. Wie bei den anderen Geometrien ist der größte Unterschied zum Homo-Dimer mit $\mu_1 = \mu_2 = 1$ dann zu erwarten, wenn die Übergangsdipolmomente stark unterschiedlich sind.

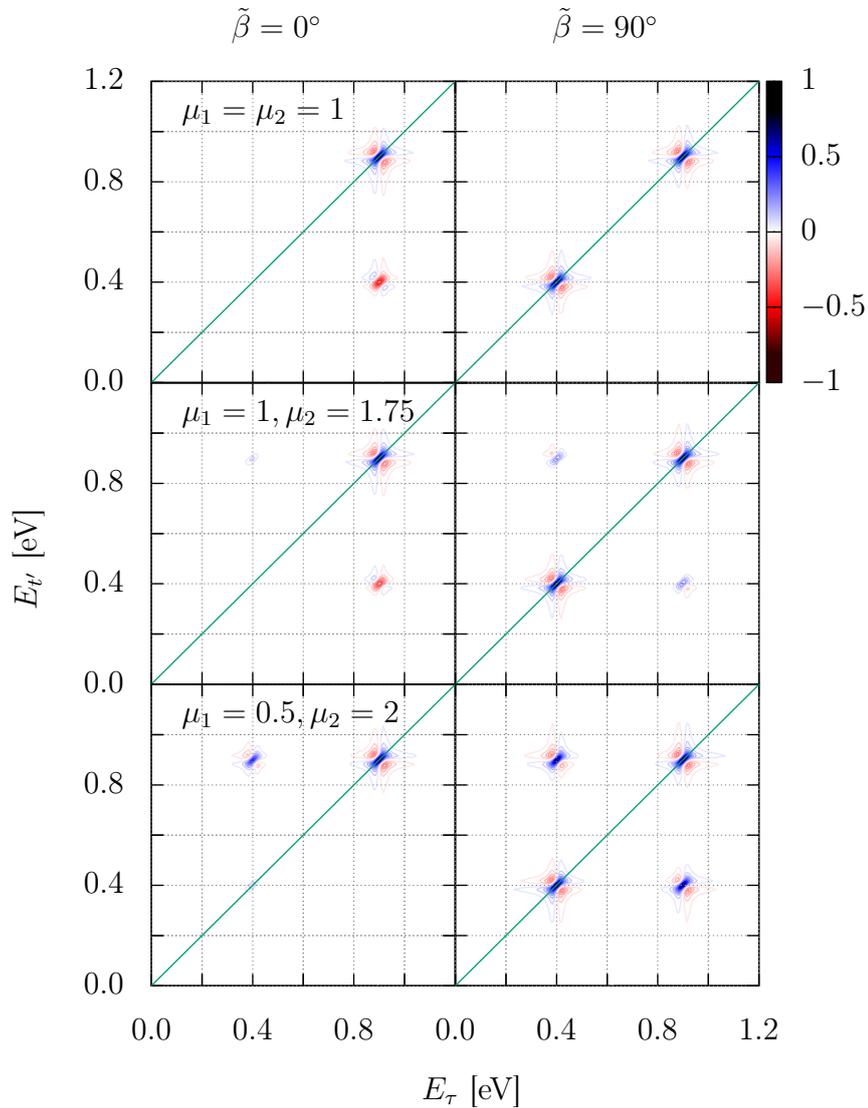


Abbildung 3.11: Photonen-Echo-Spektren für $\eta = 1$ und die Dipolmomentanordnungen von $\tilde{\beta} = 0^\circ$ und 90° bei $T = 25 \text{ eV}^{-1}$. Die Spektren sind für verschiedene Größen der Dipolmomente im Vergleich zum Homodimer mit $\mu_1 = \mu_2 = 1$ (oben) gezeigt. Ansonsten liegt den Spektren der Parametersatz aus Tabelle 3.2 zugrunde. Die Spektren mit den Dipolmomenten $\mu_1 = 1$ und $\mu_2 = 1.75$ (mittig) entsprechen den blau markierten, die Spektren mit den Dipolmomenten $\mu_1 = 0.5$ und $\mu_2 = 2$ (unten) entsprechen den violett markierten Stellen in den Abb. 3.9 und 3.10.

Zusätzlich ist zum Vergleich der Fall des Homo-Dimers ($\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = 1$) gezeigt. Diese Konfiguration entspricht den grün markierten Fällen aus Abb. 3.9 und 3.10. Die mittleren Spektren gehen mit den blau markierten Fällen, die Spektren in der unteren Zeile mit den violett markierten Fällen aus Abb. 3.9 und 3.10 einher. Dabei ist $\eta = 1$. Die Spektren zeigen alle das Intensitätsverhalten, das durch die Analyse der Intensitätsfaktoren bestimmt werden kann.

Um den gemeinsamen Einfluss von η und den Übergangsdipolmomenten μ_1 und μ_2 auf die Spektren von Hetero-Dimeren zu veranschaulichen, sind im Folgenden für $\eta = 2.08, 5.77$ und 160 die Abhängigkeiten der Peakintensitäten von den Dipolmomenten und für zwei feste Kombinationen von μ_1 und μ_2 die dazugehörigen Spektren gezeigt (siehe Abb. 3.12 bis 3.14). Der Wert $\eta = 2.08$ korreliert mit dem Hetero-Dimer mit einem Energieunterschied von $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$ und einer Kopplung von $J = 0.25 \text{ eV}$. Im Vergleich zu $\eta = 1$ (vgl. Abb. 3.9 und 3.10) verhalten sich die Intensitäten nicht mehr symmetrisch bezüglich der Diagonalen. Dieser Effekt verstärkt sich bei größeren Werten von η , wie im Beispiel von $\eta = 5.77$ zu erkennen ist. Erreicht man große Werte von η (hier als Beispiel $\eta = 160$), verschwinden die Nebendiagonal-Peaks unabhängig von den Dipolmomenten im betrachteten Bereich. Der diagonale Peak $I_{1g,1g}$ weist bei einem festen μ_1 für alle μ_2 , der Peak $I_{2g,2g}$ bei einem festen μ_2 für alle μ_1 die gleiche Intensität auf. Das identische Bild ergibt sich für alle anderen Differenzwinkel $\tilde{\beta}$. Es liegt also der Grenzfall von zwei ungekoppelten Monomeren vor, deren spektrale Intensität jeweils von dem dazugehörigen Übergangsdipolmoment bestimmt wird.

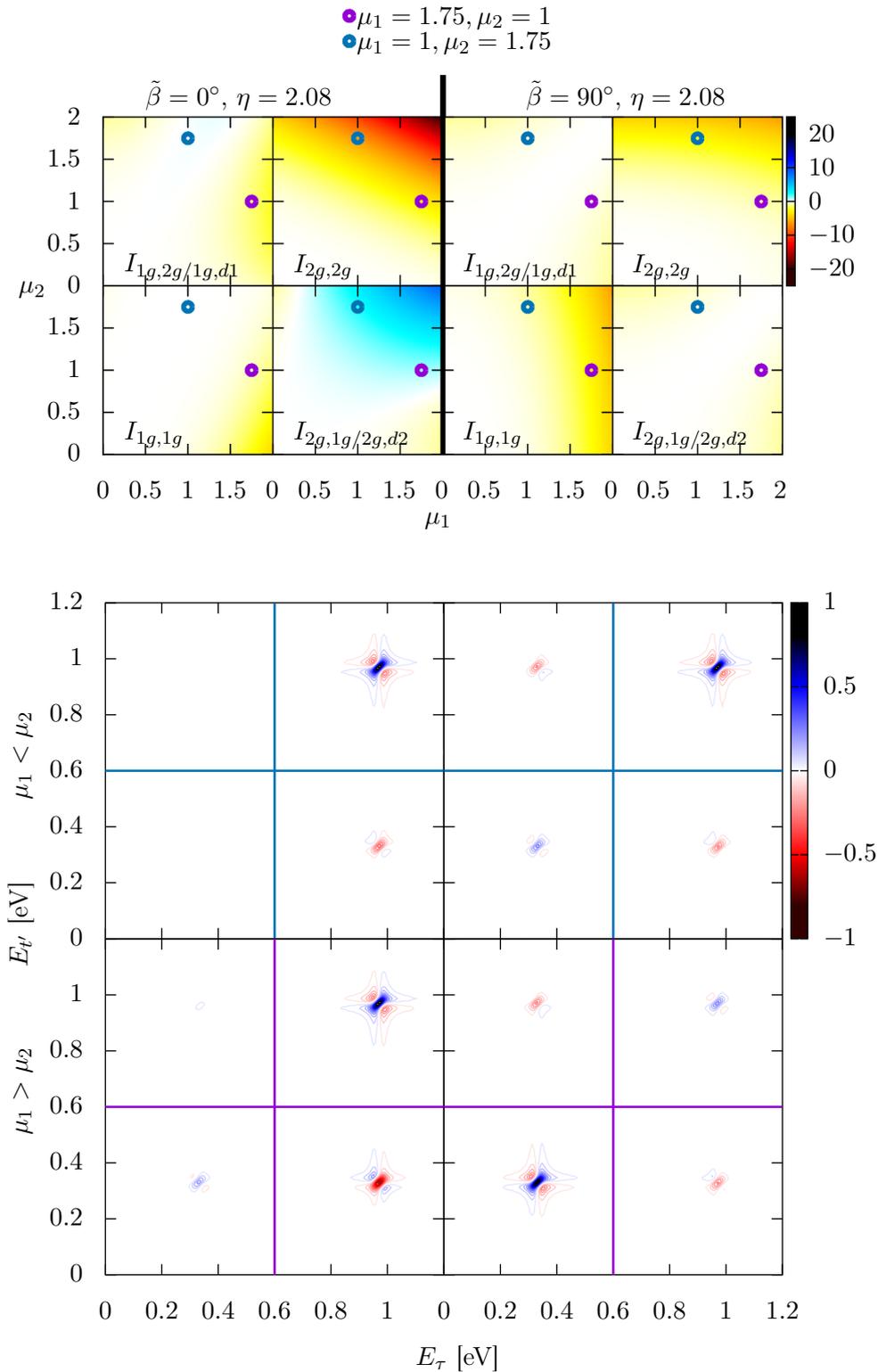
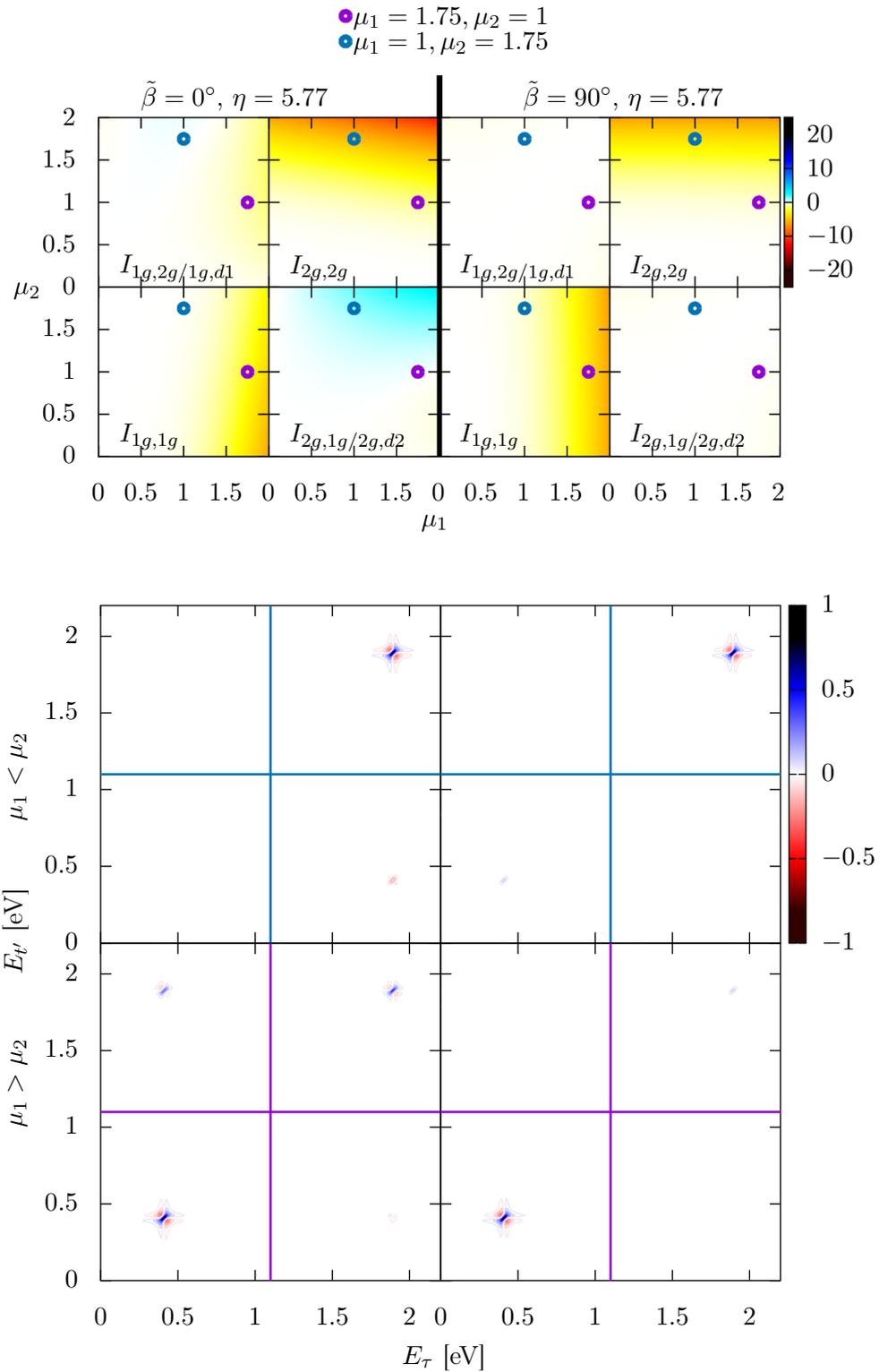


Abbildung 3.12: Wie Abb. 3.9 und 3.10 für $\eta = 2.08$ (Hetero-Dimer mit $\Delta = 0.4$ eV, $J = 0.25$ eV) (oben). Die dazugehörigen 2D-Spektren (unten) für $\tilde{\beta} = 0^\circ$ (links) und $\tilde{\beta} = 90^\circ$ (rechts) für zwei verschiedene $\mu_1 - \mu_2$ -Kombinationen (blau und violett).

Abbildung 3.13: Wie Abb. 3.12 mit $\eta = 5.77$ ($\Delta = 1.4$ eV, $J = 0.25$ eV).

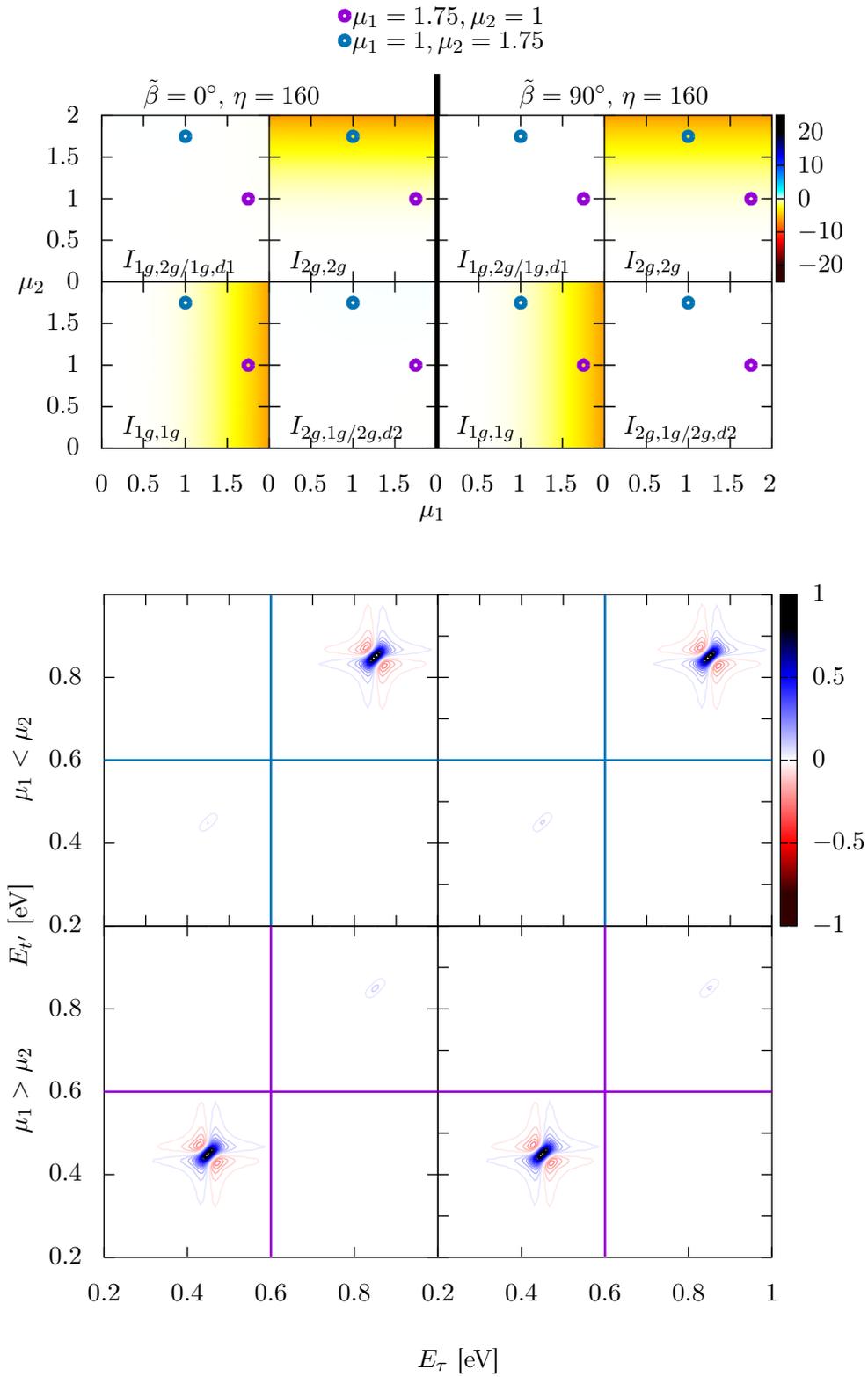


Abbildung 3.14: Wie Abb. 3.12 mit $\eta = 160$ ($\Delta = 0.4 \text{ eV}$, $J = 0.0025 \text{ eV}$).

3.5.1 Der Grenzfall verschwindender Kopplung

Ein weiterer Aspekt beim Vergleich von Homo- und Hetero-Dimer-Spektren ist das Verhalten für den Grenzfall $J \rightarrow 0$. Wie aus Gleichung (2.16) ersichtlich, ist η eine Funktion von Δ und J . Für ein Homo-Dimer gilt $\Delta = 0$ und somit, unabhängig von der Kopplung J , $\eta = 1$. Gilt $\eta \neq 0$, liegt ein Hetero-Dimer vor und die Größenverhältnisse von Δ und J bestimmen η :

$$\eta(\Delta, J) = \begin{cases} \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5}) < \eta < \infty & \text{für } J < \Delta \\ \eta = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5}) & \text{für } J = \Delta \\ 1 < \eta < \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5}) & \text{für } J > \Delta \end{cases} \quad (3.9)$$

Nachfolgend wird der Fall $J \ll \Delta$ diskutiert. Es liegt ein schwach gekoppeltes Hetero-Dimer vor und man erhält $\eta \rightarrow \infty$. Die Grenzwerte der Gewichtungsfaktoren aus Gleichung (2.59) ergeben sich für den Fall $\eta \rightarrow \infty$ und $\mu_1 = \mu_2$, unter Berücksichtigung des η -abhängigen Anteils des Vorfaktors

$$\frac{1}{(1 + \eta^2)^2} \quad (3.10)$$

zu (l'Hospital):

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow \infty} \tilde{a}^2 &= \lim_{\eta \rightarrow \infty} \tilde{b}^2 = \frac{1}{5} \mu^4 \\ \lim_{\eta \rightarrow \infty} \tilde{a} \tilde{b}^2 &= \lim_{\eta \rightarrow \infty} \tilde{c}^2 = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \tilde{d}^2 = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \tilde{c} \tilde{d}^2 = \frac{1}{15} \mu^4 (2 + \cos(2\tilde{\beta})) . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Daraus folgt, dass für sehr große η die Intensitäten der Peaks im Spektrum gegen konstante Werte streben und somit die Spektren unabhängig von η werden. Für $\tilde{\beta} = 90^\circ$ besteht generell keine Abhängigkeit der Gewichtungsfaktoren von η . Bei dieser Dipolanordnung sind die Peakintensitäten unabhängig von der energetischen Charakteristik des Dimers. Die Peakpositionen werden weiterhin von der Energetik des Systems bestimmt.

Die Eigenenergien der einfach angeregten Zustände

$$\begin{aligned} \lim_{J \rightarrow 0} E_1^D &= \frac{1}{2} \left((E_{1,1}^M + E_{0,2}^M) + (E_{0,1}^M + E_{1,2}^M) - \Delta \right) \\ \lim_{J \rightarrow 0} E_2^D &= \frac{1}{2} \left((E_{1,1}^M + E_{0,2}^M) + (E_{0,1}^M + E_{1,2}^M) + \Delta \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

zeigen, dass die Energien im Homo-Dimer entartet sind und somit keine Separation der Peaks im Spektrum zu erwarten ist. Im Hetero-Dimer hingegen bestimmt Δ die Aufspaltung der Peaks.

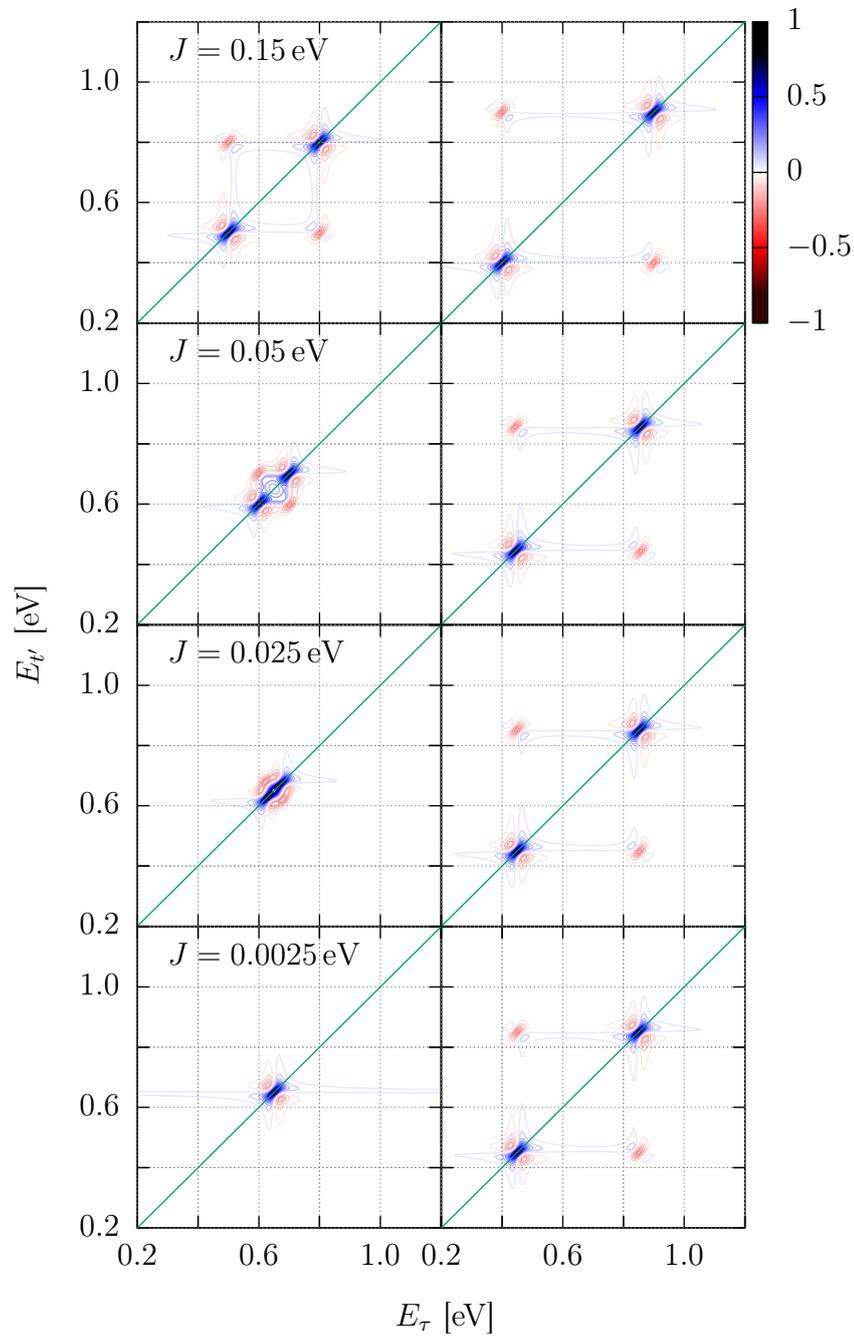


Abbildung 3.15: Gezeigt sind Homo-Dimer-Spektren (links) und Hetero-Dimer-Spektren (rechts) für $J \rightarrow 0$. Die Hetero-Dimer-Spektren wurde für $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$ und $\mu_1 = \mu_2 = 1$ berechnet.

Dieses Verhalten ist in Abb. 3.15 für den Spezialfall des impulsiven Limits und $T = 0$ anhand von Spektren für kleiner werdende Kopplungsstärke gezeigt. Während im Homo-Dimer die Peaks immer näher zusammenrücken und schließlich zu einem Peak verschmelzen, bleiben die Peaks im Hetero-Dimer – wenn Δ ausreichend groß ist – selbst für eine sehr schwache Kopplung klar separiert. Somit lässt sich aus dem 2D-Spektrum des Hetero-Dimers auf die Existenz einer elektronischen Kopplung schließen. Die Größe der Kopplung ist allerdings in dieser Betrachtung nicht zugänglich. Im Fall der Populationszeit $T = 0$ gilt, dass die Nebendiagonal-Peaks ($-2\tilde{a}\tilde{b} - 2(\tilde{c}^2 + \tilde{c}\tilde{d})$) nicht verschwinden.

Betrachtet man den Fall $T \neq 0$, heben sich die Beiträge zu den Nebendiagonal-Peaks, da deren Linienformen identisch sind, aber unterschiedliche Vorzeichen besitzen, exakt weg (siehe auch Gleichungen (3.8) und (3.11)). Die Spektren zeigen nur zwei diagonale Peaks gleicher Intensität. Ähnliche Spektren werden für eine Mischung verschiedener Monomere in Lösung erwartet. Findet keine Kopplung zwischen den Monomeren statt, besetzen diese verschiedene Hilberträume [33, 58], da keine Korrelation zwischen den Monomeren existiert. Dadurch können in den Spektren nur Diagonalepeaks auftreten, deren energetische Lage den Übergängen in den verschiedenen Monomeren entspricht (siehe auch Abschnitt 5.3). Die Intensitäten werden hauptsächlich vom Verhältnis der Monomere in der Mischung bestimmt. Die hier gezeigten Spektren gehören allerdings zum ungekoppelten Dimer, da der zugrundeliegende Hilbertraum zum Gesamtsystem (*composite system*) gehört und die Polarisation für dieses bestimmt wird.

Der gezeigte Spezialfall in Abb. 3.15 lässt Rückschlüsse darauf zu, ob ein Dimer vorliegt, auch wenn die Kopplung sehr schwach ist. Die Nebendiagonal-Peaks treten allerdings nur im impulsiven Limit bzw. bei elektrischen Feldern, die extrem kurz sind, auf. Je länger die Pulse sind, umso weniger stark ist die exakt zeitgleiche Wechselwirkung der beiden Pulse in der Polarisation vertreten. Die während des Pulsüberlapps auftretende effektive Populationszeit verschleiert diesen Effekt und die Nebendiagonal-Peaks sind nicht im Spektrum vertreten.

Aus den Dimer-Spektren können als direkte Informationen nur die Energiedifferenzen aus den Positionen der Peaks erhalten werden. Die Intensitäten der jeweiligen Peaks sind von den Dipolmomenten μ_1 und μ_2 , dem Differenzwinkel $\tilde{\beta}$ und von η und somit vom Energieunterschied der Monomerenenergien Δ und der Kopplung J abhängig. Die Extraktion von Systemeigenschaften wie der Kopplung J oder der Monomerenenergien gestaltet sich schwierig.

Der Vergleich von Homo- und Hetero-Dimeren zeigt, dass die Spektren abhängig von der Populationszeit T und den Hetero-Dimer-Charakteristiken, eine große Variation aufweisen können. Selbst im hier behandelten rein elektronischen Problem ist bei der

Interpretation Vorsicht geboten. Im Folgenden soll das rein elektronische System um einen Vibrationsfreiheitsgrad pro Monomereinheit erweitert werden und die Einflüsse der Vibration auf die Photonen-Echo-Spektren analysiert werden.

4 Das vibronische Dimer-Modell

Das elektronische Zwei-Zustandsmodell wird im Folgenden um einen Vibrationsfreiheitsgrad R_m pro Monomereinheit erweitert. Die Potentiale für die Kernbewegung werden dabei harmonisch genähert. Analog zu Gleichung (2.12) lautet der Hamiltonoperator für das vibronische Dimer:

$$\hat{H}_{\text{System}}^D(R_1, R_2) = |g\rangle\hat{h}_g^D\langle g| + \left(\sum_{m=1}^2 |e_m\rangle\hat{h}_{e_m}^D\langle e_m| \right) + |e_1\rangle J\langle e_2| + |e_2\rangle J\langle e_1| + |d\rangle\hat{h}_d^D\langle d|$$

mit

$$\begin{aligned}\hat{h}_g^D(R_1, R_2) &= (\hat{h}_{0,1}^M + \hat{h}_{0,2}^M), \\ \hat{h}_{e_1}^D(R_1, R_2) &= (\hat{h}_{1,1}^M + \hat{h}_{0,2}^M), \\ \hat{h}_{e_2}^D(R_1, R_2) &= (\hat{h}_{0,1}^M + \hat{h}_{1,2}^M), \\ \hat{h}_d^D(R_1, R_2) &= (\hat{h}_{1,1}^M + \hat{h}_{1,2}^M).\end{aligned}\tag{4.1}$$

Dabei gehen die Matrixelemente der Monomerhamiltonoperatoren

$$\hat{h}_{0,m}^M(R_m) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial R_m^2} + \frac{1}{2}\omega_{0,m}^2 R_m^2$$

und

$$\hat{h}_{1,m}^M(R_m) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial R_m^2} + \frac{1}{2}\omega_{1,m}^2 (R_m - R_{eq,m})^2 + \Delta E_m\tag{4.2}$$

ein. Diese sind zusätzlich von den Frequenzen $\omega_{n,m}$ und den Gleichgewichtsabständen $R_{eq,m}$ abhängig. Die energetisch niedrigste Vibrations-Eigenfunktion des ungekoppelten elektronischen Grundzustands entspricht im Dimer einem Produkt zweier normierter Gaußfunktionen:

$$\phi_{g,0}(R_1, \omega_{0,1}, R_2, \omega_{0,2}) = \prod_{m=1}^2 N_m \exp\left[-\frac{m_{\text{red}}\omega_{0,m}}{2\hbar} R_m^2\right].\tag{4.3}$$

Die Eigenfunktion wird mit dem ersten Index eindeutig einem elektronischen Zustand n (hier der Grundzustand $n = g$) zugeordnet. Der zweite Index gibt die Vibrationsquantenzahl ν im entsprechenden elektronischen Zustand an (hier: $\nu = 0$).

Um den zusätzlichen Vibrationskoordinaten gerecht zu werden, wird das Einheitensystem durch die Größen aus Tabelle 4.1 erweitert. Die für die folgende Betrachtung verwendeten Parameter sind ergänzend zu Tabelle 3.2 in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Erweiterung des zugrundeliegenden Einheitensystems aus Tabelle 3.1

| Größe | Einheit | Wert |
|----------------------|----------------------------|------|
| Masse | dimensionslos | 1 |
| Vibrationskoordinate | $\text{eV}^{-\frac{1}{2}}$ | |

Tabelle 4.2: Zusätzliche Parameter, die ergänzend zu Tabelle 3.2 im vibronischen Modell benötigt werden.

| Parameter | Homo-Dimer |
|----------------|----------------------------------|
| $R_{eq,1}$ | $2.57 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ |
| $R_{eq,2}$ | $2.57 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ |
| $\omega_{0,m}$ | 0.175 eV |
| $\omega_{1,m}$ | 0.175 eV |
| ΔE_m | 0.65 eV |

Im Folgenden soll die Berechnung der Polarisation dritter Ordnung für das vibronische Dimer vorgestellt werden. Diese bildet den Ausgangspunkt für die Diskussion vibrationsaufgelöster 2D-Spektren. Dabei wird zuerst auf die Besonderheiten der System-Feld-Wechselwirkung bei vibronischen Überhängen eingegangen. Im Anschluss werden die Geometriefaktoren zur Berücksichtigung des Orientierungsmittels für das vibronische System hergeleitet. Nach der allgemeinen Analyse sollen anhand des Beispiels von Photonen-Echo-Signalen die Eigenschaften der vibrationsaufgelösten 2D-Spektren analysiert werden. Dabei steht der Vergleich mit den Spektren, die nur unter Beachtung der elektronischen Freiheitsgrade berechnet wurden, sowie die Auswirkungen der zusätzlichen Hetero-Dimer-Charakteristiken, die sich durch die Vibrationsfreiheitsgrade ergeben, im Mittelpunkt.

4.1 Lichtinduzierte vibronische Übergänge

Jede vibronische Eigenfunktion lässt sich in der Born-Oppenheimer-Näherung als Produkt aus elektronischer- $\chi_n(r, R)$ und Kern-Wellenfunktion $\Phi_{n,\nu}(R)$ schreiben:

$$\psi = \chi_n(r, R)\Phi_{n,\nu}(R). \quad (4.4)$$

Die elektronischen Zustände werden dabei durch den Index n und die Vibrationszustände zusätzlich mit ν gekennzeichnet. Der Dipoloperator kann in einen elektronischen Anteil $\hat{\mu}_{\text{el}}$ und einen Kernanteil $\hat{\mu}_{\text{K}}$ zerlegt werden. Für die Matrixelemente gilt:

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_{n,\nu}(R)\chi_n(r, R) | (\hat{\mu}_{\text{el}}(r) + \hat{\mu}_{\text{K}}(R)) | \chi_{n'}(r, R)\Phi_{n',\nu'}(R) \rangle_{r,R} \\ &= \langle \Phi_{n,\nu}(R) | \underbrace{\langle \chi_n(r, R) | \hat{\mu}_{\text{el}}(r) | \chi_{n'}(r, R) \rangle_r}_{\hat{\mu}_{n,n'}(R)} | \Phi_{n',\nu'}(R) \rangle_R \\ &+ \langle \Phi_{n,\nu}(R) | \underbrace{\langle \chi_n(r, R) | \chi_{n'}(r, R) \rangle_r}_{\delta_{n,n'}} \hat{\mu}_{\text{K}}(R) | \Phi_{n',\nu'}(R) \rangle_R. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Pulse liegen im Energiebereich elektronischer Anregungsenergien. Reine Rotations- oder Schwingungsanregung findet in diesem Spektralbereich nicht statt. Der zweite Summand, der genau solche Übergänge im gleichen elektronischen Zustand beschreibt, fällt daher weg. Für das elektronische Übergangsdipolmoment gilt in *Condon*-Näherung [76]

$$\hat{\mu}_{n,n'}(R) \equiv \hat{\mu}_{n,n'}. \quad (4.6)$$

In dieser Näherung lauten die Matrixelemente des Übergangsdipolmomentoperators:

$$\begin{aligned} (\vec{\mu}_{n,n'})_{\nu,\nu'} &= \langle \Phi_{n,\nu}(R) | \hat{\mu}_{n,n'}(R) | \Phi_{n',\nu'}(R) \rangle_R \\ &= \hat{\mu}_{n,n'} \langle \Phi_{n,\nu}(R) | \Phi_{n',\nu'}(R) \rangle_R. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Die $\vec{\mu}_{n,n'}$ entsprechen den Matrixelementen des Übergangsdipolmomentoperators aus Gleichung (2.19). Vibronische Übergänge hängen zusätzlich vom Integral über die Vibrationseigenfunktionen verschiedener elektronischer Zustände ab¹.

1 Die Betragsquadrate dieser Überlappintegrale werden als Franck-Condon-Faktoren bezeichnet. Diese treten als zentrale Elemente in *Fermi's-Golden-Rule* auf, einer Ratengleichung, die die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen zwei Zuständen beschreibt [58].

4.2 Polarisation dritter Ordnung für das vibronische Dimer

Im Folgenden werden die orientierungsgemittelten zweidimensionalen Spektren für das vibronische Dimer vorgestellt. Dabei soll die Mittelung analog der elektronischen Betrachtung über Gewichtungsfaktoren einzelner Quantenpfade realisiert werden. Durch die deutlich größer Zustandsdichte und der Abhängigkeit von den Vibrationskoordinaten R_1 und R_2 ist eine Diagonalisierung des Problems nicht trivial. Die analytische Auswertung der Polarisation in der lokalen Basis erlaubt eine numerische Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung, in der durch Gewichtungsfaktoren einzelner Propagationspfade das Orientierungsmittel berücksichtigt werden kann. Um analog zum elektronischen Modell die Gewichtungsfaktoren der einzelnen Quantenpfade für das vibronische Problem zu erhalten, betrachtet man die einzelnen störungstheoretischen Terme aus Gleichung (2.48) für den Grenzfall impulsiver elektrischer Felder (vgl. Gleichung (2.50)) zuerst analytisch. Dafür benötigt man für alle möglichen festen Zeitordnungen die zeitlichen Entwicklungen der beitragenden Wellenfunktionen verschiedener Ordnung:

$$\begin{aligned}
\psi^{(0)}(t) &= \hat{U}(t - T_1) \psi^{(0)}(T_1), \\
\psi^{(1)}(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \hat{U}(t - T_x) \left(-\frac{1}{2} \mathcal{A}_x \hat{\mu} \vec{\epsilon}\right) \\
&\quad \hat{U}(T_x - T_1) \psi^{(0)}(T_1), \\
\psi^{(2)}(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \hat{U}(t - T_{x''}) \left(-\frac{1}{2} \mathcal{A}_{x''} \hat{\mu} \vec{\epsilon}\right) \\
&\quad \hat{U}(T_{x''} - T_{x'}) \left(-\frac{1}{2} \mathcal{A}_{x'} \hat{\mu} \vec{\epsilon}\right) \\
&\quad \hat{U}(T_{x'} - T_1) \psi^{(0)}(T_1), \\
\psi^{(3)}(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \hat{U}(t - T_3) \left(-\frac{1}{2} \mathcal{A}_3 \hat{\mu} \vec{\epsilon}\right) f \\
&\quad \hat{U}(T_3 - T_2) \left(-\frac{1}{2} \mathcal{A}_2 \hat{\mu} \vec{\epsilon}\right) \\
&\quad \hat{U}(T_2 - T_1) \left(-\frac{1}{2} \mathcal{A}_1 \hat{\mu} \vec{\epsilon}\right) \psi^{(0)}(T_1). \tag{4.8}
\end{aligned}$$

Dabei treten die variablen Wechselwirkungszeitpunkte $T_x, T_{x'}$ und $T_{x''}$ in den Korrekturen erster und zweiter Ordnung auf. Diese erlauben es alle auftretenden Wechselwirkungsreihenfolgen in den Terme I, II und III aus Gleichung (2.48) in einer kom-

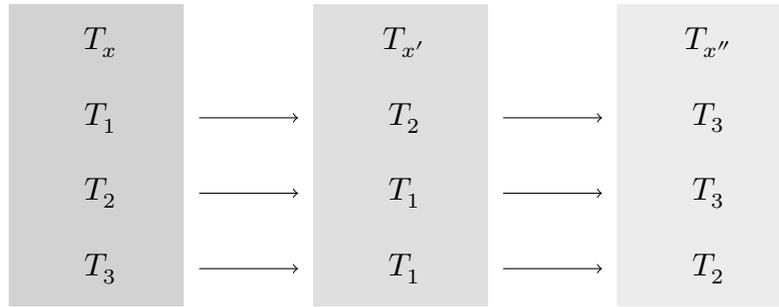


Abbildung 4.1: Zusammenhang der Zeitvariablen für die Berechnung der Polarisation dritter Ordnung, die sich aus Zustandsvektoren erster und zweiter Ordnung zusammensetzen. T_x bestimmt, welche Werte $T_{x'}$ und $T_{x''}$ annehmen. Dabei gilt $T_{x'} < T_{x''}$.

pakten Schreibweise zu berücksichtigen. Die Beziehung zwischen diesen Wechselwirkungszeitpunkten ist in Abb. 4.1 erläutert. Da eine feste Zeitordnung erforderlich ist, wenn mehrere Wechselwirkungen im gleichen Zustandsvektor auftreten, gilt $T_{x'} < T_{x''}$.

Im Folgenden werden die Amplituden der elektrischen Felder \mathcal{A}_1 , \mathcal{A}_2 und \mathcal{A}_3 sowie alle konstanten Faktoren zur besseren Übersicht zunächst weggelassen. Später werden diese bei jedem Beitrag zur Polarisation als globaler Faktor berücksichtigt (siehe auch Gleichung (4.18)). Weiterhin werden die Zeitdifferenzen zwischen den Wechselwirkungszeitpunkten (hier gleich den Pulsmitten T_1 , T_2 und T_3), wie in Abb. 2.3 ersichtlich, durch τ , T und t' ersetzt. Um die Polarisation analytisch auszuwerten, wird der Zeitentwicklungsoperator in der lokalen Basis der elektronischen Wellenfunktion der gekoppelten Dimerzustände g , e_1 , e_2 und d dargestellt. Kennzeichnet man die Zustände e_1 und e_2 nur durch die Indizes 1 und 2 lautet der Propagator:

$$\hat{U}(\delta t) = \sum_{n,m} |n\rangle \hat{U}_{n,m}^{\delta t} \langle m| \quad \text{mit } n, m \in \{g, 1, 2, d\}$$

mit den Matrixelementen

$$\hat{U}_{n,m}^{\delta t} = \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \delta t} |m\rangle. \quad (4.9)$$

Im Folgenden werden die Indizes gg und dd mit g und d abgekürzt. Die Zeitintervalle δt variieren je nach Wahl von T_x , $T_{x'}$ und $T_{x''}$ setzen sich aber stets aus τ , T und t' zusammen (siehe auch Abb. 2.3 und 4.1). Die Zustandsvektoren sind in der Basis der elektronischen Zustände vierkomponentige Vektoren. Bis zum Zeitpunkt T_1

ist dabei nur die erste Komponente der nullten Ordnung mit der Vibrationsgrundzustandsfunktion $\phi_{g,0}$ besetzt. Auf dieser Grundlage können die Beiträge zur Polarisation dritter Ordnung im Grenzfall des impulsiven Limits analytisch gelöst werden. Im nächsten Abschnitt wird der Lösungsweg an einem Beispiel näher betrachtet.

4.2.1 Propagationspfade

Anhand des Beitrags

$$\mathcal{P}_{\text{III}}^{(3)} = \mathcal{P}_{\langle \psi_{\uparrow\downarrow}^{(2)} | \hat{\mu}\vec{\epsilon} | \psi_{\uparrow}^{(1)} \rangle} \langle \psi^{(2)} | \hat{\mu}\vec{\epsilon} | \psi^{(1)} \rangle \quad (4.10)$$

der Polarisation dritter Ordnung soll der analytische Lösungsweg exemplarisch gezeigt werden. Dafür betrachtet man die Zeitentwicklungen eines Zustandsvektors in erster Ordnung

$$|\psi_{\uparrow}^{(1)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ [\hat{U}_{11}^{t-T_x} \vec{\mu}_1 \vec{\epsilon} + \hat{U}_{12}^{t-T_x} \vec{\mu}_2 \vec{\epsilon}] \hat{U}_g^{t_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \\ [\hat{U}_{21}^{t-T_x} \vec{\mu}_1 \vec{\epsilon} + \hat{U}_{22}^{t-T_x} \vec{\mu}_2 \vec{\epsilon}] \hat{U}_g^{t_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

und eines Zustandsvektors in zweiter Ordnung (vgl. Gleichung (4.8)):

$$|\psi_{\uparrow\downarrow}^{(2)}\rangle = \begin{pmatrix} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} \left[\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon} \hat{U}_{11}^{T_{x''}-T_{x'}} \vec{\mu}_1 \vec{\epsilon} + \vec{\mu}_1 \vec{\epsilon} \hat{U}_{12}^{T_{x''}-T_{x'}} \vec{\mu}_2 \vec{\epsilon} + \vec{\mu}_2 \vec{\epsilon} \hat{U}_{21}^{T_{x''}-T_{x'}} \vec{\mu}_1 \vec{\epsilon} + \vec{\mu}_2 \vec{\epsilon} \hat{U}_{22}^{T_{x''}-T_{x'}} \vec{\mu}_2 \vec{\epsilon} \right] \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Mit diesen beiden Zustandsvektoren kann der entsprechende Beitrag zur Polarisation dritter Ordnung berechnet werden, indem der Erwartungswert des Übergangsdipolmomentoperators gebildet wird:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\langle \psi_{\uparrow\downarrow}^{(2)} | \hat{\mu}\vec{\epsilon} | \psi_{\uparrow}^{(1)} \rangle} = & (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^4 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{11}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{11}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\ & (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon}) \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{11}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{12}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\ & (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon}) \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{11}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{21}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\ & (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{11}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{22}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon}) \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{12}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{11}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{12}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{12}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{12}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{21}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon}) (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{12}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{22}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon}) \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{21}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{11}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{21}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{12}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{21}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{21}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon}) (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{21}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{22}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{22}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{11}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon}) (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{22}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{12}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon}) (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{22}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{21}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle + \\
& (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^4 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} \hat{U}_{22}^{T_{x''}-T_{x'}} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} | \hat{U}_{22}^{t-T_x} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle .
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Im nachfolgenden Abschnitt wird das Ergebnis dieser Analyse für alle auftretenden Beiträge zur Polarisation vorgestellt.

4.2.2 Gesamtpolarisation dritter Ordnung für das vibronische Dimer

Die 16 Terme aus Gleichung (4.13) lassen sich als Vierfachsumme in der kompakten Darstellung

$$\mathcal{P}_{\langle \psi_{\uparrow\downarrow}^{(2)} | \hat{\mu}\vec{\epsilon} | \psi_{\uparrow}^{(1)} \rangle}^{(3)} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_{x'}-T_1} | \vec{\mu}_k \vec{\epsilon} \hat{U}_{l,k}^{T_{x''}-T_{x'}} \vec{\mu}_l \vec{\epsilon} \hat{U}_g^{t-T_{x''}} \vec{\mu}_m \vec{\epsilon} | \hat{U}_{m,n}^{t-T_x} \vec{\mu}_n \vec{\epsilon} \hat{U}_g^{T_x-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle . \quad (4.14)$$

zusammenfassen. Diese Gleichung beschreibt die Feynman-Diagramme der Gruppe I und II (siehe auch Abb. 2.6), in denen drei verschiedenen Möglichkeiten der Zeitvariablen T_x , $T_{x'}$ und $T_{x''}$ (vgl. Abb. 4.1) auftreten, und somit in Summe $16 \cdot 3 \cdot 2 = 96$ Terme, die zur Polarisation dritter Ordnung beitragen. Analog verhält es sich, wenn man die Terme III.1 und III.2

$$\mathcal{P}_{\langle \psi_{\uparrow}^{(1)} | \hat{\mu}\vec{\epsilon} | \psi_{\uparrow\uparrow}^{(2)} \rangle}^{(3)} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{T_x-T_1} \vec{\mu}_k \vec{\epsilon} \hat{U}_{l,k}^{t'-T_x} | (\vec{\mu}_{l+1} \delta_{l1} + \vec{\mu}_{l-1} \delta_{l2}) \vec{\epsilon} | \hat{U}_d^{t-T_{x''}} (\vec{\mu}_{m+1} \delta_{m1} + \vec{\mu}_{m-1} \delta_{m2}) \vec{\epsilon} \hat{U}_{m,n}^{T_{x''}-T_{x'}} \vec{\mu}_n \vec{\epsilon} \hat{U}_g^{T_x'-T_1} \phi_{g,0}(T_1) \rangle \quad (4.15)$$

dieser Analyse unterzieht. Die verbleibenden Terme können paarweise zusammengefasst werden. So besitzen IV.1-NR und IV.2-NR sowie IV.3-NR und IV.4-NR eine identische Reihenfolge von An- und Abregungsprozessen, unterscheiden sich jedoch darin, welcher Puls die entsprechende Anregung induziert:

$$\mathcal{P}_{\langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}\vec{\epsilon} | \psi_{\uparrow\uparrow}^{(3)} \rangle}^{(3)} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \langle \phi_{g,0}(T_1) \hat{U}_g^{\tau+T+t'} | \vec{\mu}_k \vec{\epsilon} | \hat{U}_{k,l}^{t'} \vec{\mu}_l \vec{\epsilon} \hat{U}_g^T \vec{\mu}_m \vec{\epsilon} \hat{U}_{m,n}^{\tau} \vec{\mu}_n \vec{\epsilon} \phi_{g,0}(T_1) \rangle , \quad (4.16)$$

$$\mathcal{P}_{\langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}\vec{\epsilon} | \psi_{\uparrow\downarrow}^{(3)} \rangle}^{(3)} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \langle \phi_{g,0}(t_1) \hat{U}_g^{\tau+T+t'} | \vec{\mu}_k \vec{\epsilon} | \hat{U}_{k,l}^{t'} (\vec{\mu}_{l+1} \delta_{l1} + \vec{\mu}_{l-1} \delta_{l2}) \vec{\epsilon} \hat{U}_d^T (\vec{\mu}_{m+1} \delta_{m1} + \vec{\mu}_{m-1} \delta_{m2}) \vec{\epsilon} \hat{U}_{m,n}^{\tau} \vec{\mu}_n \vec{\epsilon} \phi_{g,0}(t_1) \rangle . \quad (4.17)$$

Für jedes Paar gibt es zwei verschiedene Zeitordnungen, die beachtet werden müssen. Jede Gruppe steuert also $16 \cdot 2 = 32$ Terme bei. Insgesamt ergeben sich somit 256 Beiträge zur Polarisation dritter Ordnung. Da die Skalarprodukte $\vec{\mu}_n \vec{\epsilon}$ unabhängig von

den Vibrationskoordinaten angenommen werden, können sie aus den Integralausdrücken gezogen werden. Die Produkte dieser $\vec{\mu}_n \vec{\epsilon}$ sind Geometriefaktoren und können wieder über alle Molekülorientierungen bezüglich der einfallenden Felder gemittelt werden. Um die orientierungsgemittelte Polarisation dritter Ordnung zu berechnen, wird jeder Pfad mit dem passenden Geometriefaktoren gewichtet. Diese sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Wertet man die Gleichungen (4.15) bis (4.17), wie für Gleichung (4.14) im vorausgegangen Beispiel gezeigt, aus, so können die entsprechenden Geometriefaktoren ermittelt werden. Diese sind tabellarisch in Anhang A.6 zusammengestellt.

| Koeffizient G | Orientierungsmittel \tilde{G} |
|---|---|
| $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^4$ | $\frac{1}{5} \mu_1^4$ |
| $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})$ | $\frac{1}{5} \mu_1^3 \mu_2 \cos \tilde{\beta}$ |
| $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2$ | $\frac{1}{15} \mu_1^2 \mu_2^2 (2 + \cos(2\tilde{\beta}))$ |
| $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon}) (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3$ | $\frac{1}{5} \mu_1 \mu_2^3 \cos \tilde{\beta}$ |
| $(\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^4$ | $\frac{1}{5} \mu_2^4$ |

Tabelle 4.3: Orientierungsmittel aller in der Berechnung eines Beitrags zur Polarisation dritter Ordnung auftretenden Koeffizienten (siehe auch Anhang A.4).

Jeder Term beschreibt ein Feynman-Diagramm und besitzt den Vorfaktor

$$\frac{\mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_3}{8} \left(\left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \right)^* \left(\frac{i}{\hbar} \right)^{(3-n)}. \quad (4.18)$$

Dabei gilt $n \in \{0, 1, 2, 3\}$ und gibt die Anzahl der Wechselwirkungsprozesse im *bra*-Zustandsvektor an.

Im Folgenden wird der allgemeine Ansatz auf das Beispiel des Photonen-Echo-Signals reduziert und vibronische mit elektronischen Spektren verglichen.

4.3 Photonen-Echo-Spektren für das vibronische Dimer

Wählt man als konkretes Beispiel für den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Ansatz das rephasierende Photonen-Echo Signal in die Signalrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ für die feste Pulsfolge $t_{-\vec{k}_1} < t_{\vec{k}_2} < t_{\vec{k}_3}$, tragen analog zu Kapitel 3 die Terme I.a-R, II.b-R und III.1a-R (vgl. auch Abb. 2.6) zur Polarisation dritter Ordnung bei. Welche Übergänge im vibronischen System zu einem Peak beitragen, bedarf einer genaueren

Analyse. Dazu erweitert man die rein elektronischen Wellenfunktionen um ihre jeweiligen Vibrationseigenfunktionen und wertet die Beiträge gemäß Gleichung (2.49) aus. Der Term I.a-R

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{I.a-R}}^{(3)} = & \frac{i}{8\hbar^3} \langle \chi_i \Phi_{i,\nu_i} | (-\hat{\mu}^\dagger \vec{\epsilon} \mathcal{A}_1) \\ & \hat{U}^\dagger(\tau) (-\hat{\mu}^\dagger \vec{\epsilon} \mathcal{A}_2) \\ & \hat{U}^\dagger(T+t') \hat{\mu} \vec{\epsilon} \\ & \hat{U}(t') (-\hat{\mu} \vec{\epsilon} \mathcal{A}_3) \\ & \hat{U}(T+\tau) | \chi_i \Phi_{i,\nu_i} \rangle \end{aligned} \quad (4.19)$$

entspricht dann dem Erwartungswert des Übergangsdipolmomentoperators, der sich aus der Wellenfunktion zweiter Ordnung im *bra*-Vektor und aus der Wellenfunktion erster Ordnung im *ket*-Vektor (siehe auch Gleichung (4.8) mit den Zeitvariablen $T_x = T_3$, $T_{x'} = T_1$ und $T_{x''} = T_2$) zusammensetzt. Durch Einfügen der Vollständigkeitsrelation der Eigenfunktionen des vibronischen Dimers

$$\sum_n \sum_{\nu_n} | \chi_n \Phi_{n,\nu_n} \rangle \langle \chi_n \Phi_{n,\nu_n} | = 1 \quad (4.20)$$

mit $n \in \{g, e, d\}$ erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{I.a-R}}^{(3)} = & - \frac{i \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_3}{8\hbar^3} \\ & \langle \chi_i \Phi_{i,\nu_i} | (\hat{\mu}^\dagger \vec{\epsilon})_\uparrow \\ & \sum_n \sum_{\nu_n} | \chi_n \Phi_{n,\nu_n} \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_{n,\nu_n} \tau} \langle \chi_n \Phi_{n,\nu_n} | (\hat{\mu}^\dagger \vec{\epsilon})_\downarrow \\ & \sum_{n'} \sum_{\nu_{n'}} | \chi_{n'} \Phi_{n',\nu_{n'}} \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_{n',\nu_{n'}} (T+t')} \langle \chi_{n'} \Phi_{n',\nu_{n'}} | \hat{\mu} \vec{\epsilon} \\ & \sum_{n''} \sum_{\nu_{n''}} | \chi_{n''} \Phi_{n'',\nu_{n''}} \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n'',\nu_{n''}} t'} \langle \chi_{n''} \Phi_{n'',\nu_{n''}} | (\hat{\mu} \vec{\epsilon})_\uparrow \\ & e^{-\frac{i}{\hbar} E_{i,\nu_i} (T+\tau)} | \chi_i \Phi_{i,\nu_i} \rangle . \end{aligned} \quad (4.21)$$

Die Zeitentwicklung jeder Eigenfunktion des Systems $| \chi_n \Phi_{n,\nu_n} \rangle$ wird von der dazugehörigen Eigenenergie E_{n,ν_n} bestimmt. Führt man die Summen über n, n' und n'' unter Berücksichtigung des zum Term I.a-R entsprechenden An- und Abregungsschemas (symbolisiert an den entsprechenden Wechselwirkungsoperatoren mit \uparrow, \downarrow) aus,

so erhält man für den Fall dass sich das System zu Beginn im vibronischen Grundzustand befindet ($i = g$ und $\nu_i = 0$) in *Condon*-Näherung (siehe Abschnitt 4.1):

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{I.a-R}}^{(3)} = & - \frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3} (\hat{\mu}_{e,g}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{g,e}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{g,e}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{e,g}\vec{\epsilon}) \sum_{\nu_e} \sum_{\nu_{g'}} \sum_{\nu_{e''}} \\ & e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_{g,0}-E_{e,\nu_e})} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_{g,0}-E_{g,\nu_{g'}})} e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_{e,\nu_{e''}}-E_{g,\nu_{g'}})} \\ & \langle \Phi_{g,0} | \Phi_{e,\nu_e} \rangle \langle \Phi_{e,\nu_e} | \Phi_{g,\nu_{g'}} \rangle \langle \Phi_{g,\nu_{g'}} | \Phi_{e,\nu_{e''}} \rangle \langle \Phi_{e,\nu_{e''}} | \Phi_{g,0} \rangle . \end{aligned} \quad (4.22)$$

Analog wertet man die Terme II.b-R und III.1a-R aus:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{II.b-R}}^{(3)} = & - \frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3} (\hat{\mu}_{e,g}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{g,e}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{g,e}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{e,g}\vec{\epsilon}) \sum_{\nu_e} \sum_{\nu_{g'}} \sum_{\nu_{e''}} \\ & e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_{g,0}-E_{e,\nu_e})} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_{e,\nu_{e''}}-E_{e,\nu_e})} e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_{e,\nu_{e''}}-E_{g,\nu_{g'}})} \\ & \langle \Phi_{g,0} | \Phi_{\nu_e} \rangle \langle \Phi_{e,\nu_e} | \Phi_{g,\nu_{g'}} \rangle \langle \Phi_{g,\nu_{g'}} | \Phi_{e,\nu_{e''}} \rangle \langle \Phi_{e,\nu_{e''}} | \Phi_{g,0} \rangle , \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{III.1a-R}}^{(3)} = & \frac{i\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{8\hbar^3} (\hat{\mu}_{e,g}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{e,d}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{d,e}\vec{\epsilon})(\hat{\mu}_{e,g}\vec{\epsilon}) \sum_{\nu_e} \sum_{\nu_{d'}} \sum_{\nu_{e''}} \\ & e^{-\frac{i}{\hbar}\tau(E_{g,0}-E_{e,\nu_e})} e^{-\frac{i}{\hbar}T(E_{e,\nu_{e''}}-E_{e,\nu_e})} e^{-\frac{i}{\hbar}t'(E_{d,\nu_{d'}}-E_{e,\nu_{e''}})} \\ & \langle \Phi_{g,0} | \Phi_{e,\nu_e} \rangle \langle \Phi_{e,\nu_e} | \Phi_{d,\nu_{d'}} \rangle \langle \Phi_{d,\nu_{d'}} | \Phi_{e,\nu_{e''}} \rangle \langle \Phi_{e,\nu_{e''}} | \Phi_{g,0} \rangle . \end{aligned} \quad (4.24)$$

Alle Beiträge hängen neben einem Vorfaktor und den entsprechenden Matrixelementen des elektronischen Übergangsdipolmomentoperators von den Überlappintegralen verschiedener Vibrationseigenfunktionen des Dimers und Phasenfaktoren, die von den Zeitspannen τ , T und t' und im System auftretenden Energieunterschieden bestimmt sind, ab.

Die Peakpositionen in den 2D-Spektren werden analog zu den rein elektronischen Spektren von den Energiedifferenzen während den Zeitspannen τ und t' bestimmt. Ob und mit welcher Intensität ein Peak im Spektrum zu sehen ist, hängt von den Überlappintegralen der Kernwellenfunktionen, den Matrixeinträgen des Übergangsdipolmomentoperators und der Populationszeit T ab.

In Abb. 4.2 ist das normierte Photonen-Echo-Spektrum für das vibronische Homodimer für die Dipolmomentgeometrie von $\tilde{\beta} = 90^\circ$ gezeigt. Da die Peakpositionen auf der E_τ -Achse in allen Beiträgen zur Polarisation von den Energiedifferenzen ($E_{e,\nu_e} - E_{g,0}$) bestimmt werden, sind diese in Abb. 4.2 zusätzlich durch vertikale Linien verdeutlicht und zeigen Übereinstimmung mit dem im Hintergrund liegenden 2D-Photonen-Echo-Spektrum. Die beschriebenen Übergänge auf der E_τ -Achse

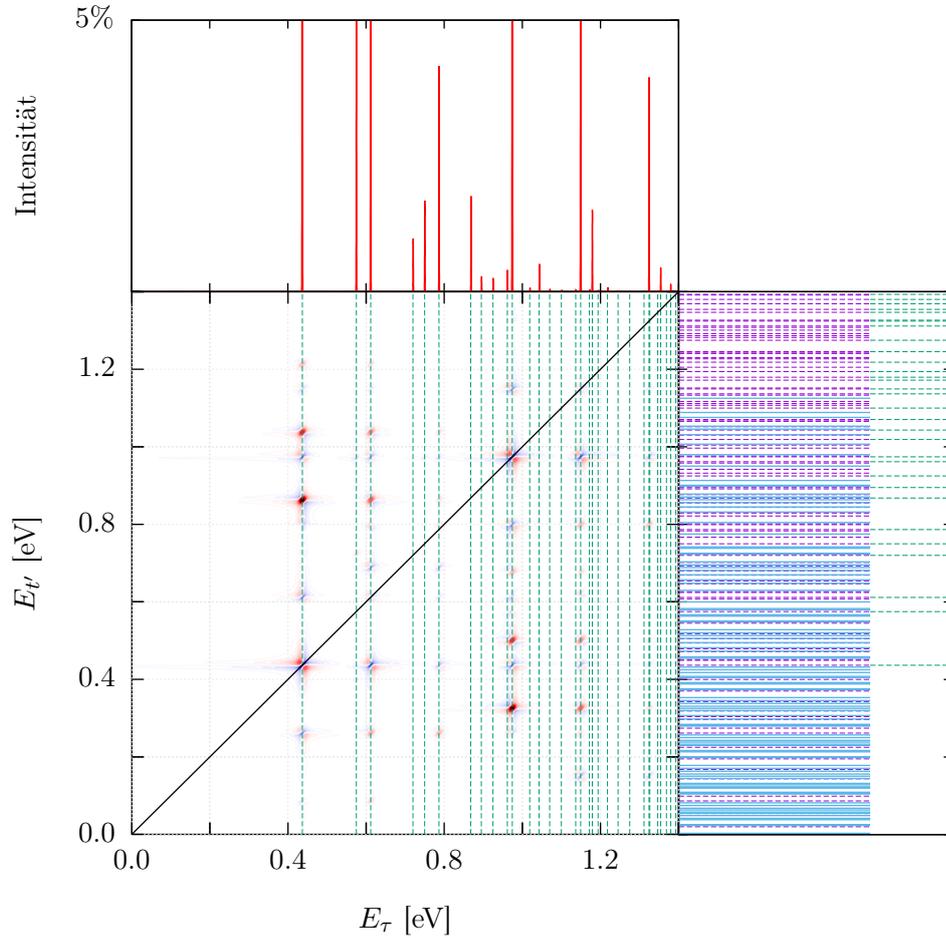


Abbildung 4.2: Hochaufgelöstes, auf die maximale Intensität normiertes, vibronisches Photonen-Echo-2D-Spektrum für ein Homo-Dimer mit der Dipolgeometrie von $\tilde{\beta} = 90^\circ$. Der Zusammenhang zwischen dem linearen Absorptionsspektrum (oben) und der E_τ -Achse des 2D-Spektrums ist deutlich zu erkennen. Zusätzlich sind die Energiedifferenzen ($E_{e,e_m} - E_{g,0}$) als vertikale grüne Linien eingezeichnet. Die Energien, die auf der $E_{t'}$ -Achse auftreten können, sind rechts als Energieniveauschema gezeigt. Es treten Niveaus bei den Energiedifferenzen ($E_{e,\nu_e} - E_{g,\nu_g}$) (violett) und ($E_{d,\nu_d} - E_{e,\nu_e}$) (blau) auf. Bei diagonalen Peaks gilt ($E_{e,\nu_e} - E_{g,0}$) = ($E_{e,\nu_e} - E_{g,\nu_g}$). Diese Fälle sind zusätzlich durch grüne Linien hervorgehoben.

entsprechen denjenigen in einem linearen Absorptionsspektrum. Die Äquivalenz ist in Abb. 4.2 anhand eines solchen Spektrums gezeigt. Das lineare Spektrum wurde nach der Methode aus Ref. 77 berechnet² und berücksichtigt die Dipolgeometrie und das Orientierungsmittel. Die Peakpositionen auf der $E_{t'}$ -Achse weisen einen komplizierteren Zusammenhang auf, da hier die Energieunterschiede aller Grundzustands-eigenenergien mit den Eigenenergien der gekoppelten einfach angeregten Zustände ($E_{e,\nu_{e''}} - E_{g,\nu_{g'}}$) sowie von diesen mit allen Eigenenergien des doppelt angeregten Zustands ($E_{d,\nu_{d'}} - E_{e,\nu_{e''}}$) eingehen. Die möglichen Energiedifferenzen³ sind in Abb. 4.2 rechts neben dem 2D-Spektrum gezeigt. In Abb. 4.3 ist ein Ausschnitt des 2D-Spektrums zu finden. Darin sind die Details der Peakstruktur zu erkennen: Viele Peaks besitzen niedrige Intensitäten und die Überlagerung von Peaks erschwert eine eindeutige Identifizierung.

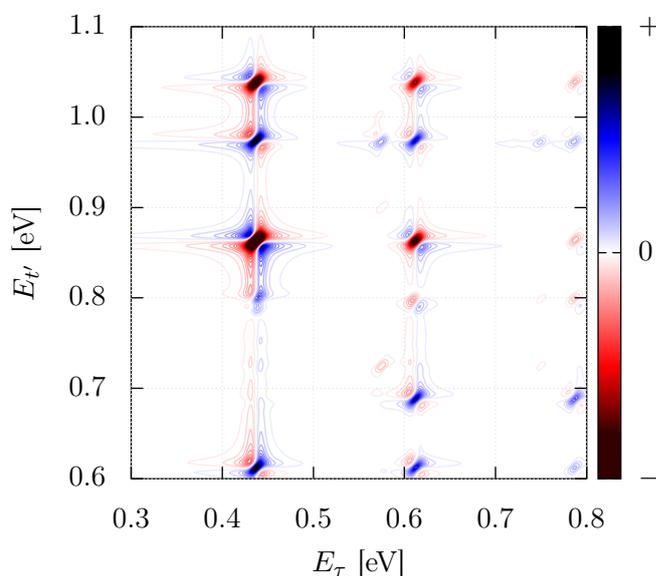


Abbildung 4.3: Detailansicht eines Ausschnitts von Abb. 4.2. Aus Darstellungsgründen sind die Peaks bei der Intensität von ± 0.25 abgeschnitten. Dadurch werden Peaks deutlich kleinerer Intensität sichtbar.

2 Die Berechnung des Absorptionsspektrums erfolgte mit einem Programm von Dr. Christoph Brüning, der dieses freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat.

3 Zur Bestimmung der Energiedifferenzen wurden die Eigenenergien der gekoppelten Zustände wie in Ref. 48 beschrieben berechnet. Die Berechnung entstand in enger Zusammenarbeit mit Julian Erdmannsdörfer.

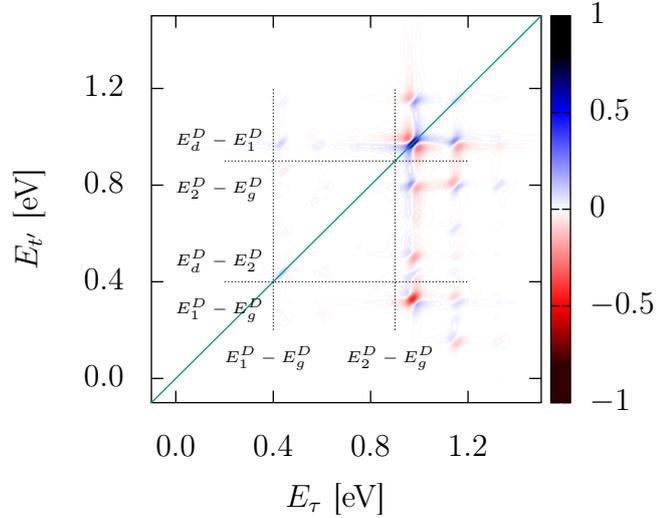


Abbildung 4.4: Vibronisches 2D-Spektrum für ein Homo-Dimer bei $\tilde{\beta} = 60^\circ$ und $T = 25 \text{ eV}^{-1}$ im impulsiven Limit. Zum Vergleich sind die Peakpositionen des rein elektronischen Spektrums analog Abb. 3.6 gezeigt. Die Hauptmerkmale des rein elektronischen Spektrums sind wiederzuerkennen: die Peaks auf der rechten Seite des Spektrum sind deutlich intensiver. Allerdings fallen die Peakpositionen beim vibronischen Spektrum nicht mit den Peakpositionen des elektronischen Spektrum zusammen. Im Vergleich zum elektronischen Spektrum erhält man eine Vielzahl an Peaks.

Um die Unterschiede zwischen dem rein elektronischen und dem vibronischen Spektrum hervorzuheben, ist in Abb. 4.4 das vibronische Spektrum für ein Homo-Dimer für den erweiterten Parametersatz aus Tabelle 4.2 und die Dipolmomentgeometrie von $\tilde{\beta} = 60^\circ$ bei einer Populationszeit von $T = 25 \text{ eV}^{-1}$ gezeigt. Damit ist es direkt vergleichbar mit dem rein elektronischen Spektrum aus Abb. 3.6. Jeder elektronische Peak spaltet in eine Vielzahl an vibronischen Peaks auf.

Die Spektren für die Dipolgeometrien $\tilde{\beta} = 0^\circ, 90^\circ$ und 180° sind in Abb. 4.5 zusammengestellt. Die vibronischen Spektren verhalten sich wie am Beispiel diskutiert. Im Spektrum für 90° ist die zusätzliche Aufspaltung der Nebendiagonalen-Peaks zu erkennen. Dieser Effekt tritt bei allen Dipolgeometrien auf, die von der parallelen oder antiparallelen Anordnung abweichen. Der Grund dafür ist, dass die Energien der gekoppelten einfach angeregten Zustände ein breites Band an nicht-äquidistanten Niveaus ergeben. Diese Eigenenergien besitzen nicht zwingend den gleichen Energie-

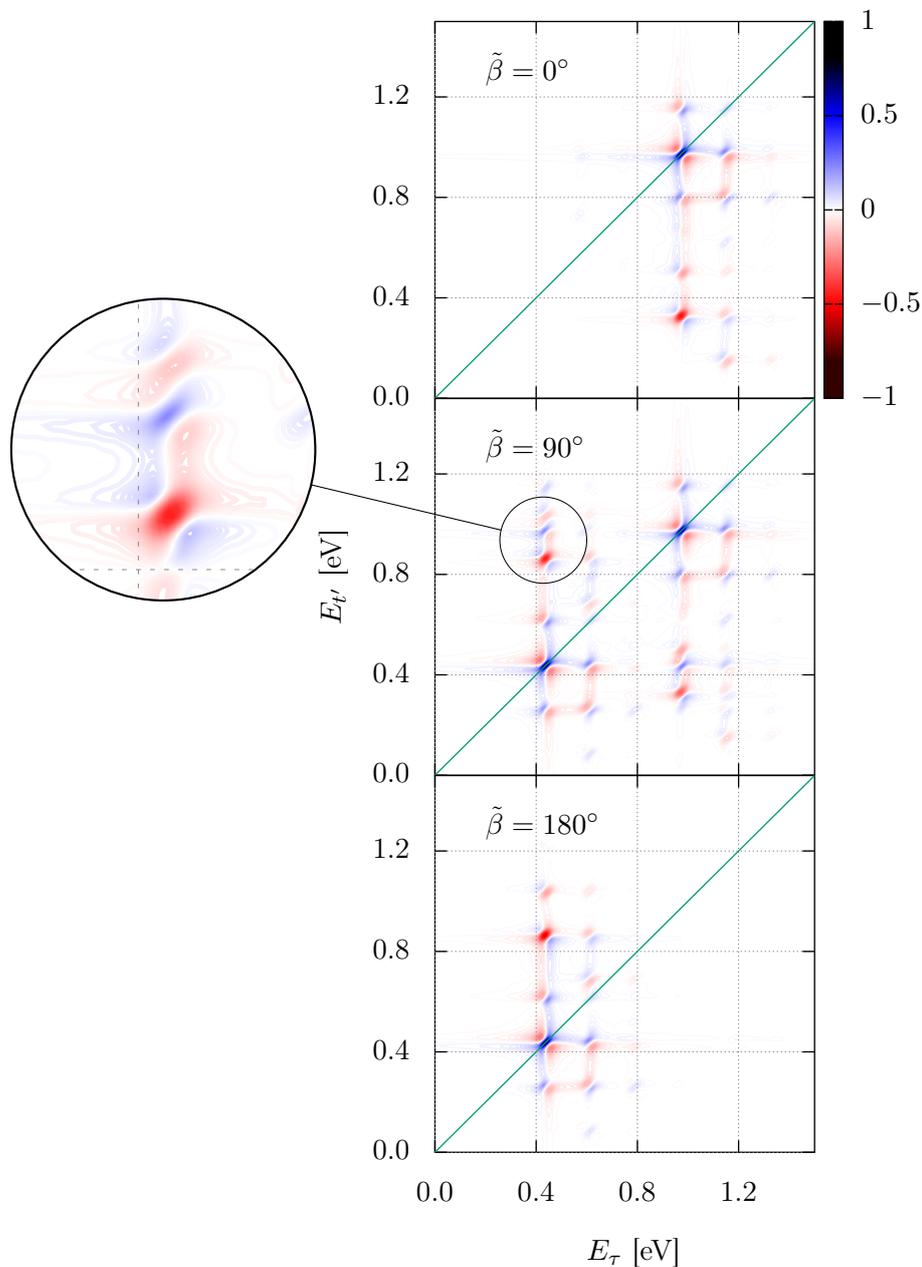


Abbildung 4.5: Vibrationsaufgelöste Photonen-Echo-2D-Spektren für Homo-Dimere der Dipolgeometrien 0° , 90° und 180° . In der Vergrößerung ist die zusätzliche Aufspaltung der Peaks, die durch sich überlagernde Beiträge induziert wird, zu erkennen. Alle Spektren sind auf die jeweilige maximale Intensität normiert.

abstand zu den äquidistanten Niveaus des ungekoppelten Grundzustands oder des doppelt angeregten Zustands. Bei der parallelen und antiparallelen Anordnung überlagern sich bei den Nebendiagonal-Peaks keine Beiträge und die Aufspaltung ist nicht zu beobachten.

Im Folgenden soll die Analyse auf vibronischen Spekten von Hetero-Dimeren erweitert werden. Im Fokus dabei stehen die neu hinzugekommenen Hetero-Dimer-Charakteristiken der elektronisch angeregten Zustände: die Gleichgewichtsabstände $R_{eq,m}$ sowie die Vibrationsfrequenzen $\omega_{1,1}$ und $\omega_{1,2}$. Die Einflüsse dieser Parameter werden zuerst separat voneinander diskutiert. Im Anschluss daran wird ein Beispiel für ein Hetero-Dimer-Spektrum präsentiert, das sich in allen vorgestellten Parametern, die in einem Hetero-Dimer auftreten können, unterscheidet.

4.3.1 Abhängigkeit der Spektren von den Vibrationsfrequenzen

Der Einfluss verschiedener Vibrationsfrequenzen in einem Hetero-Dimer auf die 2D-Spektren ist in der mittleren Spalte von Abb. 4.6 im Vergleich zum Homo-Dimer dokumentiert. Die normierten Hetero-Dimer-Spektren für verschiedene Vibrationsfrequenzen bei $\tilde{\beta} = 90^\circ$ zeigen nur im Detail Unterschiede, obwohl die ungleichen Vibrationsfrequenzen $\omega_{1,1} \neq \omega_{1,2}$ eine Symmetrieänderung induzieren. Durch die verschiedenen Vibrationsfrequenzen der einzelnen Monomere ändern sich die Eigenenergien und die Eigenfunktionen des Systems. Auch die Abhängigkeit der Kopplung zwischen den verschiedenen Zuständen der lokalen Basis vom Überlappintegral der Kernwellenfunktionen führt zu einer anderen Energetik im System. Dies zeigt sich an den Peakpositionen. Der auffälligste Unterschied zum Spektrum des Homo-Dimers ist das Ausbleichen der rechten Seite des Spektrums.

4.3.2 Einfluss der Gleichgewichtsabstände der angeregten Zustände auf die 2D-Spektren

Auch die Gleichgewichtsabstände des Systems in den jeweiligen Vibrationskoordinaten wirken sich auf die Spektren aus. Beispielspektren für verschiedene Gleichgewichtsabstände $R_{eq,1}$ und $R_{eq,2}$ sind in der rechten Spalte in Abb. 4.6 zusammengestellt. Der Gleichgewichtsabstand beeinflusst die Überlappintegrale, die in den Gleichungen (4.22) bis (4.24) auftreten, und somit die Intensität einzelner Peaks im Spektrum. Da die individuelle Kopplung zwischen verschiedenen Energieniveaus auch von den Überlappintegralen abhängt, sind auch in den Spektren bei Variation der Gleichgewichtsabstände andere Peakpositionen zu erwarten.

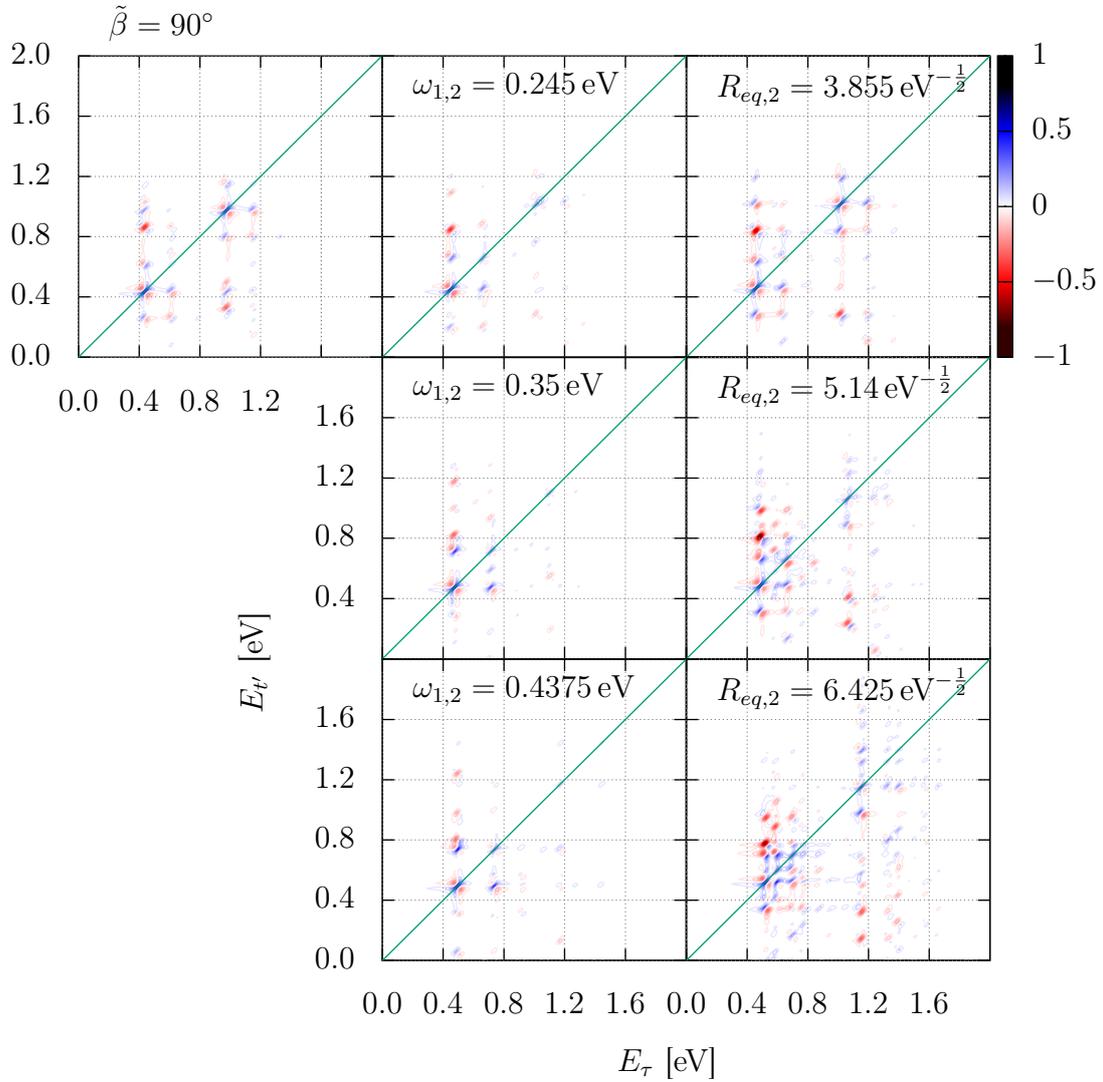


Abbildung 4.6: Vibrationsaufgelöste normierte 2D-Spektren für Hetero-Dimere ($\beta = 90^\circ$), die sich in der Frequenz $\omega_{1,2}$ (mittlere Spalte) oder der Verschiebung im Gleichgewichtsabstand $R_{eq,2}$ (rechte Spalte) unterscheiden. Zum Vergleich ist links oben das entsprechende Spektrum des Homodimers gezeigt. Alle Spektren sind auf die jeweils maximale Intensität normiert.

Um die Spektren für verschiedene Gleichgewichtsabstände erklären zu können, wird im Folgenden die Koordinatentransformation

$$\begin{pmatrix} R_r \\ R_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

mit dem Rotationswinkel

$$\alpha = \arccos \left(\frac{R_{eq,1}}{\sqrt{(R_{eq,1}^2 + R_{eq,2}^2)}} \right) = \arcsin \left(\frac{R_{eq,2}}{\sqrt{(R_{eq,1}^2 + R_{eq,2}^2)}} \right) \quad (4.26)$$

für die Matrixeinträge der 2×2 -Teilmatrix der gekoppelten einfach angeregten Zustände e_1 und e_2 der Potentialmatrix $\hat{V}^D(R_1, R_2)$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{e_1, e_2}^D(R_1, R_2) &= |e_1\rangle \left(V_{e_1}^D(R_1, R_2) \right) \langle e_1| + |e_2\rangle \left(V_{e_2}^D(R_1, R_2) \right) \langle e_2| + \\ &+ |e_1\rangle J \langle e_2| + |e_2\rangle J \langle e_1| \end{aligned} \quad (4.27)$$

durchgeführt. Die entsprechenden Matrixeinträge $V_{e_1}^D(R_1, R_2)$ und $V_{e_2}^D(R_1, R_2)$ ergeben sich aus $\hat{h}_{e_1}^D(R_1, R_2)$ und $\hat{h}_{e_2}^D(R_1, R_2)$ nach den Gleichungen (4.1) und (4.2) wenn die Operatoren der kinetischen Energie

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial R_m^2} \quad (4.28)$$

nicht berücksichtigt werden. Eine ähnlich Potentialtransformation ist in Ref. 78 vorgestellt. Die geometrischen Zusammenhänge der Koordinatentransformation sind in Abb. 4.7 anhand von zwei Beispielen verdeutlicht. Die Transformation der Potentialmatrix $\hat{V}_{e_1, e_2}^D(R_1, R_2) \rightarrow \hat{V}_{e_1, e_2}^D(R_r, R_s)$ ergibt die Matrixeinträge:

$$V_{e_1}^D(R_r, R_s) = \frac{1}{2} \omega^2 \left[\left(R_r - R_{eq,1} \cos \alpha \right)^2 + \left(R_s - R_{eq,1} \sin \alpha \right)^2 \right]$$

und

$$V_{e_2}^D(R_r, R_s) = \frac{1}{2} \omega^2 \left[\left(R_r + R_{eq,2} \sin \alpha \right)^2 + \left(R_s - R_{eq,2} \cos \alpha \right)^2 \right]. \quad (4.29)$$

Die Diagonalelemente der Potentialmatrix lassen sich jeweils nach den Koordinaten R_r und R_s in zwei Summanden aufteilen:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{e_1, e_2}^D(R_r, R_s) &= |e_1\rangle \left(\tilde{V}_{e_1}^D(R_r) + \tilde{V}_{e_1}^D(R_s) \right) \langle e_1| + |e_2\rangle \left(\tilde{V}_{e_2}^D(R_r) + \tilde{V}_{e_2}^D(R_s) \right) \langle e_2| \\ &+ |e_1\rangle J \langle e_2| + |e_2\rangle J \langle e_1|. \end{aligned} \quad (4.30)$$

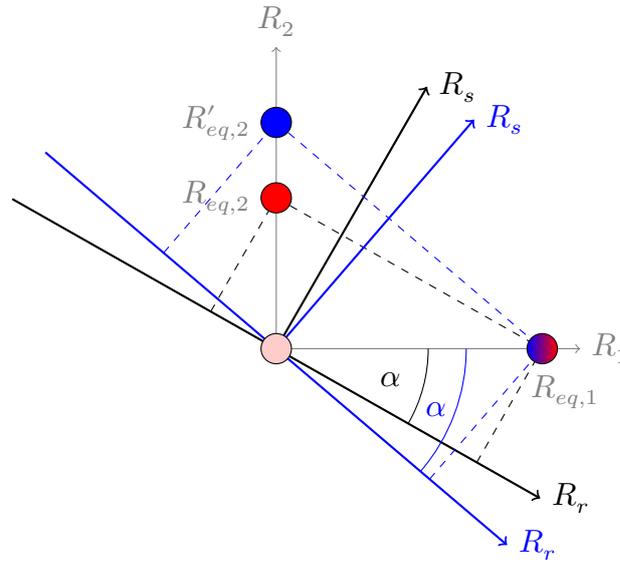


Abbildung 4.7: Koordinatentransformation. Die Potentiale liegen dann jeweils beim gleichen R_s . Wird $R_{eq,2}$ größer (blau), verschiebt sich das Potential entlang der R_r -Achse nach links.

Setzt man die Zusammenhänge aus Gleichung (4.26) ein, zeigt sich, dass die Anteile $\tilde{V}^D(R_s)$ für beide Potentialkurven identisch sind. Um den Einfluss der Kopplung auf die Potentiale zu erkennen, zieht man die Summanden $\tilde{V}^D(R_s)$ auf der Diagonalen heraus und diagonalisiert die verbleibende Matrix. Man erhält als Matrixeinträge die Potentiale $V^-(R_r)$ und $V^+(R_r)$:

$$V^-(R_r) = \frac{1}{2} \left(\tilde{V}_{e_1}^D(R_r) + \tilde{V}_{e_2}^D(R_r) \right) - \sqrt{\left(\tilde{V}_{e_2}^D(R_r) - \tilde{V}_{e_1}^D(R_r) \right)^2 + 4J^2}$$

und

$$V^+(R_r) = \frac{1}{2} \left(\tilde{V}_{e_1}^D(R_r) + \tilde{V}_{e_2}^D(R_r) \right) + \sqrt{\left(\tilde{V}_{e_2}^D(R_r) - \tilde{V}_{e_1}^D(R_r) \right)^2 + 4J^2}. \quad (4.31)$$

Diese sind in Abb. 4.8 gezeigt. Der Einfluss verschiedener Gleichgewichtsabstände bezüglich des Grundzustandes wirkt sich zunehmend stärker auf das Erscheinungsbild des 2D-Spektrums aus. Vergleicht man die rechte Spalte aus Abb. 4.6 mit dem Spektrum für das Homo-Dimer, ist das Spektrum für $R_{eq,2} = 3.855 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ dem des Homo-Dimers, bis auf kleine Intensitätsunterschiede, recht ähnlich. Dies ist darin begründet, dass sich die Potentiale kaum von den Referenzpotentialen ($R_{eq,2} = 2.57 \text{ eV}$) unterscheiden und somit die Dynamik im System annähernd gleich ist.

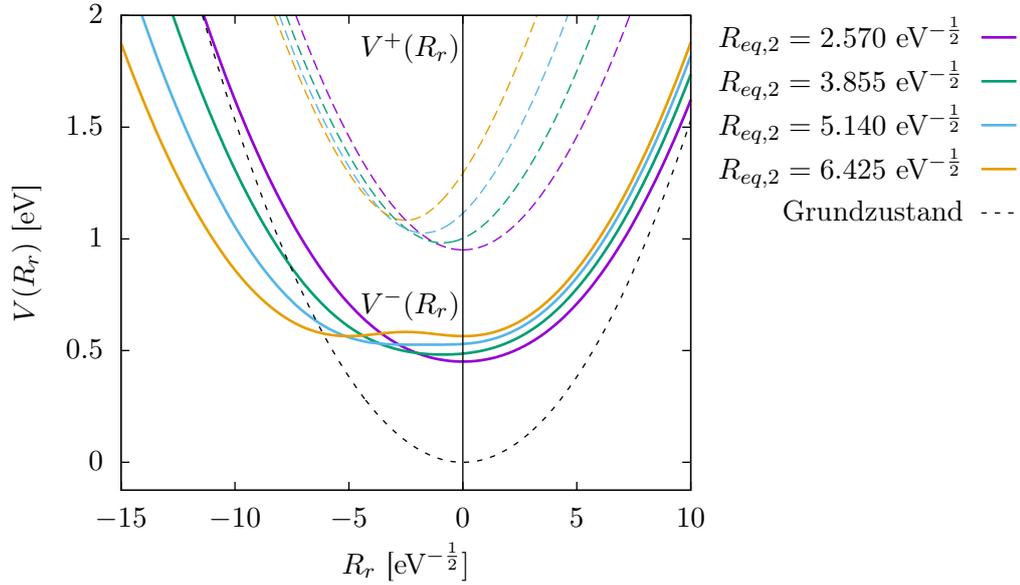


Abbildung 4.8: Potentiale $V^-(R_r)$ und $V^+(R_r)$ der einfach angeregten Dimerzustände für verschiedene Verschiebungen $R_{eq,2}$. Zusätzlich ist das Grundzustandspotential gezeigt. Mit ansteigender Verschiebung wandern die Symmetrieachsen der Potentiale weiter nach links. Die Anregung in das höhere Band ($V^+(R_r)$) erfordert bei großer Verschiebung mehr Energie. Die Potentiale $V^-(R_r)$ gehen von einem barrierefreien Potential zunehmend in ein Doppelminimumpotential über.

Wird der Gleichgewichtsabstand $R_{eq,2}$ weiter vergrößert, flacht das energetisch niedriger liegende Potential zunehmend ab und geht für stark unterschiedliche Gleichgewichtsabstände in ein Doppelmuldenpotential über. In den flacheren Potentialen liegen die Zustände näher beieinander und die Zustandsdichte ist erhöht. Dies kann in den 2D-Spektren an der τ -Achse für kleine Energieunterschiede gut beobachtet werden. Im Gegensatz dazu zeigen die energetisch höher liegenden Potentiale keine starke Veränderung. Der Hauptunterschied liegt in der höheren Grundzustandsenergie und der Verschiebung nach links. Dadurch treten die Peaks entlang der τ -Achse bei zunehmend größeren Energien auf. Die Vibrationsstruktur bleibt in diesem Energiebereich unabhängig von den Gleichgewichtsabständen ähnlich.

Die verschiedenen Potentialformen weisen auf unterschiedliche effektive Kopplungen hin, obwohl in allen Fällen $J = 0.25 \text{ eV}$ gilt. Die effektive Kopplung kann über die Huang-Rhys Faktoren und die dazugehörigen Simpson-Peterson Parameter (SP)

in Bereiche schwacher Kopplung, ($SP < 1$), mittlerer ($SP \approx 1$) und starker Kopplung ($SP > 1$) eingeteilt werden. Den Definitionen⁴ aus Ref. 79 folgend, ergeben sich für die verschiedenen Potentiale die Huang-Rhys Faktoren 0.578, 1.30, 2.31 sowie 3.61. Die entsprechenden Simpson-Peterson Parametern von 1.88, 1.25, 0.94 und 0.75 liegen im Bereich schwacher bis mittlerer und großer effektiver Kopplungsstärken. Die Potentiale in Abb. 4.8 zeigen für die Parameter, die eine mittlere effektive Kopplungsstärke bedingen, einen Verlauf, der von einem Doppelminimumpotential zu einem barrierefreiem flachen Potential übergeht. Für starke effektive Kopplung liegen harmonisch anmutende Potentiale vor.

4.3.3 Vibronische 2D-Spektren am Beispiel eines Perylen-Bisimide Hetero-Dimers

Das in Ref. 75 vorgestellten Hetero-Dimer, bei dem sich die Monomereinheiten in den Parametern E , ω , R_{eq} und $\vec{\mu}$ unterscheiden, soll hier als Basis für die Berechnung des vibronischen Photonen-Echo-Spektrums dienen. Die Parameter aus Tabelle 4.4 liegen den numerischen Berechnungen zugrunde. Die Werte für die Gleichgewichtsabstände R_{eq} werden dabei durch den Zusammenhang mit dem Huang-Rhys Faktor ξ

$$R_{eq} = \xi \sqrt{\frac{2}{\omega}} \quad (4.32)$$

bestimmt.⁵

Tabelle 4.4: Systemparameter für das Hetero-Dimer *or-CP* nach Ref. 75

| Größe | Monomer 1 (orange) | Monomer 2 (rot) | Dimer |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| E_m | 2.350 eV | 2.128 eV | |
| ω_m | 0.175 eV | 0.165 eV | |
| μ_m | 1.00 | 0.81 | |
| $R_{eq,m}$ | $2.975 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ | $2.890 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ | |
| J | | | 0.053 eV |
| $\tilde{\beta}$ | | | 10.6° |

Die normierten Photonen-Echo-Spektren sind in Abb. 4.9 (unten) gezeigt. Weiterhin ist der Schnitt durch die Diagonale des 2D-Spektrums gezeigt (oben). Dieser korreliert mit dem linearen Absorptionsspektrum [80].

4 Huang-Rhys Faktor: $\tilde{\xi} = \frac{\omega}{2\hbar} R_{eq}^2$, Simpson-Peterson Parameter: $SP = \frac{J}{\lambda}$ mit $\lambda = \sqrt{\tilde{\xi}\hbar\omega}$

5 Man beachte die abweichende Definition des Huang-Rhys Faktors: $\xi = R_{eq} \sqrt{\frac{2}{\omega}}$.

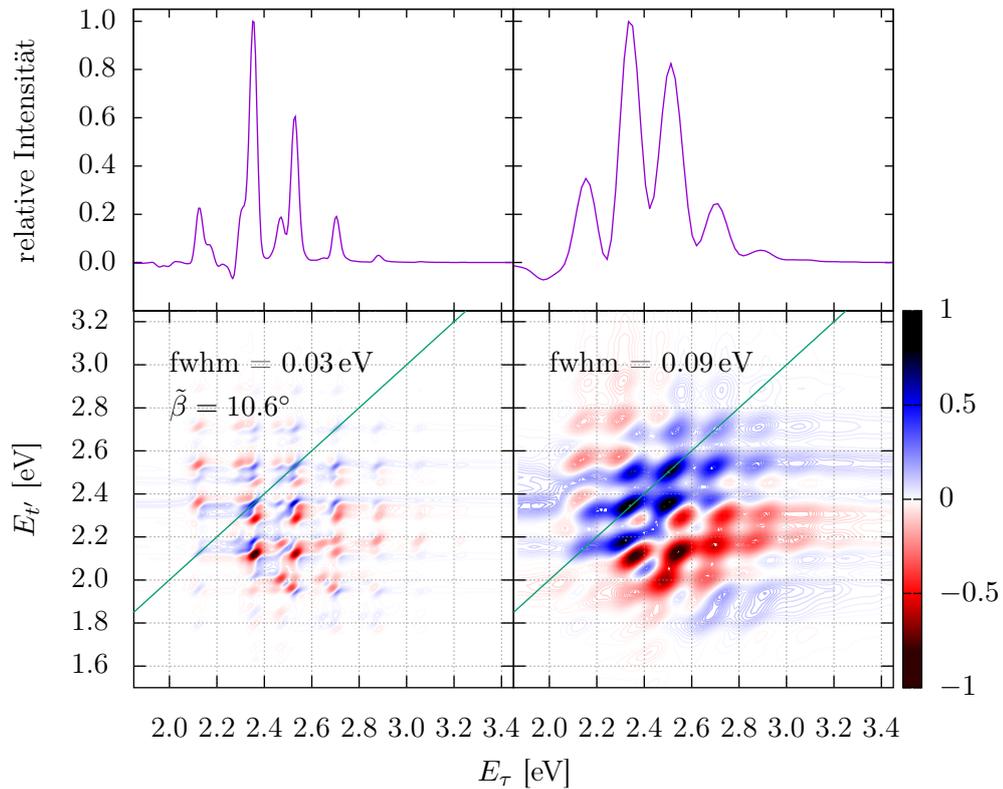


Abbildung 4.9: Normierte 2D-Spektren für verschiedene Verbreiterungen bei Populationszeit $T = 0$ (unten). Der Schnitt durch die Diagonale ist jeweils oberhalb der 2D-Spektren gezeigt und korreliert mit dem linearen Absorptionsspektrum. Durch die zunehmende Linienverbreiterung verschmelzen Peaks und die zugrundeliegende Struktur ist nicht mehr klar differenzierbar. Rückschlüsse auf die exakte Energetik des Systems sind nicht unmittelbar möglich.

Vergleicht man die Schnitte entlang der Diagonalen mit dem Spektrum aus *Figure 5*, Ref. 75, ist die Übereinstimmung in den grundlegenden Eigenschaften für die Verbreiterung von 0.09 eV gewährleistet. Durch die schwache Kopplung der Monomere ist die kopplungsbedingte Aufspaltung der Energieniveaus gering und die Anteile der Spektren, die sich bei großer Kopplung klar separiert im Spektrum zeigen, liegen hier dicht beieinander. Durch die Linienverbreiterung verschmelzen einzelne Peaks zu größeren und eine klare Extraktion der exakten Energetik des Systems sowie der elektronischen Kopplung oder Vibrationsfrequenzen ist nicht ohne Weiteres möglich.

4.3.4 Abhängigkeit der vibronischen 2D-Spektren von der Populationszeit

Auch die Abhängigkeit der vibronischen Spektren von der Populationszeit ist deutlich komplizierter als in der rein elektronischen Betrachtung. Möchte man die Populationszeitabhängigkeit der Peaks im vibronischen Spektrum näher betrachten, bietet es sich an, die analytischen Ausdrücke aus den Gleichungen (4.22) bis (4.24) diesbezüglich zu analysieren. Peaks, die nur Beiträge von I.a-R besitzen, sind T -unabhängig, wenn $E_{g,\nu_g} = E_{g,0}$ gilt. Alle anderen Peaks zeigen eine Abhängigkeit von der Populationszeit. Für den II.b-R- und den III.1a-R Beitrag zur Polarisation ergeben sich Populationszeit-unabhängige Peaks für $E_{e,\nu_{e''}} = E_{e,\nu_e}$. Dies bedeutet, dass nur eine geringe Anzahl an Peaks im Spektrum stationär bei Variation von T bleiben. Detailliertere Untersuchungen zum Verhalten der Peaks bezüglich der Populationszeit finden sich in der Literatur [60, 81–83].

4.3.5 Vergleich der Mittelungsmethoden

Als letzten Punkt sollen die beiden Methoden, mit denen die Orientierungsmittelung ausgeführt werden kann, gegenübergestellt werden. Die bis hierher gezeigten Spektren wurden alle auf Basis der hergeleiteten analytischen Ausdrücke berechnet, also mit Hilfe der dabei auftretenden Geometriefaktoren gemittelt. In den Abb. 4.10 und 4.11 ist der Vergleich der beiden Mittelungsmethoden geführt. Das gemittelte Spektrum, das mit der *sampling*-Methode erhalten wird, setzt sich in diesem Fall für eine Dipolgeometrie ($\tilde{\beta} = 90^\circ$) aus fünf Spektren für verschiedene Winkel φ_e , die der Polarisationsvektor des Feldes mit der x -Achse einschließt, zusammen. Die analytisch gemittelten Spektren können mit dieser Methode zur Mittelung reproduziert werden. Im Beispiel wurde φ_e mit einem Winkelinkrement von $\Delta\varphi_e = 36^\circ$ abgetastet. Die einzelnen Spektren für feste Dipol-Geometrie zeigen deutliche Unterschiede und erst durch die Überlagerung dieser wird das Intensitätsverhältnis und die Lini-

enform korrekt wiedergegeben. Aus numerischer Sicht ist die *sampling*-Methode leichter zu implementieren. Da die Zerlegung der Dynamik in die speziellen Pfade nicht notwendig ist, kann die Dimensionalität der Zustandsvektoren konstant gehalten werden. Die notwendigen Wiederholungen dieses *brute-force*-Ansatzes für verschiedene Winkel φ_ϵ ist aus Sicht der Rechenzeit aber nicht optimal. Die *sampling*-Methode ist dabei aber nicht auf die störungstheoretische Berechnung der Polarisati-on beschränkt und kann auch zur Berechnung orientierungsgemittelter 2D-Spektren mit nicht-störungstheoretischen Ansätzen herangezogen werden.

Um einen Eindruck über die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Mittelungsmethoden zu erhalten soll ein Vergleich mit expliziten Werten geführt werden. Die numerischen Berechnungen wurden auf einem ein Ortsgrid von -18 bis $18 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ mit 64 Stützstellen durchgeführt. Die maximale Verzögerungszeit τ und die Detektionszeit t' wurden jeweils für 420 Zeitschritte mit einem Zeitinkrement von $dt = 0.5 \text{ eV}^{-1}$ propagiert. Diese Zeit wird benötigt, um im Spektrum die spektrale Auflösung von $\text{fwhm}_E = 0.03 \text{ eV}$ zu erzielen. Die Pulsmitte T_1 wurde bei 50 Zeitschritten gesetzt. Für die elektronischen Spektren liegen die *sampling*-Methode und die analytische-Methode zeitlich auf dem gleichen Niveau. Da das rein elektronische Problem komplett analytisch gelöst werden kann, besteht auch die Möglichkeit nur die Polarisati-on nach Gleichung (2.53) zu berechnen, ohne dass eine numerische Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung explizit notwendig ist. Diese Methode ist die effektivste Berechnungsart für die elektronische Polarisation dritter Ordnung bzw. der elektronischen 2D-Spektren. Alle drei Berechnungsarten benötigen nur wenige Sekunden an Rechenzeit ($< 10 \text{ s @ 1 CPU}$). Eine komplette analytische Lösung scheidet beim Übergang zum vibronischen Problem aus. Der Vergleich der anderen beiden Berechnungsmethoden zeigt, dass die störungstheoretische Berechnung mit der Mittelung über analytische Geometriefaktoren circa um den Faktor zwei schneller ist ($\approx 14 \text{ min @ 16 CPUs}$) als die *sampling*-Methode (bei fünf abgetasteten Winkeln ϵ_φ ($\approx 6 \text{ min pro Winkel @ 16 CPUs}$)).

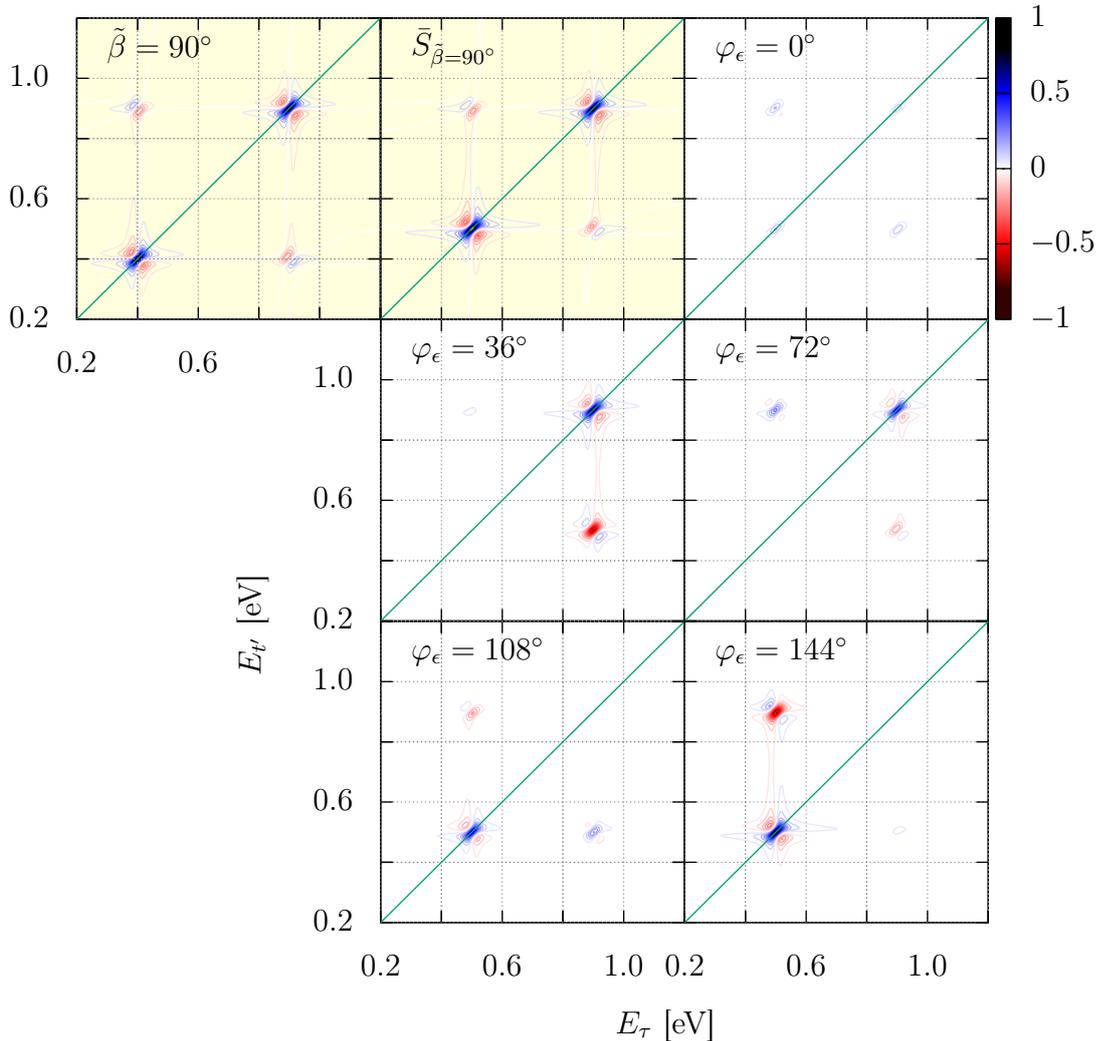


Abbildung 4.10: *Gelblich hinterlegt*: Normierte orientierungsgemittelte Photonen-Echo-Spektren für das elektronische Homo-Dimer bei $\tilde{\beta} = 90^\circ$. Dem linken Spektrum liegt die analytische Mittelungsmethode zugrunde. Das rechte Spektrum wurde mit der *sampling*-Methode erhalten. Es setzt sich aus den Spektren für eine feste Geometrie des Systems bezüglich des Polarisationsvektors φ_{ϵ} zusammen (weißer Hintergrund). Die Schrittweite der Abtastung erfolgt mit $\Delta\varphi_{\epsilon} = 36^\circ$. Die beiden Mittelungsmethoden liefern äquivalente Spektren. Die Spektren mit fester Geometrie sind auf die höchste vorkommende Intensität normiert, damit der relative Beitrag zum gemittelten Spektrum \tilde{S} erkennbar ist.

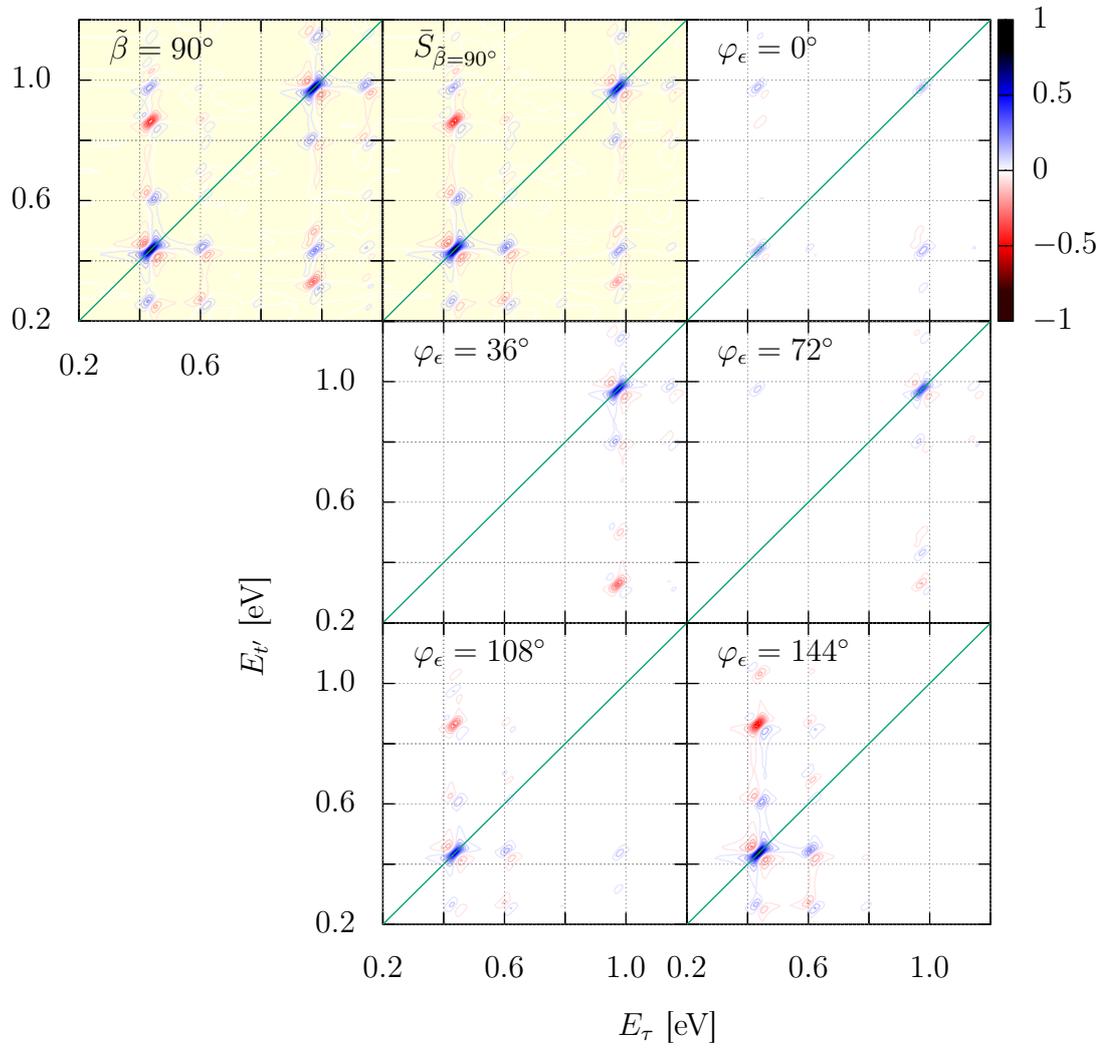


Abbildung 4.11: Analog Abb. 4.10 für vibronischen Photonen-Echo-Spektren.

4.4 Numerische Berechnung von vibronischen 2D-Spektren

Basis für die numerische Berechnung der analytisch orientierungsgemittelten 2D-Spektren für die Detektionsrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ bilden die Gleichungen (4.14) bis (4.17), deren einzelne Terme numerisch bestimmt werden sollen. Dafür werden die Zeitentwicklungen von 14 Zustandsvektoren verschiedener Ordnung benötigt.

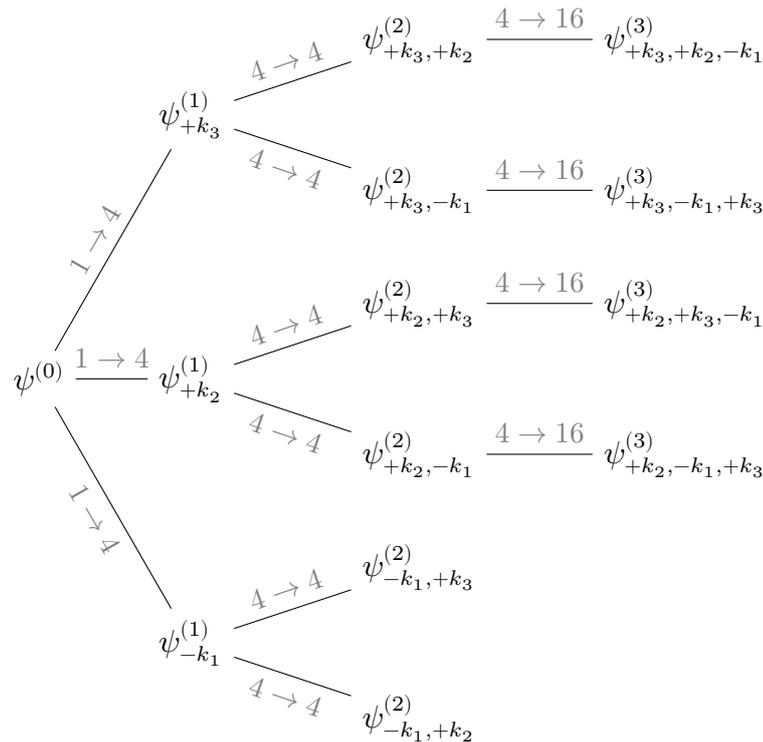


Abbildung 4.12: Abhängigkeiten der verschiedenen, in Korrektur n -ter Ordnung Störungstheorie entwickelten Wellenfunktionen. Gezeigt sind die 14 Wellenfunktionen, die, unabhängig von der Zeitordnung der Feldwechselwirkungen, maximal benötigt werden, um die Polarisation dritter Ordnung in die Detektionsrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ für die in dieser Arbeit vorgestellten Dimere zu berechnen. Die Anzahl benötigter Komponenten im Zustandsvektor bei der in Abschnitt 4.4.1 präsentierte *on-the-fly*-Projektions-Methode ist über den Verbindungslinien in grauer Schrift angegeben.

Diese sind in Abb. 4.12 zusammengestellt. Damit jeder einzelne Zustandsvektor mit dem entsprechenden Matrixelement des Zeitentwicklungsoperators propagiert, wird während der Wechselwirkungen mit den elektrischen Feldern in jedem Zeitschritt eine Projektion

$$\hat{P}_m = |m\rangle\langle m| \quad (4.33)$$

des Zustandsvektors

$$|\psi\rangle = \sum_n |\chi_n\rangle |\phi_{n,\nu_n}\rangle \quad (4.34)$$

auf einen elektronischen Zustand m des Systems durchgeführt. Dabei gilt $n, m \in \{g, e_1, e_2, d\}$. Damit können die einzelnen Propagationspfade aus Gleichungen (4.14) bis (4.17), die für die Berücksichtigung der Winkelmittelung essentiell sind, extrahiert werden. Die einzelnen Pfade der Startwellenfunktion können exemplarisch für eine dritte Ordnung Wellenfunktion folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$|\psi_{m'''' , m'''' | m'' | m', m | g}^{(3)}(t - T_1)\rangle = \hat{P}_{m''''} \hat{U}^J(t') \hat{P}_{m''''} \uparrow \downarrow \hat{U}(T) \hat{P}_{m''} \uparrow \downarrow \hat{P}_{m'} \hat{U}^J(\tau) \hat{P}_m \uparrow |\psi_g^{(0)}(T_1)\rangle \quad (4.35)$$

mit

$$m, m', m'', m'''' \in \{e_1, e_2\} \text{ und } m'' \in \{g, d\} .$$

Dabei beschreibt \hat{U}^J die Zeitentwicklung in den gekoppelten Zuständen und \hat{P}_m die Projektion auf den elektronischen Zustand m . Der Index am Zustandsvektor erlaubt es, von rechts nach links gelesen, den Propagationspfad nachzuvollziehen. Die vertikalen Striche symbolisieren dabei eine Feldwechselwirkung. Die vollständige Zeitentwicklung der Zustandsvektoren folgen dem Schema aus Abb. 4.13. Die Polarisation dritter Ordnung entspricht dann einer mit den Geometriefaktoren gewichteten Summe der einzelnen Beiträge. Die Gewichtungsfaktoren können aus den Tabellen in Anhang A.6 entnommen werden.

Das Photonen-Echo-Signal in die Signalrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ soll für die Pulsconfiguration $t_{k_1} < t_{k_2} < t_{k_3}$ berechnet werden. Dafür werden zunächst die beitragenden Feynman-Diagramme aus Abb. 2.6 als I.a-R, II.b-R und III-1a-R identifiziert. Anschließend werden für jedes Feynman-Diagramm die Wechselwirkungszeitpunkte $T_x, T_{x'}$ und $T_{x''}$ mit Hilfe von Abb. 4.1 bestimmt. Für den Pfad I.a-R gilt:

$$T_x = T_1, \quad T_{x'} = T_2, \quad T_{x''} = T_3 . \quad (4.36)$$

Kennt man die Zeitabhängigkeiten, können die Gleichungen (4.14) bis (4.17) ausgewertet werden. Für das Beispiel I.a-R kann Gleichung (4.13) herangezogen und für

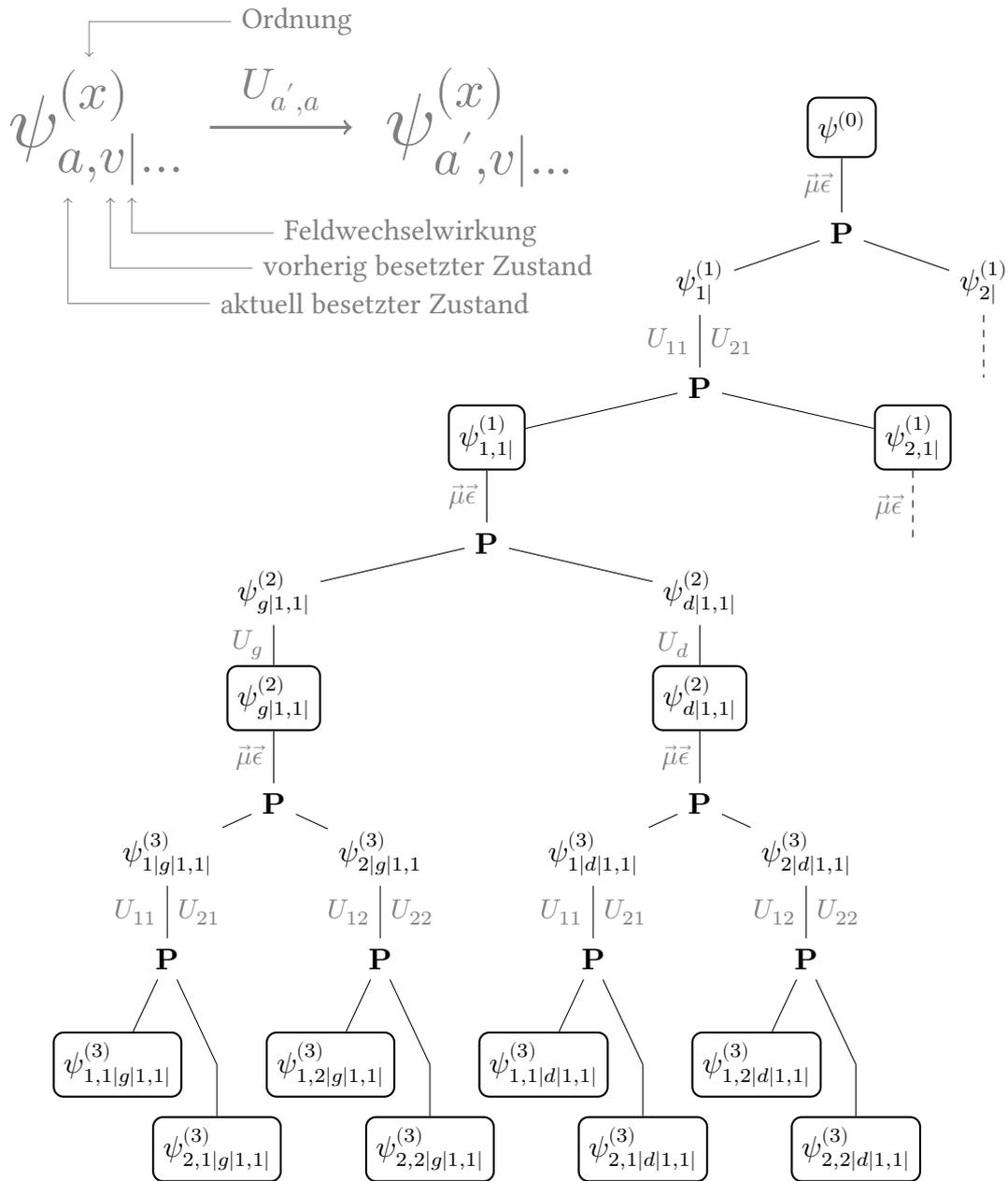


Abbildung 4.13: Propagationsschema für die Zustandsvektoren bis zur dritten Ordnung. Die Indizes an den Zustandsvektoren lassen auf den Propagationsspfad zurückschließen. Diese Pfade korrelieren direkt mit den Termen in Anhang A.6 und vereinfachen die passende Zuordnung der Geometriefaktoren. Die umrandeten Zustandsvektoren gehen in die Polarisationssterme ein. Bei jeder Projektion \mathbf{P} wird der Zustandsvektor in zwei Zustandsvektoren aufgespalten, die anschließend unabhängig voneinander betrachtet werden. An den Gabelungen unterscheiden sich die Äste im ersten Index an der Wellenfunktion. Diese sind nach $g \leftrightarrow d, 1 \leftrightarrow 2$ vertauscht.

die passenden Wechselwirkungszeitpunkte ausgewertet werden. Die resultierenden Ausdrücke werden numerisch berechnet. Die Zustandsvektoren können effektiv in einem Kurzzeitalgorithmus mit der *Split-Operator-Methode* [84] propagiert werden. Die Zeitentwicklung gekoppelter Systeme innerhalb dieser Methode ist in den Ref. 60, 77 vorgestellt. Für die Winkelmittelung wird jeder Pfad mit dem Mittel des dazugehörigen dipolmomentabhängigen Vorfaktors gewichtet. Die gemittelten Vorfaktoren können aus Tabelle 4.3 entnommen werden. Jeder Term wird dann mit dem entsprechenden Faktor aus Gleichung (4.18) gewichtet und zur Gesamtpolarisation addiert, die über Fouriertransformationen in die Spektralfunktion bzw. das Spektrum übersetzt werden kann.

Statt eine große Anzahl vierkomponentiger Wellenvektoren zu propagieren, ist es auch möglich, die Projektionen durch geschickte Modifikation der Operatoren in die Dimensionalität der Zustandsvektoren zu verschieben. Diese *on-the-fly-Projektions-Methode* soll im Folgenden vorgestellt werden.

4.4.1 *On-the-fly-Projektions-Methode*

Damit bei den Projektionen nicht zwingend eine Vervielfachung der Zustandsvektoren notwendig ist, können die Operatoren und die Anzahl der Komponenten in einem Zustandsvektor modifiziert werden. So wird für Wellenfunktionen in nullter Ordnung eine Komponente, für erste und zweite Ordnung jeweils vier und für die dritte Ordnung 16 Komponenten benötigt (siehe auch Abb. 4.12). Zentrales Element dieser Methode ist die Modifikation des Wechselwirkungsoperators

$$\hat{W} = -\hat{\omega}E(t) \text{ mit } \hat{\omega} = \vec{\mu}\vec{\epsilon} \quad (4.37)$$

und eine Anpassung der Zeitentwicklungsoperatoren. Die Matrixeinträge $\vec{\mu}_1\vec{\epsilon}$ und $\vec{\mu}_2\vec{\epsilon}$ von $\hat{\omega}$ werden alle auf eins gesetzt, da die Stärke der Dipolmomente und die Polarisation der einfallenden Felder über die Gewichtungsfaktoren berücksichtigt werden. In einem weiteren Schritt wird für jedes elektrische Feld, das mit dem System interagiert, ein individuelles $\hat{\omega}_n$ definiert. Dabei werden die Dimensionen der Operatoren $\hat{\omega}_n$ angepasst und die Matrixeinträge passend umsortiert. Diese modifizierten Operatoren können in einer knappen Darstellung geschrieben werden, dafür sind im Folgenden große Teilmatrizen mit Null-Einträgen mit $0_{z \times s}$ (z , für Zeile, s für Spalte) abgekürzt. Diese Teilmatrizen sind für eine besser Lesbarkeit durch eine vertikale

operatoren

$$\begin{aligned} \hat{U}(\Delta t) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \tilde{H} \Delta t} \\ \text{mit } \tilde{H} &\in \{ \hat{H}^{(0)}, \hat{H}_{4 \times 4, \text{bd}}^{(1)}, \hat{H}_{k, 4 \times 4, \text{diag}}^{(2)}, \hat{H}_{16 \times 16}^{(3)} \} \\ \text{und } k &\in \{g, d\}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Die Hamiltonoperatoren sind dabei so modifiziert, dass sie im Zusammenspiel mit den angepassten Wechselwirkungsoperatoren die *on-the-fly*-Projektion ermöglichen und alle Einzelpfade, die zur Polarisation beitragen, generieren. Die verschiedenen Hamiltonoperatoren nehmen folgende Gestalt an⁶:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{h}_g^D, \quad (4.40)$$

$$\hat{H}_{4 \times 4, \text{bd}}^{(1)} = \begin{pmatrix} \hat{h}_{e_1}^D & J & 0 & 0 \\ J & \hat{h}_{e_2}^D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{h}_{e_1}^D & J \\ 0 & 0 & J & \hat{h}_{e_2}^D \end{pmatrix}, \quad (4.41)$$

$$\hat{H}_{k, 4 \times 4, \text{diag}}^{(2)} = \begin{pmatrix} \hat{h}_k^D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{h}_k^D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{h}_k^D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hat{h}_k^D \end{pmatrix} \quad \text{mit } k \in \{g, d\}, \quad (4.42)$$

$$\hat{H}_{16 \times 16}^{(3)} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{4 \times 4, \text{bd}}^{(1)} & 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} \\ 0_{4 \times 4} & \hat{H}_{4 \times 4, \text{bd}}^{(1)} & 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} \\ 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} & \hat{H}_{4 \times 4, \text{bd}}^{(1)} & 0_{4 \times 4} \\ 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} & \hat{H}_{4 \times 4, \text{bd}}^{(1)} \end{pmatrix}. \quad (4.43)$$

Die Hamiltonoperatoren für ungerade Störungsordnungen beschreiben dabei die gekoppelte Dynamik in den einfach angeregten Zuständen. Durch die blockdiagonale Form (Index: bd) findet die gezielte Selektion der Matrixelemente des Zeitentwicklungsoperators der jeweiligen Propagationspfade statt. Welcher Hamiltonoperator auf den Zustandsvektor wirkt, wird durch die Ordnung der Wellenfunktion und im Falle von $\hat{H}_{k, 4 \times 4, \text{diag}}^{(2)}$ von der besetzten Komponente $k \in \{g, d\}$ des Zustandsvektors

⁶ Zur besseren Übersichtlichkeit ist die Abhängigkeit der Operatoren von den Vibrationskoordinaten R_1 und R_2 weggelassen.

bestimmt. Wenn alle 14 Zustandsvektoren bekannt sind, können die einzelnen Beiträge zur Polarisation dritter Ordnung berechnet werden. Welche Komponenten der Zustandsvektoren kombiniert werden müssen und welcher Geometriefaktor eingeht, ergibt sich aus Abb. 4.13 und kann durch Kombination von Anhang A.6 mit Tabelle 4.3 erhalten werden.

Im Gegensatz dazu ist bei der *sampling*-Methode keine Modifikation der Operatoren und der Zustandsvektoren erforderlich um die Zeitentwicklung des Systems zu bestimmen. Auch hier wird zur numerischen Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung auf die effektive *Split-Operator*-Methode zurückgegriffen. Die numerische Umsetzung der Propagation ist vergleichsweise einfach. Zur Mittelung der Spektren muss die Berechnung allerdings ausreichend oft für verschiedene Winkel φ_ϵ wiederholt werden um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

5 Vibronische 2D-Spektren eines Monomers in dissipativer Umgebung

Im Folgenden stehen die Photonen-Echo-Spektren in die Signalrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ eines vibronischen Modellsystems in dissipativer Umgebung im Zentrum des Interesses. Dieses soll als offenes Quantensystem innerhalb eines System-Bad-Ansatzes behandelt und durch eine stochastische Schrödingergleichung beschrieben werden. Basis dafür bilden die theoretischen Grundlagen zum Dichtematrixformalismus zur Beschreibung von Zustandsgemischen und die daraus ableitbare Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix. Durch den *quantum-state-diffusion*-Ansatz gelingt es, die Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix durch ein ausreichend großes Ensemblemittel über eine stochastische Propagation von Zustandsvektoren auszudrücken. Innerhalb des stochastischen Ansatzes soll im Folgenden der Einfluss der System-Bad-Wechselwirkung auf störungstheoretisch berechnete 2D-Spektren untersucht werden. Die Effekte werden anhand von numerischen Ergebnissen diskutiert. Abschließend wird auf einige numerische Aspekte näher eingegangen.

5.1 System-Bad-Ansatz

Der Dichtematrix-Formalismus (siehe z.B. Ref. 85) erlaubt es, Zustandsgemische zu beschreiben. Dazu gehören beispielsweise Systeme, die mit ihrer Umgebung in Wechselwirkung treten. Die Zeitentwicklung der Dichtematrix wird durch die von-Neumann Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [\hat{H}, \rho(t)] \quad (5.1)$$

beschrieben. Zentraler Bestandteil ist dabei der Kommutator des Hamiltonoperators \hat{H} mit dem Dichteoperator¹ $\rho(t)$. Da der quantenmechanische Zustand der Umgebung meist von geringem Interesse ist, wird in dieser Arbeit nur der effektive Einfluss der Umgebung auf das System betrachtet. Um ein offenes Quantensystem (*open-quantum system*) zu beschreiben, ist es üblich als ersten Schritt, den Gesamthamiltonoperator

1 Der Dichteoperator bzw. die Dichtematrix wird in dieser Arbeit durchgängig mit $\rho(t)$ bezeichnet, ohne dass der Operatorcharakter explizit als solcher gekennzeichnet wird.

in einen System- ($\hat{H}^S(r)$) und einen Badhamiltonoperator ($\hat{H}^B(R)$) sowie einen Wechselwirkungsoperator ($\hat{I}(r, R)$) zu zerlegen (System-Bad-Ansatz):

$$\hat{H}(r, R) = \underbrace{\hat{H}^S(r) + \hat{H}^B(R)}_{\hat{H}_0} + \hat{I}(r, R). \quad (5.2)$$

Die Badkoordinaten werden dabei durch R und die Systemkoordinaten durch r beschrieben. Die Umgebung, in der sich das System befindet, wird als eine große Anzahl von harmonischen Oszillatoren mit den Frequenzen ω_k^B genähert, wodurch sich der Hamiltonoperator des Bades zu

$$\hat{H}^B(R) = \hbar \sum_k \omega_k^B \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k \quad (5.3)$$

ergibt [86]. Die Bad-Oszillatoren werden dabei durch die nicht-hermiteschen Operatoren \hat{b}_k^\dagger (Erzeuger) und \hat{b}_k (Vernichter) beschrieben (siehe Anhang B.1), die sich linear aus dem Orts- und dem Impulsoperator zusammensetzen. Die System-Bad-Wechselwirkung

$$\hat{I}(r, R) = \hbar \sum_k (g_k \hat{s}^\dagger \hat{b}_k + g_k^* \hat{s} \hat{b}_k^\dagger) = \hbar (\hat{s}^\dagger \Gamma + \hat{s} \Gamma^\dagger). \quad (5.4)$$

wird im einfachsten Fall als bilinear angenommen [86] und durch die Operatoren des Systems \hat{s}, \hat{s}^\dagger und die Operatoren des Bades \hat{b}, \hat{b}^\dagger beschrieben. Dabei ist \hat{s} ein beliebiger Operator im Systemhilbertraum und g_k sind komplexe Zahlen, die die Stärke der Wechselwirkung des k -ten Badoszillators mit dem System erfasst. Um den effektiven Einfluss der Umgebung näher betrachten zu können, bietet sich ein Wechsel in das Wechselwirkungsbild oder auch *interaction-picture* an, da in dieser Darstellung die Bewegungsgleichung ausschließlich vom Wechselwirkungsoperator bestimmt wird [58]. Der Darstellungswechsel vom Schrödinger- in das Wechselwirkungsbild ist für die von-Neumann Gleichung in Anhang B.2 erläutert. Die Bewegungsgleichung des Dichteoperators nimmt im *interaction-picture*, nachfolgend durch den Index I gekennzeichnet, die Form

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(r, R, t) = [\hat{I}_I(r, R, t), \rho_I(r, R, t)] \quad (5.5)$$

an. Die formale Integration der von-Neumann Gleichung (siehe auch Anhang B.2) führt zu dem Ausdruck

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(r, R, t) = [\hat{I}_I(r, R, t), \rho_I(r, R, t_0)] - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\hat{I}_I(r, R, t), [\hat{I}_I(r, R, t'), \rho_I(r, R, t')]] . \quad (5.6)$$

Um nur den effektiven Einfluss der System-Bad-Wechselwirkung auf die Systemobservablen zu berücksichtigen, wird das Bad *ausgespart* [86]. Man erhält einen von den Badkoordinaten unabhängigen Ausdruck für die Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I^{red}(r, t) = \mathbf{Tr}_B \left\{ [\hat{I}_I(r, R, t), \rho_I(r, R, t_0)] \right\} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \mathbf{Tr}_B \left\{ [\hat{I}_I(r, R, t), [\hat{I}_I(r, R, t'), \rho_I(r, R, t')]] \right\} . \quad (5.7)$$

Bei der Berechnung der Spur bedient man sich verschiedener Näherungen. So soll für Zeiten $t \leq t_0$ das System und das Bad unkorreliert sein, d.h.:

$$\rho(r, R, t_0) \approx \rho(r, t_0) \rho^B(R, t_0) . \quad (5.8)$$

Durch diese Annahme faktorisiert der Dichteoperator bei $t = t_0$ in einen reinen System- und einen reinen Badanteil. Geht man weiterhin davon aus, dass das Bad vom System nur unwesentlich beeinflusst wird, kann dieses als konstant angenommen werden

$$\rho^B(R, t) \approx \rho^B(R, t_0) \equiv \rho^B \quad (5.9)$$

und der Dichteoperator faktorisiert für alle Zeiten t . Da sich unter diesen Bedingungen das Bad kontinuierlich im thermischen Gleichgewicht bei einer gegebenen Temperatur T befindet, gilt [86]

$$\rho^B = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}_B} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} . \quad (5.10)$$

Dabei tritt die Zustandssumme Z des Bades auf. Nach dem Aussparen des Bades (siehe auch Anhang B.3) erhält man die Bewegungsgleichung für die reduzierte Dichtematrix im Wechselwirkungsbild

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \rho_I^{red}(r, t) = \int_{t_0}^t dt' \{ & \\
& \left(\hat{s}(t') \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}^\dagger(t) - \hat{s}^\dagger(t) \hat{s}(t') \rho_I^{red}(r, t') \right) \langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle + \\
& \left(\hat{s}^\dagger(t') \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}(t) - \hat{s}(t) \hat{s}^\dagger(t') \rho_I^{red}(r, t') \right) \langle \Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rangle + \\
& \left(\hat{s}^\dagger(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}(t') - \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}(t') \hat{s}^\dagger(t) \right) \langle \Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rangle^* + \\
& \left. \left(\hat{s}(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}^\dagger(t') - \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}^\dagger(t') \hat{s}(t) \right) \langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle^* \right\} \quad (5.11)
\end{aligned}$$

mit den Badkorrelationsfunktionen

$$\langle \Gamma_I^\dagger(t) \Gamma_I(t') \rangle = \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t-t')} \frac{1}{e^{\beta\omega_k^B} - 1} \quad (5.12)$$

und

$$\langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle = \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t-t')} \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega_k^B}}. \quad (5.13)$$

Im Folgenden wird eine Temperatur des Bades von $T = 0$ angenommen. Wertet man die Badkorrelationsfunktionen für die Grenzwerte der Exponentialfunktionen für $T \rightarrow 0$ aus, tragen nur noch die Terme zur Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix bei, die die Badkorrelationsfunktion

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle = \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t-t')} \quad (5.14)$$

enthalten. Die Badkorrelationsfunktionen können, wenn hinreichend viele Frequenzen ω_k^B vorliegen und diese dicht beieinander liegen, auch als kontinuierliche Funktion $J(\omega)$ aufgefasst werden:

$$\begin{aligned}
\langle \Gamma(t) \Gamma^\dagger(t') \rangle &= \int_0^\infty d\omega J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} = \int_{-\infty}^\infty d\omega J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} \Theta(\omega) \\
&= \sqrt{(2\pi)} \mathcal{F} \left[J(\omega) \Theta(\omega) \right]. \quad (5.15)
\end{aligned}$$

Die Badkorrelationsfunktion entspricht somit der rechtsseitigen Fouriertransformierten (\mathcal{F}) der effektiven spektralen Dichte $J(\omega)$. Für die konstante effektive spektrale

Dichte $J(\omega) = \gamma\pi^{-1}$ erhält man:

$$\langle \Gamma(t)\Gamma^\dagger(t') \rangle = \gamma\delta(t-t') + i\frac{\gamma}{\pi(t-t')}. \quad (5.16)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (5.11) ein und betrachtet ausschließlich die Markov-Dynamik, d.h. das Bad ist zeitlokal ($t' = t$) und besitzt keine „Erinnerung“ an frühere Prozesse, ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_I^{red}(r, t) = \gamma\left(2\hat{s}_I(t)\rho_I^{red}(r, t)\hat{s}_I^\dagger - \hat{s}_I^\dagger(t)\hat{s}(t)\rho_I^{red}(r, t) - \rho_I^{red}(r, t)\hat{s}_I^\dagger(t)\hat{s}_I(t)\right). \quad (5.17)$$

Durch die Rücktransformation in das Schrödingerbild wird dieser Ausdruck zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho^{red}(r, t) = & -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}^S, \rho^{red}(r, t)] \\ & + \gamma(2\hat{s}\rho^{red}(r, t)\hat{s}^\dagger - \hat{s}^\dagger\hat{s}\rho^{red}(r, t) - \rho^{red}(r, t)\hat{s}^\dagger\hat{s}). \end{aligned} \quad (5.18)$$

Die Zeitentwicklung setzt sich somit aus einer kohärenten Propagation und der Korrektur, die die System-Bad-Wechselwirkung beinhaltet, zusammen. Diese Gleichung ist äquivalent zur Master-Gleichung in Lindblad-Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho^{red}(r, t) = & -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \rho^{red}(r, t)] \\ & + \sum_m (2\hat{L}_m\rho^{red}(r, t)\hat{L}_m^\dagger - \hat{L}_m^\dagger\hat{L}_m\rho^{red}(r, t) - \rho^{red}(r, t)\hat{L}_m^\dagger\hat{L}_m), \end{aligned} \quad (5.19)$$

wobei der Lindblad-Operator $\hat{L}_1 = \sqrt{\gamma}\hat{s}$ ist. Weitere Lindbladoperatoren treten für den hier beschriebenen Fall der bilinearen System-Bad Wechselwirkung bei $T = 0$ nicht auf.

5.2 Der *Quantum-state-diffusion*-Ansatz

Wie eingangs erwähnt, kann die Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix auch durch eine stochastische Schrödingergleichung ausgedrückt werden, die im Mittel über ein ausreichend großes Ensemble zur Propagation der reduzierten Dichtematrix äquivalent ist:

$$\overline{|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|} = \rho^{red}(r, t). \quad (5.20)$$

Diese Bedingung wird bei einer Temperatur von null Kelvin erfüllt, wenn die Zeitentwicklung des Zustandsvektors durch

$$d|\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi\rangle dt + \sum_m (2\langle L_m^\dagger\rangle L_m - L_m^\dagger L_m - \langle L_m^\dagger\rangle\langle L_m\rangle) |\psi\rangle dt + \sum_m (L_m - \langle L_m\rangle) |\psi\rangle d\xi \quad (5.21)$$

gegeben ist. Dabei besitzen die einzelnen Realisierungen die gleichen Anfangsbedingungen, unterliegen aber verschiedenen Zeitentwicklungen, da diese durch eine stochastische Fluktuation beeinflusst werden. Die Äquivalenz dieser stochastischen Schrödingergleichung zur Master-Gleichung in Lindblad-Form wurde von Gisin und Percival in Ref. 51 gezeigt und ist in Anhang B.4 nachvollzogen. Gleichung (5.21) enthält neben der kohärenten Zeitentwicklung des Systems einen Drift- und einen Fluktuationsterm. Der stochastische Charakter der Gleichung entstammt dem komplexwertigen Wiener-Inkrement $d\xi$. Dieses erfüllt, Ref. 51 folgend, die Bedingung

$$\overline{d\xi^* d\xi} = 2dt . \quad (5.22)$$

Jedes dieser komplexwertigen normierten Wiener-Inkremente kann durch zwei voneinander unabhängige reelle Wiener-Prozesse W_1 und W_2 beschrieben werden:

$$d\xi(t) = (W_1(t) + iW_2(t)) \quad (5.23)$$

Die reellen Wiener-Prozesse sollen dabei auf die Zufallszahlen dx und dy zurückgeführt werden. Damit Gleichung (5.22) erfüllt ist, setzt man $W_1(t) = \sqrt{dt} dx$ und $W_2(t) = \sqrt{dt} dy$, wobei für die gaußverteilten Zufallszahlen mit Mittelwert null und der Varianz eins

$$\begin{aligned} \overline{dx} &= 0 , \\ \overline{dy} &= 0 , \\ \overline{dx dy} &= 0 , \\ \overline{dx^2} &= \overline{dy^2} = 1 \end{aligned} \quad (5.24)$$

gelten muss. Im Anhang B.5 wird eine weitere in der Literatur verbreitete Normierung des Wiener-Inkrementes und die damit einhergehende leicht andere Form der stochastischen Schrödingergleichung vorgestellt.

Im Folgenden wird, ausgehend von Gleichung (5.21) und dem für die Temperatur $T = 0$ interessanten Lindblad-Operator $\hat{L}_1 = \sqrt{\gamma}\hat{s}$, die zeitliche Entwicklung eines

Zustandsvektors näher betrachtet. Die stochastische Schrödingergleichung lautet in diesem Fall

$$d|\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi\rangle dt + \gamma\left(2\langle\hat{s}^\dagger\rangle\hat{s} - \hat{s}^\dagger\hat{s} - \langle\hat{s}^\dagger\rangle\langle\hat{s}\rangle\right)|\psi\rangle dt + \sqrt{\gamma}(\hat{s} - \langle\hat{s}\rangle)|\psi\rangle d\xi. \quad (5.25)$$

Für den Systemoperator \hat{s} , der in die System-Bad-Wechselwirkung eingeht, wird typischerweise entlang einer Koordinate eine gewichtete Linearkombination aus Orts- und Impulsoperator gewählt [87]:

$$\hat{s} = a\hat{x} + b\hat{p}. \quad (5.26)$$

Dabei sind a und b komplexe Zahlen, die folgende Bedingungen erfüllen müssen [88]:

$$|a|^2 > 0, \quad |b|^2 > 0. \quad (5.27)$$

Erfüllen die beiden Koeffizienten zusätzlich die Bedingung

$$\Re(a)\Re(b) = -\Im(a)\Im(b), \quad (5.28)$$

kann die stochastische Schrödingergleichung in Terme, die ausschließlich vom Impulsoperator und in Terme, die nur vom Ortsoperator abhängen, umgeschrieben werden. Somit treten keine $\hat{p}\hat{x}$ -Mischterme auf und die stochastische Schrödingergleichung kann mittels der *Split-Operator*-Methode [84] numerisch integriert werden.

5.3 Das Photonen-Echo-Signal des Monomers

Für das vibronische Monomer kann der Systemhamiltonoperator \hat{H}^S anhand Gleichung (4.2) erhalten werden. Eine Differenzierung zwischen verschiedenen Monomeren (Index m) ist nicht notwendig, da nur noch eine Monomereinheit von Interesse ist. Die elektronischen Niveaus $|n\rangle$ können eindeutig mit $|g\rangle$ (elektronischer Grundzustand) und $|e\rangle$ (elektronisch angeregter Zustand) bezeichnet werden. Der Systemhamiltonoperator

$$\hat{H}^S = \sum_n |n\rangle \hat{h}_n \langle n| \quad \text{mit } n \in \{g, e\} \quad (5.29)$$

setzt sich somit aus zwei elektronischen Zuständen mit harmonisch genäherten Potentialen für die Kernbewegung zusammen.

Die Kernbewegung wird im Folgenden derart von der Umgebung beeinflusst, dass es zu einem strahlungsfreien Verlust der Vibrationsenergie innerhalb des jeweiligen elektronischen Zustands kommt. Diese Energie wird monodirektional vom System

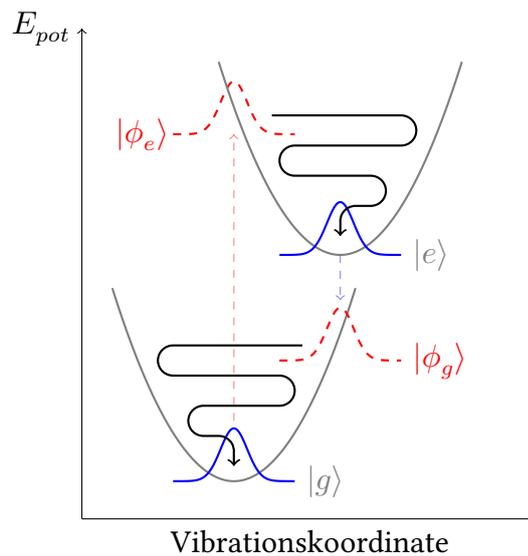


Abbildung 5.1: Gezeigt ist das Modellsystem eines Monomers in einem Wärmebad mit $T = 0$. Das System besteht aus dem elektronischen Grundzustand $|g\rangle$ und dem elektronisch angeregten Zustand $|e\rangle$. Wird durch einen elektronischen Übergang ein Wellenpaket $|\phi_e\rangle$ im angeregten Zustand erzeugt, wird von diesem die Vibrationsenergie an das Bad abgegeben bis das Wellenpaket den Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustands erreicht. Erzeugt ein weiterer Puls ein Wellenpaket $|\phi_g\rangle$ im elektronischen Grundzustand, unterliegt dieses ebenfalls dem badinduzierten *vibrational cooling* und somit einer dissipativen Dynamik. Die Wellenpakete, die im jeweiligen elektronischen Zustand eine hohe Energie besitzen sind rot, diejenigen, die eine niedrige Energie besitzen, blau dargestellt.

an das Bad abgegeben (Wärmebad bei Temperatur null Kelvin). Badinduzierte elektronische Übergänge $|e\rangle \rightarrow |g\rangle$ im System werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Induzieren Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern vibronische Übergänge im System, kann innerhalb der angeregten Zustände eine dissipative Dynamik beobachtet werden. Dabei wird die Vibrationsenergie nach und nach an das Bad abgegeben (*vibrational cooling*). Dieses Phänomen ist in Abb. 5.1 veranschaulicht. Für dieses dissipative Modellsystem soll im Folgenden das zweidimensionale Spektrum, korrespondierend zum Photonen-Echo-Signal in die Signalrichtung $\vec{k}_s = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$, berechnet werden. Um die verschiedenen Quantenpfade, die zu den Spektren beitragen, zu identifizieren, kann man auf die Feynman-Diagramme aus Abb. 2.6 zurückgreifen. Da sich das Monomer aus zwei elektronischen Zuständen zusammensetzt, spielen alle Feynman-Diagramme, in denen der doppelt angeregte Zustand auftritt, keine Rolle. Dies ist bei den Diagrammen der Gruppen III und IV der Fall. Im Folgenden konzentriert sich die Arbeit ausschließlich auf die rephasierenden Signalanteile. Für den Fall, dass die Populationszeit $T = 0$ gewählt wird, wechselwirken die Pulse 2 und 3 gleichzeitig mit dem System. Paare der verbleibenden Quantenpfade der Gruppen I und II beschreiben exakt das gleiche Feynman-Diagramm und dürfen nur einfach in die Berechnung des Signals eingehen. Die übrigen Quantenpfade sind ununterscheidbar, wenn die elektrischen Felder im impulsiven Limit behandelt werden und es verbleibt nur der Quantenpfad Ia.R, der in der Berechnung berücksichtigt werden muss. Die analytische Betrachtung dieses Quantenpfads und die dazugehörigen Spektren sind für den nicht-dissipativen Fall in Ref. 60 detailliert behandelt. In der rein elektronischen Betrachtung erwartet man einen diagonalen Peak im Spektrum bei $E_\tau = E_e - E_g$ und $E_{t'} = E_e - E_g$. Wird das Modell vibronisch betrachtet, zeigt sich um diesen Peak eine ausgeprägte Vibrationsstruktur. Der Einfluss des Bades auf diese Vibrationsstruktur soll im Folgenden näher analysiert werden.

5.3.1 Stochastische Schrödingergleichung mit zeitabhängiger Störungstheorie

Um das zweidimensionale Photonen-Echo-Spektrum für das dissipative vibronische Monomer-Modell berechnen zu können, wird zuerst die stochastische Schrödingergleichung (siehe Gleichung (5.21)) mit der störungstheoretischen Berechnung der Polarisation dritter Ordnung (siehe auch Abschnitt 2.5) verknüpft. Eine geometrische Mittelung über die Ausrichtung der Monomere in einer Probe ist hier nicht notwendig, da sich diese nur in einem globalen Faktor äußert [58]. Der Zustandsvektor lautet

$$|\psi\rangle = |\phi_g\rangle|g\rangle + |\phi_e\rangle|e\rangle \quad (5.30)$$

mit den Vibrationsanteilen $|\phi_g\rangle, |\phi_e\rangle$ in den beiden elektronischen Zuständen $|g\rangle, |e\rangle$. Wird der Gesamtzustandsvektor störungstheoretisch nach der Anzahl der Wechselwirkungen entwickelt

$$|\psi^{(012)}\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle, \quad (5.31)$$

lassen sich auch die einzelnen störungstheoretische Zustandsvektoren in der Basis der elektronischen Wellenfunktionen darstellen:

$$|\psi^{(012)}\rangle = |\phi_g^{(0)}\rangle|g\rangle + |\phi_e^{(0)}\rangle|e\rangle + |\phi_g^{(1)}\rangle|g\rangle + |\phi_e^{(1)}\rangle|e\rangle + |\phi_g^{(2)}\rangle|g\rangle + |\phi_e^{(2)}\rangle|e\rangle. \quad (5.32)$$

Wird davon ausgegangen, dass sich das System zu Beginn im vibronischen Grundzustand befindet, verschwindet die Komponente $|\phi_e^{(0)}\rangle|e\rangle$ und damit sowohl die Korrektur erster Ordnung $|\phi_g^{(1)}\rangle|g\rangle$ als auch die Korrektur zweiter Ordnung $|\phi_e^{(2)}\rangle|e\rangle$ im Zustandsvektor. Damit lautet der Zustandsvektor bis zur ersten Ordnung

$$|\psi^{(01)}\rangle = |\phi_g^{(0)}\rangle|g\rangle + |\phi_e^{(1)}\rangle|e\rangle \quad (5.33)$$

und der Zustandsvektoren bis zur zweiten Ordnung

$$|\psi^{(012)}\rangle = |\phi_g^{(0)}\rangle|g\rangle + |\phi_e^{(1)}\rangle|e\rangle + |\phi_g^{(2)}\rangle|g\rangle. \quad (5.34)$$

Höhere Ordnungen sind für die Berechnung des Photonen-Echo-Signals für das vibronische Monomer-Modell nicht notwendig. Sind Erwartungswerte von Interesse, berechnen sich diese für einen Zustandsvektor m -ter Ordnung für einen Operator \hat{O} , der diagonal in der Basis der elektronischen Funktionen $|g\rangle$ und $|e\rangle$ ist, nach:

$$\frac{\langle \psi^{(0 \dots m)} | \hat{O} | \psi^{(0 \dots m)} \rangle}{\langle \psi^{(0 \dots m)} | \psi^{(0 \dots m)} \rangle} = \frac{\sum_{k,k'}^m \langle \phi_g^{(k)} | \hat{O} | \phi_g^{(k')} \rangle + \sum_{l,l'}^m \langle \phi_e^{(l)} | \hat{O} | \phi_e^{(l')} \rangle}{\sum_{k,k'}^m \langle \phi_g^{(k)} | \phi_g^{(k')} \rangle + \sum_{l,l'}^m \langle \phi_e^{(l)} | \phi_e^{(l')} \rangle} \quad (5.35)$$

mit

$$k, k' \in \{0, 2, 4, \dots\} \quad \text{und} \quad l, l' \in \{1, 3, \dots\}. \quad (5.36)$$

Dabei gibt die Ordnung m die maximale Größe der Elemente k, k', l und l' an. Im Folgenden wird die Kurzschreibweise

$$\langle \hat{O}^{0 \dots m} \rangle = \langle \hat{O}_g^{0 \dots m} \rangle + \langle \hat{O}_e^{0 \dots m} \rangle$$

mit

$$\begin{aligned} \langle \hat{O}_g^{0 \dots m} \rangle &= \frac{\sum_{k,k'}^m \langle \phi_g^{(k)} | \hat{O} | \phi_g^{(k')} \rangle}{\sum_{k,k'}^m \langle \phi_g^{(k)} | \phi_g^{(k')} \rangle + \sum_{l,l'}^m \langle \phi_e^{(l)} | \phi_e^{(l')} \rangle}, \\ \langle \hat{O}_e^{0 \dots m} \rangle &= \frac{\sum_{l,l'}^m \langle \phi_e^{(l)} | \hat{O} | \phi_e^{(l')} \rangle}{\sum_{k,k'}^m \langle \phi_g^{(k)} | \phi_g^{(k')} \rangle + \sum_{l,l'}^m \langle \phi_e^{(l)} | \phi_e^{(l')} \rangle} \end{aligned} \quad (5.37)$$

für den Erwartungswert bis zur m -ten Ordnung verwendet.

Die System-Bad-Wechselwirkung kann ebenfalls in je eine Komponente, korrespondierend zu den elektronischen Zuständen, zerlegt werden, da nur die Vibrationsenergie an das Bad abgegeben wird und keine elektronischen Übergänge über die System-Bad-Wechselwirkung induziert werden können. Somit kann der Lindbladoperator als Summe über die beiden zustandsspezifischen Lindbladoperatoren \hat{L}_g und \hat{L}_e aufgefasst werden. Der Lindbladoperator

$$\hat{L} = |g\rangle \hat{L}_g \langle g| + |e\rangle \hat{L}_e \langle e| \quad (5.38)$$

in diesem System ist in der elektronischen Basis diagonal. Die jeweiligen Matrixeinträge sind dabei als

$$\begin{aligned} \hat{L}_g &= \sqrt{\gamma_g} (a_g \hat{q}_g + b_g \hat{p}_g), \\ \hat{L}_e &= \sqrt{\gamma_e} (a_e \hat{q}_e + b_e \hat{p}_e) \end{aligned} \quad (5.39)$$

mit den Definitionen

$$\begin{aligned} \hat{q}_g &= \hat{r} - r_{eq_g}, \\ \hat{q}_e &= \hat{r} - r_{eq_e} \end{aligned} \quad (5.40)$$

gegeben. Wertet man die stochastische Schrödingergleichung (Gleichung (5.21)) für den in der elektronischen Basis diagonalen Lindbladoperator innerhalb des störungstheoretischen Ansatzes für einen Zustandsvektor bis in zweiter Ordnung aus, ergibt

sich der Ausdruck

$$\begin{aligned}
d|\psi^{(012)}\rangle = & -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi^{(012)}\rangle dt \\
& + \left(2(\langle\hat{L}_g^\dagger\rangle + \langle\hat{L}_e^\dagger\rangle)\hat{L}_g dt - \hat{L}_g^\dagger\hat{L}_g dt \right. \\
& - (\langle\hat{L}_g^\dagger\rangle + \langle\hat{L}_e^\dagger\rangle)(\langle\hat{L}_g\rangle + \langle\hat{L}_e\rangle)dt \\
& + \hat{L}_g d\xi - (\langle\hat{L}_g\rangle + \langle\hat{L}_e\rangle)d\xi \left. \left((|\phi_g^{(0)}\rangle + |\phi_g^{(2)}\rangle)|g\rangle \right) \right) \\
& + \left(2(\langle\hat{L}_g^\dagger\rangle + \langle\hat{L}_e^\dagger\rangle)\hat{L}_e dt - \hat{L}_e^\dagger\hat{L}_e dt \right. \\
& - (\langle\hat{L}_g^\dagger\rangle + \langle\hat{L}_e^\dagger\rangle)(\langle\hat{L}_g\rangle + \langle\hat{L}_e\rangle)dt \\
& + \hat{L}_e d\xi - (\langle\hat{L}_g\rangle + \langle\hat{L}_e\rangle)d\xi \left. \left(|\phi_e^{(1)}\rangle|e\rangle \right) \right). \tag{5.41}
\end{aligned}$$

Nimmt man die gleiche Dissipationskonstante γ für den elektronischen Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand an und fordert, dass die Koeffizienten $a_g = a_e$ und $b_g = b_e$ paarweise gleich sind, kann die stochastische Schrödingergleichung für den Zustandsvektor zweiter Ordnung näher spezifiziert werden:

$$\begin{aligned}
d|\psi^{(012)}(t)\rangle = & -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi^{(012)}\rangle dt \\
& + \left(2\gamma(|a|^2Q + ab^*P)\hat{q}_g dt - \gamma|a|^2\hat{q}_g^2 dt + \sqrt{\gamma}a(\hat{q}_g - Q) d\xi \right. \\
& + 2\gamma(a^*bQ + |b|^2P)\hat{p}_g dt - \gamma|b|^2\hat{p}_g^2 dt + \sqrt{\gamma}b(\hat{p}_g - P) d\xi \\
& \left. - i\hbar\gamma a^*b dt - \gamma(|a|^2Q^2 + |b|^2P^2) dt \right) \left((|\phi_g^{(0)}\rangle + |\phi_g^{(2)}\rangle)|g\rangle \right) \\
& + \left(2\gamma(|a|^2Q + ab^*P)\hat{q}_e dt - \gamma|a|^2\hat{q}_e^2 dt + \sqrt{\gamma}a(\hat{q}_e - Q) d\xi \right. \\
& + 2\gamma(a^*bQ + |b|^2P)\hat{p}_e dt - \gamma|b|^2\hat{p}_e^2 dt + \sqrt{\gamma}b(\hat{p}_e - P) d\xi \\
& \left. - i\hbar\gamma a^*b dt - \gamma(|a|^2Q^2 + |b|^2P^2) dt \right) \left(|\phi_e^{(1)}\rangle|e\rangle \right) \tag{5.42}
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
Q & = \langle\hat{q}_g^{012}\rangle + \langle\hat{q}_e^{012}\rangle, \\
P & = \langle\hat{p}_g^{012}\rangle + \langle\hat{p}_e^{012}\rangle. \tag{5.43}
\end{aligned}$$

Der Zustandsvektor in zweiter Ordnung teilt sich deutlich in Anteile des elektronischen Grund- und des elektronisch angeregten Zustands auf. Allerdings beeinflussen sich die Anteile wechselseitig über die Kombinationen der jeweiligen Erwartungswerte von Impuls und Ort. Es ist somit nicht möglich, die Polarisation nur über die entsprechenden Korrekturen der Wellenfunktion zu berechnen, da sonst der gegenseitige Einfluss der anderen Komponente nicht berücksichtigt wird. Um die Zustandsvektoren niedrigerer Ordnung zu erhalten, werden nur die Anteile bis zu dieser Ordnung berücksichtigt. Dazu werden alle Indizes aus Gleichung (5.42), die höher als die gewünschte Ordnung sind, weggelassen und die Zustandsvektoren höherer Ordnung gleich null gesetzt.

In der numerischen Berechnung werden die einzelnen Zustandsvektoren innerhalb eines Kurzzeitpropagationsschemas nach jedem Propagationsschritt auf die Norm gebracht, die vor der Zeitentwicklung vorlag:

$$|\psi(t + dt)\rangle = \sqrt{\frac{N(t)}{N(t + dt)}} \hat{U}(dt)|\psi(t)\rangle$$

mit

$$N(t) = \|\psi(t)\|^2 \quad \text{und} \quad N(t + dt) = \|\psi(t + dt)\|^2. \quad (5.44)$$

Dies ist notwendig, da die Normerhaltung nur im Mittel und linear in dt erhalten ist. Setzt man die Koeffizienten

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \quad (5.45)$$

und

$$b = i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \quad (5.46)$$

entspricht der Operator des Systems \hat{s} , der in die System-Bad-Wechselwirkung eingeht, den Vibrations-Auf- und Absteigeoperatoren im jeweiligen elektronischen Zustand. Diese Wahl der System-Bad-Kopplung ist in der Literatur weit verbreitet (siehe z.B. Ref. 86, 87).

Informationen über das System werden in Form von Erwartungswerten, die sich als arithmetisches Mittel

$$\overline{\langle \hat{O}^{0\dots m} \rangle} = \frac{1}{N_r} \sum_{j=1}^{N_r} \left(\langle \hat{O}_g^{0\dots m} \rangle_j + \langle \hat{O}_e^{0\dots m} \rangle_j \right) \quad (5.47)$$

über die N_r einzelnen Realisierungen j erhalten. Von Interesse sind auch die Erwartungswerte, die sich für eine bestimmte Ordnung der Wellenfunktion ergeben,

da diese einem elektronischen Zustand zugeordnet werden können und somit die dissipative Dynamik eines Anteils der Gesamtwellenfunktion widerspiegeln:

$$\overline{\langle \hat{O}^m \rangle} = \frac{1}{N_r} \sum_{j=1}^{N_r} \frac{\langle \psi_j^{(m)}(t) | \hat{O} | \psi_j^{(m)}(t) \rangle}{\langle \psi_j^{(m)}(t) | \psi_j^{(m)}(t) \rangle}. \quad (5.48)$$

In Abb. 5.2 sind die nach Gleichung (5.48) berechneten Orts- und Energieerwartungswerte der einzelnen Ordnung der Wellenfunktion gezeigt.

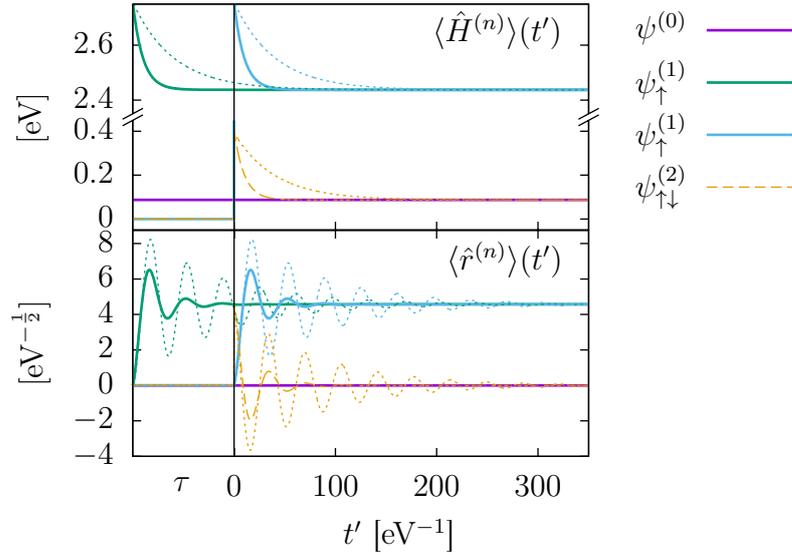


Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf des Energie- (oben) und Ortserwartungswertes (unten) bei $\tau = 100 \text{ eV}^{-1}$ und $\gamma = 0.0125 \text{ eV}$ (gepunktet) und 0.025 eV (durchgezogen). Die Wechselwirkung mit den elektrischen Feldern ist im impulsiven Limit berücksichtigt. Die Energieerwartungswerte der Zustandsvektoren in den verschiedenen Ordnungen nehmen, wenn sie sich nicht im Grundzustand befinden, mit $\exp[-2\gamma t]$ ab, wohingegen die Ortserwartungswerte nach dem funktionalen Zusammenhang $\exp[-\gamma t]$ abfallen.

Wie in Abb. 5.1 schematisch skizziert, gibt das System durch Wechselwirkung mit der Umgebung im Mittel Energie an die Umgebung ab. Damit geht auch eine Relaxation des Systems zum Gleichgewichtsabstand einher. Dieses Verhalten spiegelt sich in den Erwartungswerten für die Energie und den Ort wider. Jede Ordnung der Wellenfunktion zeigt dabei das Verhalten eines gedämpften harmonischen Oszillators.

Die Ortserwartungswerte fallen exponentiell mit $-\gamma t$ und die Energieerwartungswerte mit $-2\gamma t$, wie für einen gedämpften harmonischen Oszillator üblich [89, 90], ab. Die Ortserwartungswerte konvergieren dabei gegen den Gleichgewichtsabstand, die Energieerwartungswerte gegen die Nullpunktsenergie des jeweiligen elektronischen Zustands. Je größer die Dissipationskonstante gewählt wird, desto schneller relaxiert das System in den jeweiligen vibronischen Grundzustand.

5.3.2 Polarisation dritter Ordnung und 2D-Spektren für das Monomer in dissipativer Umgebung

Nachfolgend steht die Polarisation dritter Ordnung als Basis der Photonen-Echo-Spektren im Fokus. Da das Signal nur in der entsprechenden *phase-matching*-Richtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ von Interesse ist, wird bei der Berechnung der Polarisation ausschließlich die dritte Ordnung

$$\mathcal{P}^{(3)}(\tau, t') = \langle \psi^{(2)}(\tau, t') | \hat{\vec{\mu}} \vec{\epsilon} | \psi^{(1)}(\tau, t') \rangle \quad (5.49)$$

betrachtet. Im Unterschied zu den Spektren der Modelle ohne System-Bad-Wechselwirkung, die in Kapitel 2 bis 4 dieser Arbeit vorgestellt wurden, genügt es nicht, nur die Korrekturen zum Zustandsvektor in der benötigten Ordnung zu berechnen, da in der stochastischen Propagation die anderen Ordnungen bzw. Korrekturen Einfluss auf die Zeitentwicklung haben. Die Zustandsvektoren, die in die Polarisation eingehen werden bis zur benötigten Ordnung entwickelt ($\psi^{(012)}$ und $\psi^{(01)}$) und komplett stochastisch propagiert. In die Berechnung der Polarisation dritter Ordnung gehen dann jedoch nur die benötigten Vektoreinträge, die mit der Korrektur der entsprechenden Ordnung korreliert sind, ein. Wird der volle Zustandsvektor bis zur benötigten Ordnung bei der Berechnung der Polarisation berücksichtigt, erhält man Beiträge zum Spektrum, die Signalen in anderen Richtungen entsprechen.

Die Polarisation in die Signalrichtung $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ ist für verschiedene Werte der Dissipationskonstante γ in Abb. 5.3 gezeigt. Gut zu erkennen ist die oszillierende Struktur der Polarisation im dissipationfreien Fall ($\gamma = 0$). Mit größerer Dissipationskonstante γ verschwindet diese Struktur im Bereich großer Verzögerungszeiten τ und langer Detektionszeiten t' zunehmend, während in den Bereichen kurzer Zeiten die Struktur klar erkennbar bleibt. Im Grenzfall sehr großer Dissipationskonstanten ist nur noch im Bereich sehr kurzer Zeiten eine Ähnlichkeit mit der Ausgangsstruktur festzustellen. Dieses Verhalten wird auch gut ersichtlich, wenn man sich Schnitte durch der Polarisation für verschiedene Verzögerungszeiten τ_c und verschiedene Detektionszeiten t'_c betrachtet. Diese sind in Abb. 5.4 gezeigt. Entlang beider Achsen fällt das Signal nur zu Beginn ab und pendelt sich dann auf eine feste Amplitude ein.

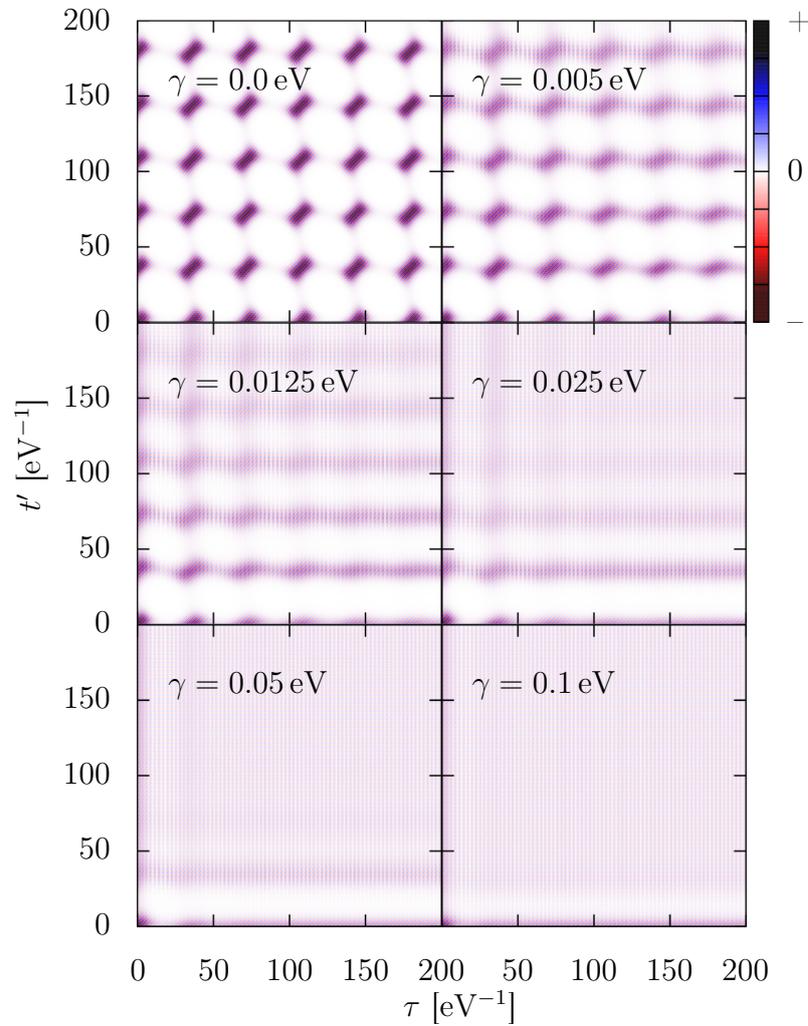


Abbildung 5.3: Polarisationen, die den Spektren aus Abb. 5.5 zugrunde liegen. Mit steigender Dissipationskonstante γ nimmt die Amplitude des Signals schneller ab.

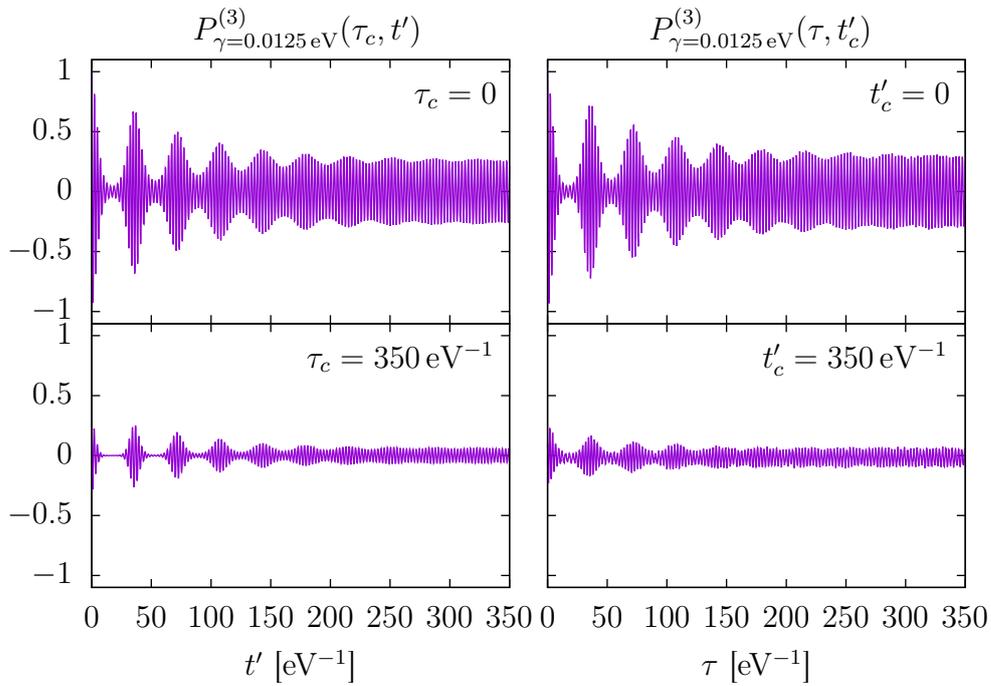


Abbildung 5.4: Schnitte durch die reelle Polarisation dritter Ordnung für feste Verzögerungszeiten $\tau_c = 0$ und 350 eV^{-1} (links) und für feste Detektionszeiten $t'_c = 0$ und 350 eV^{-1} (rechts). Die Schnitte zeigen eine abfallende Amplitude, bis sich ein konstanter Wert einstellt. Das Signal wird für größere Zeiten in beiden Dimensionen schwächer. Die schnellen Oszillationen im Signal entsprechen den Energieunterschieden ($E_{e,e_m} - E_{g,g_m}$). Die langsamere Oszillation ist mit der Bewegung der Wellenpakete in den harmonischen Potentialen korreliert.

Zur näheren Betrachtung wertet man die Berechnung der Polarisation einer Realisierung analytisch aus:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_j^{(3)}(\tau_c, t') &= \langle \psi_j^{(2)}(t') | \hat{\mu} \vec{\epsilon} | \psi_j^{(1)}(t') \rangle \\
&= \sum_{g_m, e_n} c_{g_m, j}^{(2)*}(t'_0) e^{\frac{i}{\hbar} E_{g, g_m} t'} c_{e_n, j}^{(1)}(t'_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{e, e_n} t'} \\
&\quad \langle \phi_{g, g_m} | \phi_{e, e_n} \rangle \langle g | \hat{\mu} \vec{\epsilon} | e \rangle .
\end{aligned} \tag{5.50}$$

Dabei gilt

$$c_{g_m, j}^{(2)*}(t') = \left(\langle g | \langle \phi_{g_m, j}^{(2)} | \psi^{(2)}(t') \rangle \right)^* = e^{\frac{i}{\hbar} E_{g, g_m} t'} c_{g_m, j}^{(2)*}(t'_0)$$

und

$$c_{e_n, j}^{(1)}(t') = \left(\langle e | \langle \phi_{e_n, j}^{(1)} | \psi^{(1)}(t') \rangle \right) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_{e, e_n} t'} c_{e_n, j}^{(1)}(t'_0) . \tag{5.51}$$

Für lange Zeiten \tilde{t}' sind alle Zustandsvektoren in den jeweiligen Vibrationsgrundzustand relaxiert ($g_m = e_n = 0$):

$$\mathcal{P}_j^{(3)}(\tau_c, t') = c_{0, j}^{(2)*}(\tilde{t}') c_{0, j}^{(1)}(\tilde{t}') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e, 0} - E_{g, 0})(t' - \tilde{t}')} \langle \phi_{g, 0} | \phi_{e, 0} \rangle \langle g | \hat{\mu} \vec{\epsilon} | e \rangle . \tag{5.52}$$

Bei der Mittelung über hinreichend viele Realisierungen N_r

$$\begin{aligned}
\overline{\mathcal{P}^{(3)}}(\tau_c, t') &= \frac{1}{N_r} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e, 0} - E_{g, 0})(t' - \tilde{t}')} \langle \phi_{g, 0} | \phi_{e, 0} \rangle \langle g | \hat{\mu} \vec{\epsilon} | e \rangle \\
&\quad \sum_{j=1}^{N_r} |c_{0, j}^{(2)*}(\tilde{t}')| |c_{0, j}^{(1)}(\tilde{t}')| e^{i\delta_j(\tilde{t}')}
\end{aligned} \tag{5.53}$$

wird die Polarisation null, vorausgesetzt, dass die Beträge der Koeffizienten $|c_{0, j}^{(2)*}(\tilde{t}')|$ und $|c_{0, j}^{(1)}(\tilde{t}')|$ für jede einzelne Realisierung j gleich und die Phasen gleichverteilt sind, sodass

$$\sum_{j=1}^{N_r} e^{i\delta_j(\tilde{t}')} = 0 \tag{5.54}$$

gilt. Dieses Phänomen, das als Dephasierung bekannt ist, tritt hier auch im Grenzfall langer Propagationszeiten nicht auf. Das Signal fällt zwar ab, pendelt sich aber auf eine feste Amplitude ein (siehe auch Abb. 5.4). Um dieses Verhalten der Polarisation im Limit großer Zeiten zu verstehen, werden im Folgenden die Matrixeinträge der reduzierten Dichtematrix, deren Zeitentwicklung durch Gleichung (5.19) beschrieben

wird, näher betrachtet. Der Lindbladoperator und der adjungierte Operator sind in der elektronischen Basis (gekennzeichnet durch die Indizes μ, ν) diagonal und werden in der Basis der Vibrationseigenfunktionen (gekennzeichnet durch die Indizes k, l) durch die Auf- und Absteigeoperatoren bestimmt (vgl. Abschnitt 5.3.1). Dabei zeigt jedes Matrixelement der reduzierten Dichtematrix folgendes Zeitverhalten:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho_{\mu,\nu,k,l} = & -i(E_\mu - E_\nu + \omega(k-l))\rho_{\mu,\nu,k,l} \\ & + 2\gamma\sqrt{k+1}\sqrt{l+1}\rho_{\mu,\nu,k+1,l+1} - \rho_{\mu,\nu,k,l}\gamma(k+l). \end{aligned} \quad (5.55)$$

Um den Verlauf der Polarisation zu analysieren, benötigt man die Spur $\text{Tr}\{\rho\hat{\mu}\}$. Die Polarisation berechnet sich dann nach

$$P = \text{Tr}\{\rho\hat{\mu}\} = \sum_k \mu_{e,g}\rho_{e,g,k,k} + h.c. . \quad (5.56)$$

Wichtig für die Polarisation sind also die Elemente der reduzierten Dichtematrix, die nicht-diagonal in der elektronischen Koordinate g, e und diagonal in der Vibrationskoordinate k, k sind. Eines dieser Matrixelemente verhält sich nach

$$\frac{d}{dt}\rho_{e,g,k,k} = \underbrace{-i(E_e - E_g)\rho_{e,g,k,k}}_{\text{Phasenänderung}} \underbrace{-2\gamma k\rho_{e,g,k,k}}_{\text{Abnahme}} \underbrace{+2\gamma(k+1)\rho_{e,g,k+1,k+1}}_{\text{Zunahme}} . \quad (5.57)$$

Das betrachtete Matrixelement $\rho_{e,g,k,k}$ wird durch das diagonal benachbarte Element $(k+1, k+1)$ bevölkert und beeinflusst im gleichen Maße das diagonal benachbarte Matrixelement $(k-1, k-1)$. Im vollständig relaxierten System sind nur die Matrixeinträge mit $k=0$ besetzt. Diese Matrixelemente können nicht weiter zerfallen und es bleibt nur die Phasenveränderung bestehen. Dieses Verhalten lässt sich in den numerischen Ergebnissen aus Abb. 5.4 bestätigen. Die Polarisation oszilliert für lange Zeiten τ und t' mit dem Energieunterschied, der dem $0 \rightarrow 0$ -Übergang im System entspricht. Der stochastische Ansatz spiegelt die Propagation der reduzierten Dichtematrix somit korrekt wider. Dephasierungseffekte werden mit dem gewählten Lindbladoperator nicht wiedergegeben.

5.3.3 Photonen-Echo-Spektren

Die hier behandelten Vorüberlegungen ermöglichen ein fundiertes Verständnis der Photonen-Echo-Spektren, die im nächsten Abschnitt analysiert werden. In Abb. 5.5 sind die zweidimensionalen Spektren für verschiedene γ korrespondierend zu den Polarisationen aus Abb. 5.3 gezeigt. Den numerischen Ergebnissen liegen die Parameter aus Tabelle 5.1 zugrunde.

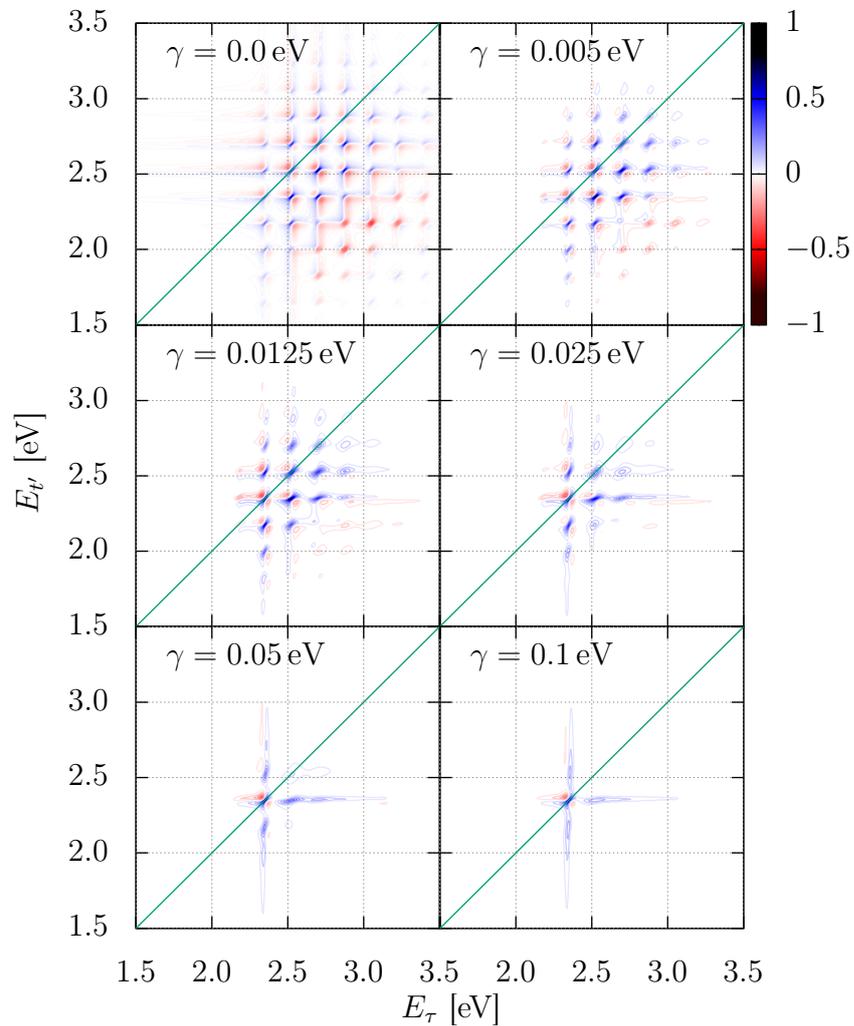


Abbildung 5.5: Photon-Echo-Spektren für das vibronische Monomer für verschiedene Dissipationskonstanten γ . Gut zu erkennen ist das Ausbleichen der höher energetischen Anteile im Spektrum mit steigender Dissipationskonstante. Im Grenzfall bleibt nur das elektronische Spektrum übrig. Alle Spektren wurden mit einem Gaußfenster der energetischen Halbwertsbreite $fwhm_E = 0.03 \text{ eV}$ gefaltet, damit die Peaks gut erkennbar sind und Fourierartefakte größtenteils unterdrückt werden. Die Spektren sind auf die jeweils höchste auftretende Intensität normiert.

Damit die Effekte der System-Bad-Wechselwirkung deutlich zu erkennen sind, sind die elektronischen Potentiale des Grund- und des angeregten Zustands in der Vibrationskoordinate stark gegeneinander verschoben. Im dissipationsfreien Fall $\gamma = 0$ wird das zweidimensionale Spektrum von einer starken Vibrationsstruktur geprägt. Die Energien auf der E_τ -Achse korrelieren dabei mit den Energieunterschieden ($E_{e_n} - E_{g_0}$), womit auch der klare Schnitt bei der Energie des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs bei 2.35 eV verständlich ist. Die $E_{t'}$ -Achse wird von den Energieunterschieden ($E_{e_m} - E_{g_m}$) geprägt. Aufgrund der hohen Verschiebung von $4.57 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ sind die Peaks im Energiebereich entlang E_τ zwischen 2.5 eV bis 3.0 eV sowie im Bereich von 2.35 eV bis 2.75 eV entlang $E_{t'}$ am stärksten ausgeprägt. Sobald die System-Bad-Wechselwirkung aktiv wird, lassen sich energetische Trends in den Spektren erkennen. Zum einen zeigen die hochenergetischen Peaks mit steigender Dissipationskonstante eine deutlich reduzierte Intensität auf und zum anderen verschiebt sich das Intensitätsmaximum zunehmend in Richtung des Peaks, der mit dem $0 \rightarrow 0$ -Übergang assoziiert ist. Man erhält also im Grenzfall ein vibronisches Spektrum, das nur den rein elektronischen Charakter des System aufweist. Beide Effekte lassen sich auf den Energieverlust des System während der verschiedenen Zeitspannen der Detektion eines Photonen-Echo-Signals zurückführen. Je schneller das System Energie an die Umgebung abgibt, desto weniger Anteil haben die hochenergetischen Komponenten der Wellenpakete am Signal. Gleichzeitig steigen durch das Abkühlen des Systems die Anteile der nie-

Tabelle 5.1: Parametersatz, der den Monomer-Spektren zugrunde liegt.

| Parameter | Monomer |
|-----------------------|----------------------------------|
| E_0 | 0 eV |
| E_1 | 2.35 eV |
| R_{eq} | $4.57 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ |
| μ | 1 |
| $\mathcal{A}_{1,2,3}$ | 0.5 eV |
| N | 1000 |
| $n\text{-tel}^*$ | 50 |
| tn_{min}^* | 1480 |
| \hbar | 1 |
| m | 1 |

*Siehe dazu auch den Absatz über ein optimiertes Zeitgrid in Abschnitt 5.4.

derenergetischen Beiträge am Signal. Je schneller das System relaxiert, desto stärker wird der Anteil des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs am Signal, bis für sehr hohe Relaxationsraten das gesamte Spektrum in einen Peak kollabiert.

Bei der genaueren Analyse der Spektren fällt auf, dass Artefakte bei kleineren Energien E_τ als dem $0 \rightarrow 0$ -Übergang des Systems mit kleiner Intensität auftreten. Die Ursache dieser Artefakte konnte im Zuge dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Vergleicht man die Ergebnisse mit jenen aus Ref. 91 - FIG. 2, erkennt man auch dort teilweise solche Artefakte, die bei niedrigeren Energien zu sehen sind.

Nachfolgend werden die Auswirkungen auf die 2D-Spektren analysiert, wenn man die Berechnung vereinfacht und die stochastische Zeitentwicklung nur auf die entsprechenden Korrekturen der benötigten Ordnungen beschränkt.

5.3.4 Vereinfachter Ansatz zur Berechnung der 2D-Spektren

Vernachlässigt man in Gleichung (5.42) die Einflüsse der Korrekturen verschiedener Ordnung in einem Zustandsvektor bis zu einer bestimmten Ordnung und berücksichtigt, wie im Fall der störungstheoretischen Berechnung von *four-wave-mixing*-Signalen üblich, nur die Korrekturen, die in die Polarisation eingehen, liegt eine unkorrelierte stochastische Zeitentwicklung vor, in der die elektronischen Zustände separieren. Die stochastische Propagation der Zustandsvektoren in der jeweiligen Ordnung m vereinfacht sich zu [57]

$$\begin{aligned}
d|\psi^{(m)}\rangle = & -\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi^{(m)}\rangle dt \\
& + \left(2\gamma(|a|^2\langle\hat{q}_n^m\rangle + ab^*\langle\hat{p}_n^m\rangle)\hat{q}_n dt - \gamma|a|^2\hat{q}_n^2 dt + \sqrt{\gamma}a(\hat{q}_n - \langle\hat{q}_n^m\rangle)d\xi \right. \\
& + 2\gamma(a^*b\langle\hat{q}_n^m\rangle + |b|^2\langle\hat{p}_n^m\rangle)\hat{p}_n dt - \gamma|b|^2\hat{p}_n^2 dt + \sqrt{\gamma}b(\hat{p}_n - \langle\hat{p}_n^m\rangle)d\xi \\
& \left. - i\hbar\gamma a^*b dt - \gamma(|a|^2\langle\hat{q}_n^m\rangle^2 + |b|^2\langle\hat{p}_n^m\rangle^2) dt \right) \left(|\phi_n^{(m)}\rangle|n\rangle \right). \quad (5.58)
\end{aligned}$$

Dabei gilt $n \in \{g, e\}$ und $m \in \{1, 2\}$. Die Orts- und Energieerwartungswerte in den einzelnen vibronischen Zuständen (für verschiedene Dissipationskonstanten γ) verhalten sich identisch zu denen, die in Abb. 5.2 gezeigt sind. Unabhängig von der Berechnungsart wird die dissipative Dynamik der Komponenten des Zustandsvektors, einem gedämpften harmonischen Oszillator entsprechend, wiedergegeben. Vergleicht man hingegen die Polarisation dritter Ordnung in Abb. 5.6, zeigt sich keine symmetrische Struktur entlang der Diagonalen, wie sie in Abb. 5.3 zu beobachten ist.

Auch die Schnitte durch die Polarisation entlang konstanter Populationszeiten τ_c und konstanter Detektionszeiten t'_c zeigen starke Abweichungen im Vergleich zu Abb. 5.4. Vergleicht man die daraus resultierenden Photonen-Echo-Spektren aus Abb. 5.7 mit denjenigen aus Abb. 5.5, weisen diese Spektren Peaks an Positionen auf, die kleiner als der Energieunterschied des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs und somit physikalisch nicht sinnvoll sind. Diese Artefakte besitzen eine relativ hohe Intensität weisen jedoch einen Vorzeichenwechsel im Vergleich zu den physikalisch sinnvollen Peaks auf. Der vereinfachte Ansatz liefert auf den ersten Blick plausible Ergebnisse, zumal die Orts- und Energieerwartungswerte die dissipative Dynamik der Wellenpakete widerspiegeln. Wird wie in Ref. 57 und Ref. 60 eine zusätzliche Zeitspanne $\tilde{\tau}$ berücksichtigt, die vor der Verzögerungszeit τ eingefügt wird, um Pulsüberlappeneffekte auszuschließen, relaxiert das System schon vor den Zeitspannen, die das Spektrum bestimmen. Dadurch werden die Intensitäten auf der E_τ -Achse von den höher energetischen Peaks in Richtung des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs verschoben. Die $E_{t'}$ -Achse wird weiterhin von den Energieunterschieden ($E_{e,m_e} - E_{g,m_g}$) bestimmt. Diese Spektren sind in Abb. 5.9 für $\tilde{\tau} = 150 \text{ eV}^{-1}$ und für drei verschiedene Arten der numerischen Berechnung zusammengestellt. Zum einen wird die Berechnung unter Berücksichtigung der wechselseitigen Beeinflussung der verschiedenen Ordnungen eines Zustandsvektors und zum anderen mit dem vereinfachten Ansatz, in dem nur die entsprechenden Ordnungen berücksichtigt werden, durchgeführt. Der dritte Ansatz ist analog Ref. 57 gewählt, in dem die Erwartungswerte

$$\langle \hat{q}_n^m \rangle = \langle \psi^{(m)} | \hat{q}_n^m | \psi^{(m)} \rangle \quad (5.59)$$

und

$$\langle \hat{p}_n^m \rangle = \langle \psi^{(m)} | \hat{p}_n^m | \psi^{(m)} \rangle \quad (5.60)$$

ohne das entsprechende Normierungsintegral $\langle \psi^{(m)} | \psi^{(m)} \rangle$ berechnet werden.

Allen Spektren in Abb. 5.9 liegt der Parametersatz aus Ref. 57 zugrunde. Die Feldwechselwirkungen werden jedoch im impulsiven Limit behandelt ($\mathcal{A}_{1,2,3} = 0.5 \text{ eV}$). Für den direkten Vergleich muss beachtet werden, dass in FIG. 4 in Ref. 57 die Achsen vertauscht und nicht das absorptive Spektrum, sondern das Betragsquadrat gezeigt ist. Die Spektren für eine feste Dissipationskonstante ähneln sich unabhängig von der Berechnungsmethode sehr. Auffällig sind Artefakte, die bei der Berechnung mit dem vereinfachten Ansatz auftreten. Diese haben, falls sie auftreten, im vollständigen Ansatz eine deutlich geringere Intensität. Die Spektren in Spalte (c) von Abb. 5.9 weisen keine Artefakte auf und spiegeln auch das physikalische Verhalten des Systems anhand der Peakpositionen gut wider, obwohl die Berechnungsart Inkonsistenzen birgt. Die Artefakte werden effektiv unterdrückt, wenn die Terme der stochastischen Propagation, die die Erwartungswerte des Ortes und des Impulses enthalten, klein

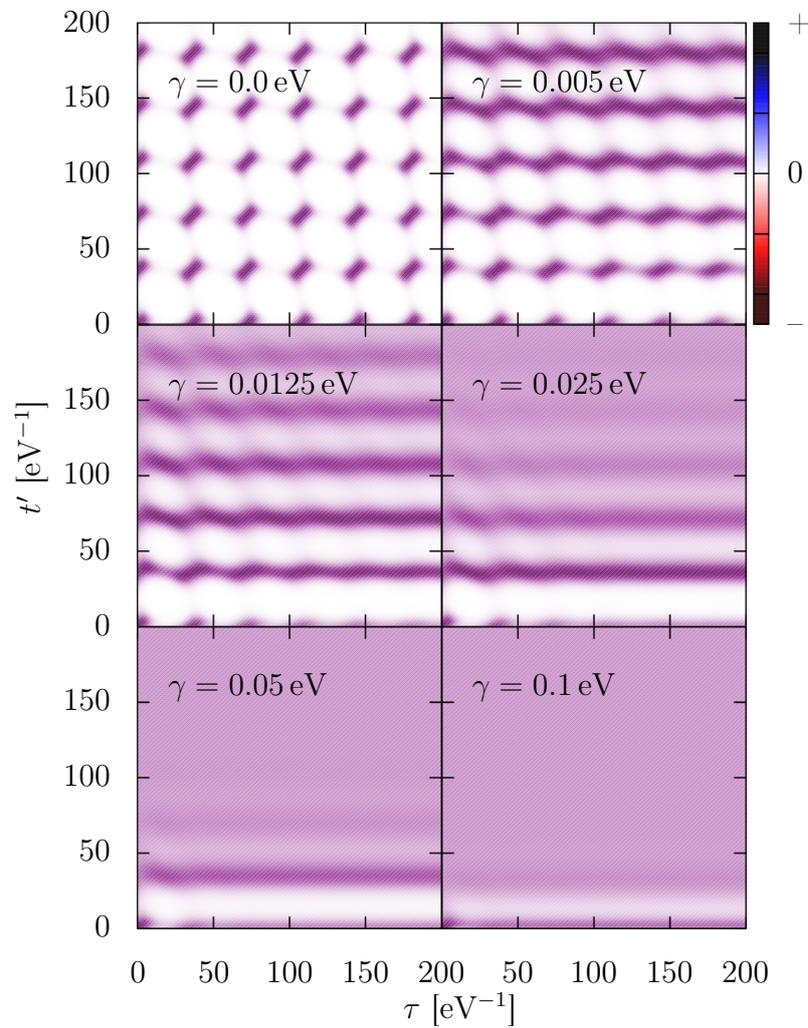


Abbildung 5.6: Polarisation für verschiedene Dissipationskonstanten γ . Im Vergleich mit Abb. 5.3 ist deutlich zu erkennen, dass die Struktur entlang der t' -Achse ähnlich ausgeprägt ist, entlang der τ -Achse jedoch schnell ausgewaschen wird.

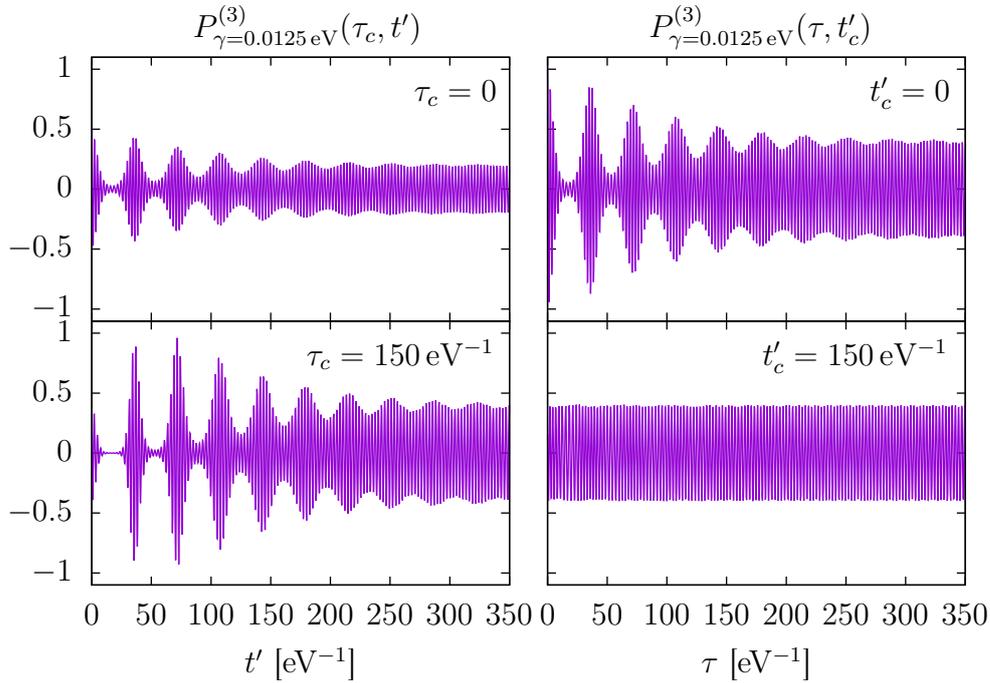


Abbildung 5.7: Schnitte durch die Polarisation für feste Werte von τ und t' .

sind. Dies ist bei der Berechnung analog Ref. 57 der Fall, da nur ein geringer Populationsübertrag durch die Wechselwirkung mit den Feldern stattfindet und somit die nicht-normierten Erwartungswerte klein sind. Bei der störungstheoretischen Berechnung der 2D-Spektren mit der stochastischen Zeitentwicklung der Zustandsvektoren ist allgemein wichtig, die durch die Störungstheorie induzierte Normverletzung klein zu halten.

Abschließend sollen Photonen-Echo-Spektren für das Modellsystem mit einer Verschiebung des angeregten Potentials von $R_{eq} = 8.57 \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ miteinander verglichen werden. In Abb. 5.10 sind die zweidimensionalen Spektren für die Dissipationskonstante $\gamma = 0.0125 \text{ eV}$, zum einen für die Anregung mit δ -Pulsen und zum anderen für die Anregung mit zeitlich ausgedehnten Felder mit einer energetischen Halbwertsbreite von $\text{fwhm}_E = 1 \text{ eV}$ gezeigt. Auffällig ist, dass das Spektrum für die unkorrelierte Stochastik bei impulsiver Anregung eine stark ausgeprägte Struktur im energetischen Bereich, der kleiner als der $0 \rightarrow 0$ -Übergang ist, aufweist. Diese unphysikalischen Effekte treten deutlich reduziert auf, wenn die An- und Abregungsprozesse

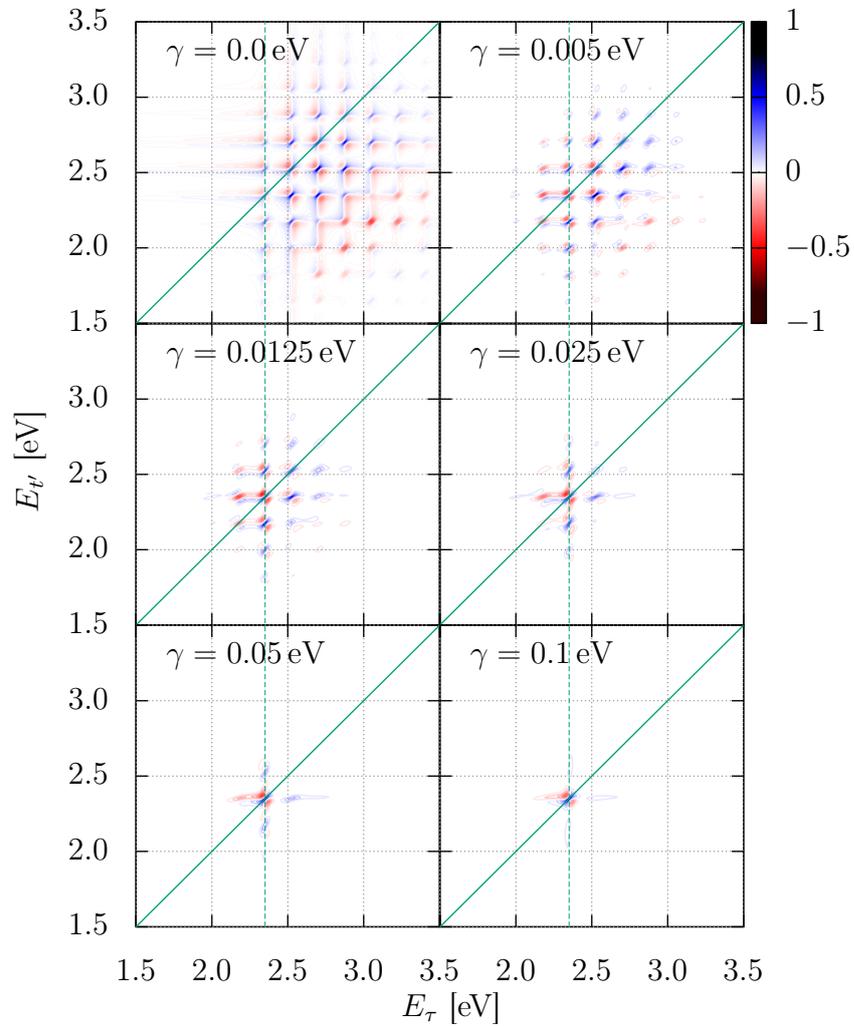


Abbildung 5.8: 2D-Spektren, die aus den Simulationen, denen der vereinfachte Ansatz zugrunde liegt, erhalten wurden. Man erkennt Artefakte bei Energiedifferenzen entlang der τ -Achse, die kleiner als der $0 \rightarrow 0$ -Übergang im System und somit unphysikalisch sind.

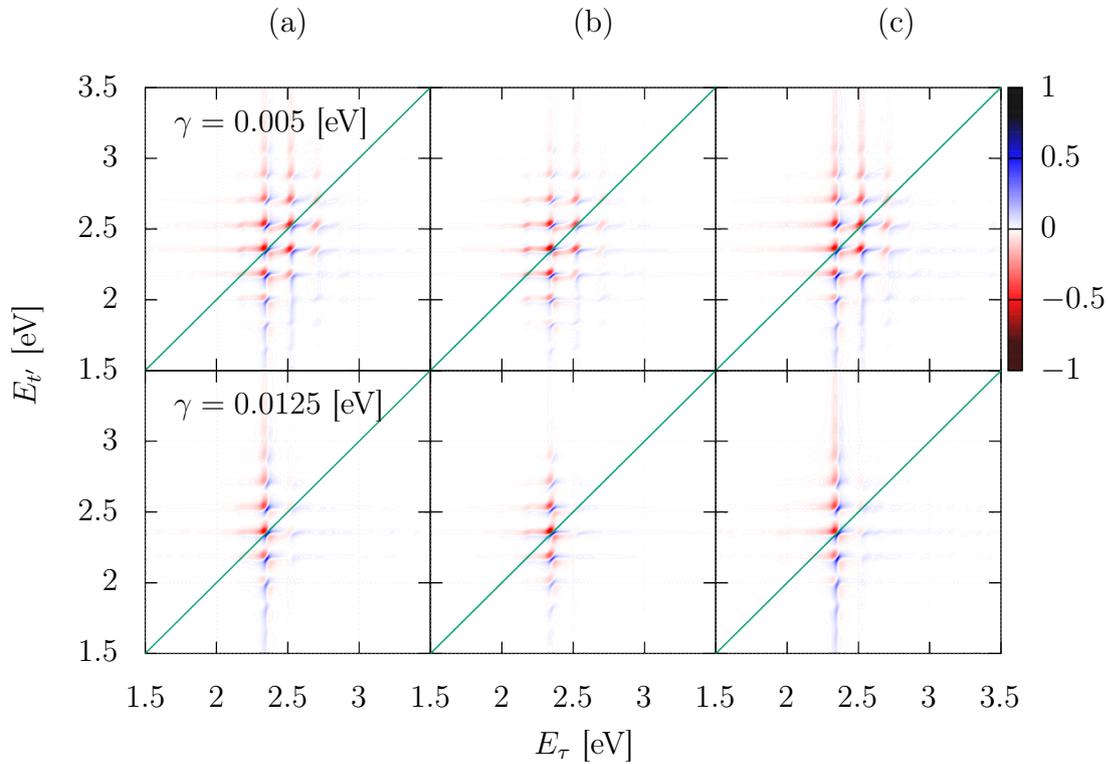


Abbildung 5.9: 2D-Spektren für die Dissipationskonstanten $\gamma = 0.005$ eV (oben) und $\gamma = 0.0125$ eV (unten) für die drei verschiedenen Berechnungsarten. (a) Spektrum berechnet nach Gleichung (5.42), (b) Spektrum mit dem vereinfachten Ansatz berechnet und (c) Spektrum mit dem vereinfachten Ansatz und nicht normierten Erwartungswerten berechnet. Im Vergleich erkennt man, dass die Artefakte bei der vollen Berechnung von geringerer Intensität sind. Im vereinfachten Ansatz und ohne normierte Erwartungswerte erhält man Spektren, die eine sehr große Ähnlichkeit mit den nach (a) berechneten Spektren aufweisen.

mit zeitlich ausgedehnten Pulsen erfolgen. Die Spektren, die mit dem korrelierten Ansatz berechnet wurden, zeigen sowohl für impulsive, als auch für ausgedehnte Felder eine physikalisch sinnvolle Struktur. Gut zu erkennen ist die Peakverbreiterung im Bereich hoher Energien, die durch das *vibrational cooling* induziert wird.

Die deutliche Reduktion der unphysikalischen Effekte, bei der System-Feld-Wechselwirkung mit zeitlich ausgedehnten Feldern, ist ein Indiz dafür, dass kohärente Zustände (Eigenfunktionen des Absteigeoperators), die bei der impulsiven Pulswechselwirkung auftreten, Einfluss auf die Spektren besitzen. Befindet sich das System in einem kohärenten Zustand sind die stochastischen Terme in der Propagation sehr klein und die Stochastik ist wirkungslos. Damit ist die Zeitentwicklung des Systems verfälscht. In wie weit solche kohärente Zustände in der Dynamik der Zustandsvektoren auftreten und somit die Spektren prägen, konnte in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass der *Quantum-state-diffusion*-Ansatz zur „Übersetzung“ der Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix in ein Ensemble von stochastischen Trajektorien und die störungstheoretische Berechnung von Photonen-Echo-Signalen innerhalb dieses Ansatzes möglich ist. In den Spektren ist der Energieverlust (*vibrational cooling*) des Systems durch die System-Bad-Wechselwirkung gut zu erkennen. Das Auftreten der Artefakte konnte zwar nicht abschließend geklärt werden, da die Artefakte aber bei der korrelierten Berechnung falls, nur von geringer Intensität auftreten, beeinflussen sie die Aussagekraft der Spektren nur geringfügig.

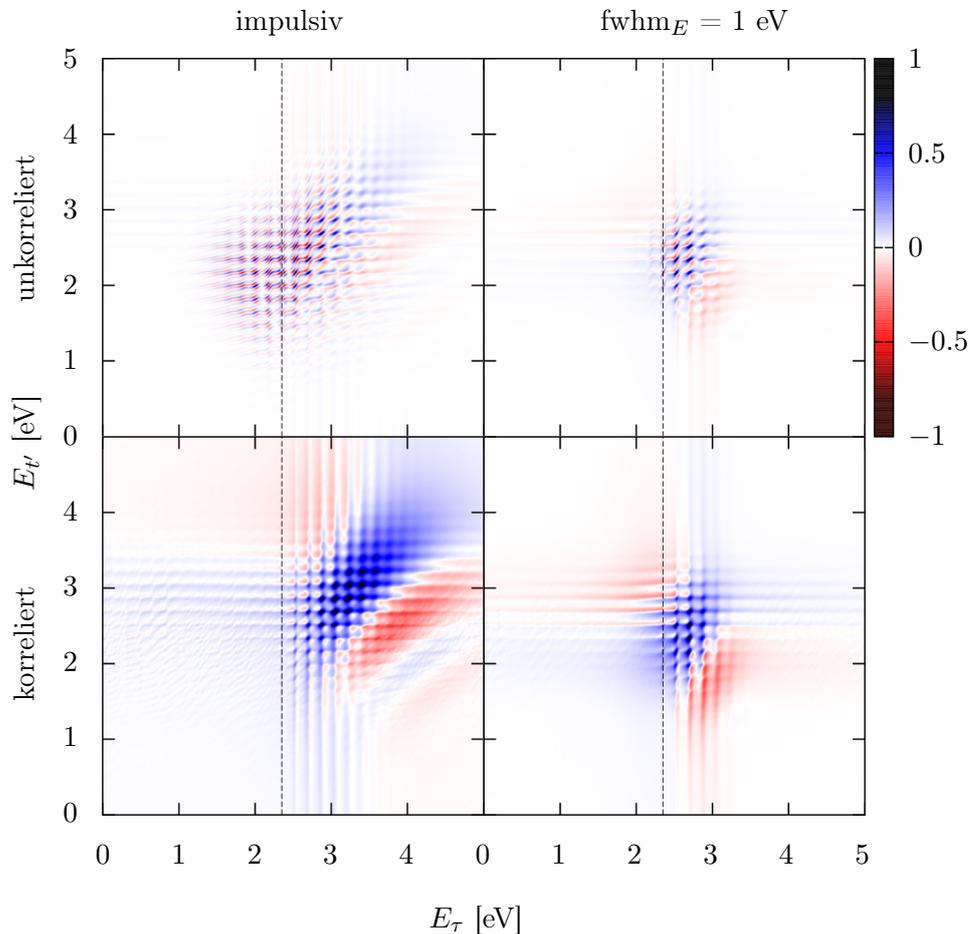


Abbildung 5.10: 2D-Spektren, jeweils auf die höchste auftretende Intensität normiert. *Links* für impulsive System-Feld-Wechselwirkungen, *rechts* für die Wechselwirkung mit zeitlich ausgedehnten Pulsen. Im direkten Vergleich der unkorrelierten (oben) zur korrelierten Berechnung (unten) zeigen sich deutliche Unterschiede: Bei der impulsiven Anregung liegt für die unkorrelierte Stochastik eine klare Struktur an Peaks bei Energien, die kleiner als der $0 \rightarrow 0$ -Übergang sind vor. Im korrelierten Fall ist der Übergang der physikalischen sinnvollen Peaks zu einer verrauschte Struktur im Bereich kleinerer Energien entlang der E_τ -Achse zu erkennen. Bei der Anregung mit ausgedehnten Feldern ist das Spektrum auf Basis der unkorrelierten Berechnung klar definiert, zeigt aber die bekannten Artefakte. Der korrelierte Fall hingegen wird durch das Auswaschen der Peaks dominiert. Der Bereich kleinerer Energie als der $0 \rightarrow 0$ -Übergang ist von Rauschen bestimmt.

5.4 Details zur numerischen Lösung der stochastischen Schrödingergleichung

Im Folgenden sollen einige Hinweise zur numerischen Berechnung der dissipativen Photonen-Echo-Spektren mit der *Split-Operator*-Technik vorgestellt werden.

5.4.1 Generierung gleichverteilter Zufallszahlen

Die pseudo-Zufallszahlen, die für die Berechnung der Wiener-Inkremente benötigt werden, wurden mit dem *KISS*-Generator² [92, 93] erzeugt und mit dem *Box-Muller*-Verfahren zu normalverteilten Zufallszahlen umgerechnet. Da die Generierung der Zufallszahlen keinen entscheidenden Einfluss auf die benötigte Rechenzeit besitzen, wurde davon abgesehen, effektivere numerische Methoden, normalverteilte Zufallszahlen zu erhalten, zu implementieren. Beim *KISS*-Algorithmus (*keep it stupid simple*) werden vier verschiedene Untergeneratoren genutzt, um in Kombination Zufallszahlen zu generieren, die alle Tests zur Qualitätsprüfung von Zufallszahlen bestehen und sich auch aufgrund der hohen Periode für *Monte-Carlo*-Simulationen eignen [93]. In Abb. 5.11 ist ein Beispiel für gleichverteilte und normalverteilte Zufallszahlen gegeben.

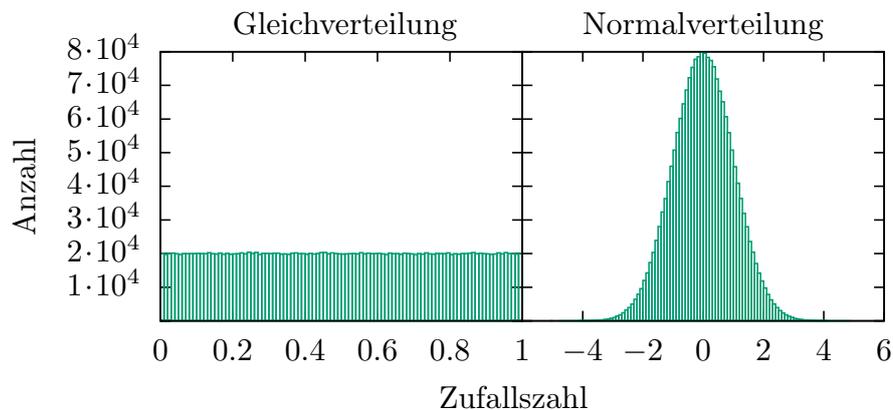


Abbildung 5.11: Die gleichverteilten Zufallszahlen (*links*) werden mit dem *KISS*-Generator berechnet und anschließend mit dem *Box-Muller*-Verfahren in normalverteilte Zufallszahlen (*rechts*) der Standardabweichung von Eins und dem Mittel von Null umgerechnet.

² Die Implementierung dieses Generators wurde freundlicherweise von Dr. Christoph Brüning zur Verfügung gestellt.

5.4.2 Optimierung des Zeitgrids

Die maximale Zeit (t_{max}), die benötigt wird, um die dissipative Dynamik zu beschreiben, wird in den Rechnungen durch den Abfall des Signals bestimmt. Da die stochastische Schrödingergleichung nur linear in dt im Mittel normerhaltend ist, muss ein kleines Zeitinkrement dt gewählt werden. Ein optimiertes Zeitgrid erhält man, ausgehend von einem exponentiellen Abfall $e^{-\lambda t}$ der Messgröße $o(t)$.

Die Zeit, bis diese Messgröße auf $\frac{1}{n}$ -tel ihres ursprünglichen Wertes abgefallen ist, ergibt sich zu

$$t_{\frac{1}{n}} = \frac{\ln(n)}{\lambda}. \quad (5.61)$$

In den numerischen Berechnungen kann n als Parameter vorgegeben werden, der bei gegebenen Zeitinkrement dt die benötigte Zeitschritte über

$$tn_{min}^{\gamma} = \text{ceiling} \left(\frac{t_{\frac{1}{n}}}{dt} \right) \quad (5.62)$$

bestimmt. Dabei liefert die Funktion `ceiling` immer die nächstgrößere ganze Zahl vom Argument. Für $\lambda = 5 \times 10^{-3} \text{ eV}$, $dt = 0.25 \text{ eV}^{-1}$ und $n = 100$ werden somit 3685 Zeitschritte benötigt, um das System sinnvoll zu beschreiben.

Weiterhin muss allerdings die Zielaufösung im Spektrum berücksichtigt werden. Die Auflösung im Spektrum kann über die energetische Halbwertsbreite der Peaks klar definiert werden. Diese wurde in dieser Arbeit, wenn nicht anders angegeben, auf $\text{fwhm}_E = 0.03 \text{ eV}$ gesetzt. Diese Halbwertsbreite kann in die zeitliche Halbwertsbreite nach Gleichung (2.26) und somit in ein β nach Gleichung (2.25) überführt werden. Das Zeitsignal – hier die Polarisation dritter Ordnung – wurde in den beiden Zeitdimensionen τ und t' mit dieser gaußförmigen Fensterfunktion multipliziert. Damit die Fensterfunktion circa auf null abgefallen ist, benötigt man mindestens

$$tn_{min}^W = \text{ceiling} \left(2 \underbrace{\frac{8 \ln 2}{\text{fwhm}_E}}_{\text{fwhm}_t} \frac{1}{dt} \right) \quad (5.63)$$

Zeitschritte. In den numerischen Simulationen wurde dieser Wert, falls er ungerade war, um eins erhöht. Für die Parameter $\text{fwhm}_E = 0.03 \text{ eV}$ und $dt = 0.25$ ergibt sich ein tn_{min}^W von 1480. Vergleicht man die beiden Zeitskalen, zeigt sich, dass für $\gamma \geq 0.01246 \text{ eV}$ die Anzahl der Zeitschritte über die spektrale Auflösung und nicht mehr über den Abfall von Systemgrößen bestimmt wird.

6 Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit befasst sich mit der störungstheoretischen Berechnung von zweidimensionalen Photonen-Echo-Spektren für das elektronische und vibronische Modell eines Homo- und Hetero-Dimers sowie für ein vibronisches Modell eines Monomers unter dem Einfluss einer System-Bad-Wechselwirkung. Bei der Analyse der Dimerspektren steht neben dem Orientierungsmittel der Polarisierung dritter Ordnung der Unterschied zwischen elektronischen und vibronischen Spektren sowie der Vergleich der Spektren von Homo- und Hetero-Dimeren im Zentrum des Interesses. Bei der Analyse der Monomer-Spektren steht die Behandlung einer dissipativen Dynamik bzw. des *vibrational-coolings* innerhalb eines stochastischen Ansatzes im Vordergrund.

Der erste Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf die störungstheoretische Berechnung der Polarisierung dritter Ordnung in Dimeren. Dabei werden alle Aspekte und Ergebnisse für verschiedene Geometrien der Übergangsdipolmomente analysiert und diskutiert. Die Berechnungen berücksichtigen dabei auch die zufällige Anordnung der Moleküle in der Probe. Die Zusammenhänge zwischen den 2D-Spektren und den Eigenschaften der Monomereinheiten, die Abhängigkeit der Intensitäten mancher Peaks von der zeitlichen Abfolge der Pulse sowie der Einfluss der elektronischen Kopplung und verschiedener Übergangsdipolmomente ermöglichen ein grundlegendes Verständnis der elektronischen Photonen-Echo-Spektren.

Besonders auffällig ist das Verhalten der Spektren im Grenzfall verschwindender Kopplung. Während das 2D-Spektrum des Homo-Dimers zu einem Peak verschmilzt, bleiben die Peaks im Spektrum des Hetero-Dimers – abhängig vom Unterschied der Monomeranregungsenergien – klar separiert. Betrachtet man das sehr schwach gekoppelte Dimer, treten Nebendiagonal-Peaks auf, die auf eine Korrelation der beiden Monomere, nicht aber auf die Kopplungsstärke, schließen lassen.

Interessant ist auch die Möglichkeit, aus bestimmten Peakintensitäten auf die Dipolmomentgeometrie Rückschlüsse ziehen zu können. Im elektronischen Dimer wird der Hetero-Dimer-Charakter durch verschiedene Monomeranregungsenergien, sowie unterschiedliche Übergangsdipolmomente der Monomereinheiten bestimmt. Der Einfluss dieser Größen auf die Photonen-Echo-Spektren kann durch die Kombination einer detaillierten analytischen Betrachtung und numerischen Rechnungen anschaulich nachvollzogen werden.

Der Wechsel von der rein elektronischen Betrachtung zur vibronischen Betrachtungsweise offenbart, dass die Spektren deutlich an Komplexität gewinnen. Durch die Vibrationsfreiheitsgrade vervielfachen sich die möglichen Übergänge im System und damit die möglichen Peakpositionen im Spektrum. Jeder Peak spaltet in eine Vibrationsstruktur auf, die je nach ihrer energetischen Position mit anderen überlagern kann. Der Vergleich zwischen Homo- und Hetero-Dimer-Spektren wird durch die Wahl verschiedener Vibrationsfrequenzen und unterschiedlicher Gleichgewichtsabstände entlang der Vibrationskoordinaten erweitert.

Die Berechnung des Orientierungsmittels erfolgt mit zwei verschiedenen Ansätzen. Zum einen wird das Mittel durch den numerischen *sampling*-Ansatz berechnet. Dabei werden Azimutal- und Polarwinkel in kleinen Winkelinkrementen abgetastet und für jede Kombination ein 2D-Spektrum berechnet. Die Einzelspektren werden anschließend gemittelt. Diese Methode erweist sich im Dimer als sehr effektiv, da aufgrund der Symmetrie im Dimer der Polarwinkel nicht berücksichtigt und der Azimutalwinkel nur im Intervall $[0, \pi]$ abgetastet werden muss.

Zum anderen erlaubt die analytische Auswertung der Polarisierung dritter Ordnung in Störungstheorie, das gemittelte Spektrum direkt in einer einzelnen Rechnung durch winkelmittelte Gewichtungsfaktoren zu bestimmen. Bei der Berechnung der elektronischen 2D-Spektren ist diese Methode sehr leistungsfähig, da alle Ausdrücke analytisch bekannt sind. Für vibronische Systeme ist dieser Ansatz ebenfalls sehr leistungsstark, benötigt aber eine einmalige aufwendige Analyse vor der Berechnung. Trotz der deutlich erhöhten Anzahl an Zustandsvektoren die propagiert werden müssen ist diese Methode circa zweimal schneller als die direkte Mittelung mit der *sampling*-Methode. Wenn die Rechenzeit kein entscheidender Faktor ist, ist die *sampling*-Methode der analytischen Methode im Dimer aufgrund ihrer Effektivität und der leichten Umsetzung vorzuziehen. Eine erneute Einschätzung wird notwendig, wenn die Systeme größer werden, sodass das *sampling* über einen zweidimensionalen Winkelgrid durchgeführt werden muss.

Im zweiten Teil konzentriert sich die Arbeit auf die Beschreibung eines Monomers, das sich in einer dissipativen Umgebung befindet. Dabei wird auf die Lösung einer stochastischen Schrödingergleichung zurückgegriffen. Speziell wird die sogenannte *quantum-state-diffusion*-Methode benutzt. Dabei werden nicht nur die Erwartungswerte für die Energie und den Ort, sondern auch die Polarisierung dritter Ordnung – eine phasensensitive Größe – bestimmt. In der theoretischen Fragestellung wird dabei, ausgehend von der von-Neumann Gleichung, die Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix durch die Integration einer stochastischen zeitabhängigen Schrödingergleichung reproduziert. In Rechnungen koppelt die Stochastik über die Erwartungswerte von Ort und Impuls die verschiedenen störungstheoretischen Korrekturen der

Wellenfunktion miteinander. Die Spektren, die aus den numerischen Simulationen erhalten werden, spiegeln das dissipative Verhalten des Systems detailliert wider. Peaks bei höheren Energien werden mit steigender Effektivität der Dissipation schwächer in der Intensität, während die Peaks, die mit niedrigeren Energieunterschieden einhergehen, verstärkte Intensität aufzeigen. Im Grenzfall sehr effektiver Dissipation oder sehr langer Propagationszeiten kollabiert das Spektrum auf einen Peak, der dem $0 \rightarrow 0$ -Übergang im System zugeordnet werden kann. Die Effekte, die in den Spektren deutlich hervortreten, können auch anhand der Polarisation analysiert werden. Das für das dissipationsfreie System erhaltene Muster verliert mit steigender Dissipationskonstanten zunehmend an klarer Struktur. Eine Analyse der Erwartungswerte von Ort und Energie zeigt, dass sich die einzelnen elektronischen Zustände wie gedämpfte harmonische Oszillatoren verhalten und jeweils einen exponentiellen Zerfall abhängig von der Dissipationskonstante zeigen. Dieser Teil der Arbeit erweitert vorausgehende Untersuchungen, bei denen ein vereinfachter Ansatz zu Einsatz kam, der die korrelierte Stochastik nicht berücksichtigte.

7 Conclusion

This PhD-thesis is centered around the calculation of two-dimensional photon-echo spectra for different model systems. Two systems are investigated in detail, the electronic and vibronic homo- and hetero-dimer as well as a vibronic monomer unit treated as an open-quantum system.

Dimer-spectra are obtained within an perturbative approach, which takes the random orientation of the molecules in a sample into account. The orientationally averaged spectra of electronic homodimers are influenced by the coupling strength between the monomer units and different dipole orientations. By analysing these spectra analytically, a fundamental understanding of the photon-echo spectra is obtained. The prediction of energetic positions and relative intensities of the spectral peaks is possible. Furthermore, it is possible to extract the dipole geometry of the dimer system by comparing different peak-intensities. For an even deeper insight, the oscillatory behaviour of some peaks as a function of the time ordering of laser pulses is analysed. Switching to the electronic heterodimer increases complexity. The different excitation energies of the monomer units and the different transition-dipole strengths influence the two-dimensional spectra. The energetics of the heterodimer can be understood similarly to the homodimer. Peak intensities are difficult to analyse due to the more complex system. The behaviour of the spectra in the limit of vanishing electronic coupling is of special interest. It is shown that in the case of the homodimer the spectrum collapses into one peak, while the spectrum of the heterodimer shows crosspeaks, indicating a correlation between the monomers. The extraction of a specific coupling strength is not possible.

In a next step one vibrational degree of freedom per monomer unit is included. This vibronic dimer shows a very dense set of eigenenergies leading to a manifold of peaks in the spectra. The underlying transitions contributing to one peak are in many cases hard to identify: Different vibrational signatures appear at the same position in the spectrum and the underlying vibronic transitions cannot be determined easily. In addition, in a heterodimer different frequencies and equilibrium distances are encountered, which have a huge impact on the spectra. All presented aspects are based on analytical treatment of the third-order polarisation or the numerical calculations of 2d photon-echo spectra.

To perform the orientational average two different methods are introduced: a brute-force method (sampling method) and a method using analytically derived specific weighting factors. Within the analytical approach electronic spectra can be calculated very efficiently, though this method becomes more complex if vibrational degrees of freedom are taken into account. To analytically average the spectra a huge number of statevectors needs to be propagated. Here the brute-force method comes into play. Sampling the orientation of the polarisation vector of the incoming fields over a set of discrete angles yields spectra for fixed orientations. The desired spectrum is obtained by taking the average over spectra for fixed orientations. This method is very effective, because averaging over a small set of spectra with fixed orientations (in the presented example five) is sufficient to yield a reliable result. Because the sampling-method is easy to implement and transferable to other systems, the minor time advantage gained in the analytical approach doesn't compensate the demanding system-specific analytical treatment.

The second main topic, which is addressed in this thesis, is a vibronic monomer coupled to its environment. The system-bath coupling leads to vibrational cooling within the electronic states. The influence of this dissipative dynamics on two-dimensional photon-echo spectra is analysed. Therefore a stochastic wave-function approach based on the von-Neuman equation and the quantum-state-diffusion method is used. Within this ansatz it is shown, that the spectra can be calculated perturbatively. In addition to our formerly published propagation scheme we take statistically correlated dynamics in the electronic states into account. Otherwise the spectra may show peaks at unphysical positions. The dissipative dynamics can be monitored by the expectation values of the spatial coordinate space and energy. It is shown, that the expectation values are not dependent on the propagation scheme employed. This is different for the calculation of the phase-sensitive third-order polarisation, where the correlated approach leads to far better results.

Anhang A

A.1 Diagonalisierung des Dimer-Hamiltonoperators

Die Eigenwerte

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left((E_2 + E_1) \pm \sqrt{(E_2 - E_1)^2 + 4J^2} \right) \quad (\text{A.1})$$

der Matrix

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & J \\ J & E_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

können über das charakteristische Polynom

$$\lambda^2 - \lambda(E_2 + E_1) + E_1 E_2 - J^2 = 0 \quad (\text{A.3})$$

berechnet werden. Die Eigenvektoren

$$\begin{aligned} \vec{p}_{\lambda^+} &= \frac{1}{\sqrt{1 + \eta^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta \end{pmatrix}, \\ \vec{p}_{\lambda^-} &= \frac{1}{\sqrt{1 + \eta^2}} \begin{pmatrix} -\eta \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

mit

$$\eta = \frac{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + 4J^2}}{2J} \quad \text{und} \quad \Delta = (E_2 - E_1) \quad (\text{A.5})$$

zu den Eigenwerten λ^{\pm} erhält man durch Lösen der Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} E_1 & J \\ J & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

und unter Verwendung der Normierungsbedingung der Eigenvektoren

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 \stackrel{!}{=} 1. \quad (\text{A.7})$$

Die Eigenvektoren spannen dann die Matrix (siehe Gleichung (2.15)), die für die Diagonalisierung benötigt wird, auf.

A.2 Förster-Kopplung

Die Förster-Kopplung

$$\tilde{J} = \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\vec{\mu}_1||\vec{\mu}_2|}{\vec{R}^3}}_C \underbrace{\left(\cos(\tilde{\beta}) - 3 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) \right)}_{\text{Geometriefaktor}} \quad (\text{A.8})$$

beschreibt die Exzition-Exziton-Kopplung in Aggregaten [27, 73]. Die geometrischen Zusammenhänge der verschiedenen Beiträge sind in Abb. A.1 veranschaulicht. Abhängig von der Geometrie kann die Kopplung das Vorzeichen wechseln. Statt von einer festen Geometrie auf eine Kopplung zu schließen, wurde in dieser Arbeit durchgängig eine konstante positive Kopplung J gewählt. Ist die Kopplung und der Winkel $\tilde{\beta}$ den die beiden Übergangsdipolmomente einschließen bekannt, kann auf die möglichen Geometrien zurückgeschlossen werden (siehe auch Abb. A.2), die alle zum gleichen 2D-Spektrum führen.

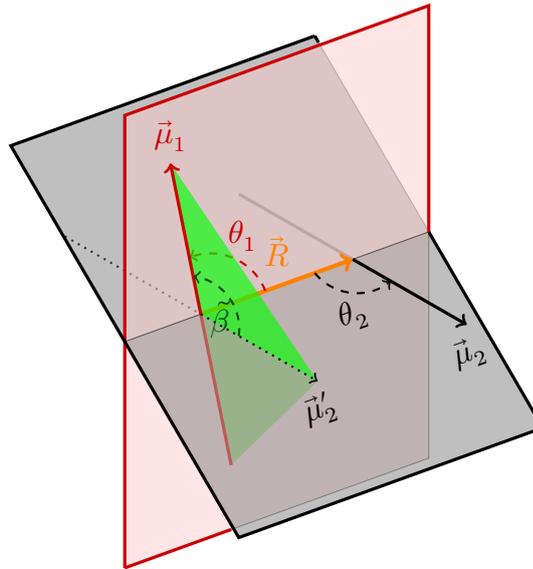


Abbildung A.1: Geometrische Zusammenhänge bei der Berechnung der Förster-Kopplung. Jedes Übergangsdipolmoment ($\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$) spannt eine Ebene (rot und schwarz) mit der Kern-Kern-Verbindungsachse \vec{R} (orange) auf. Die jeweiligen Winkel zwischen der Kern-Kern-Verbindungsachse und dem Dipolmomenten werden als θ_1 und θ_2 bezeichnet. $\tilde{\beta}$ ist der Winkel zwischen den beiden Dipolmomenten.

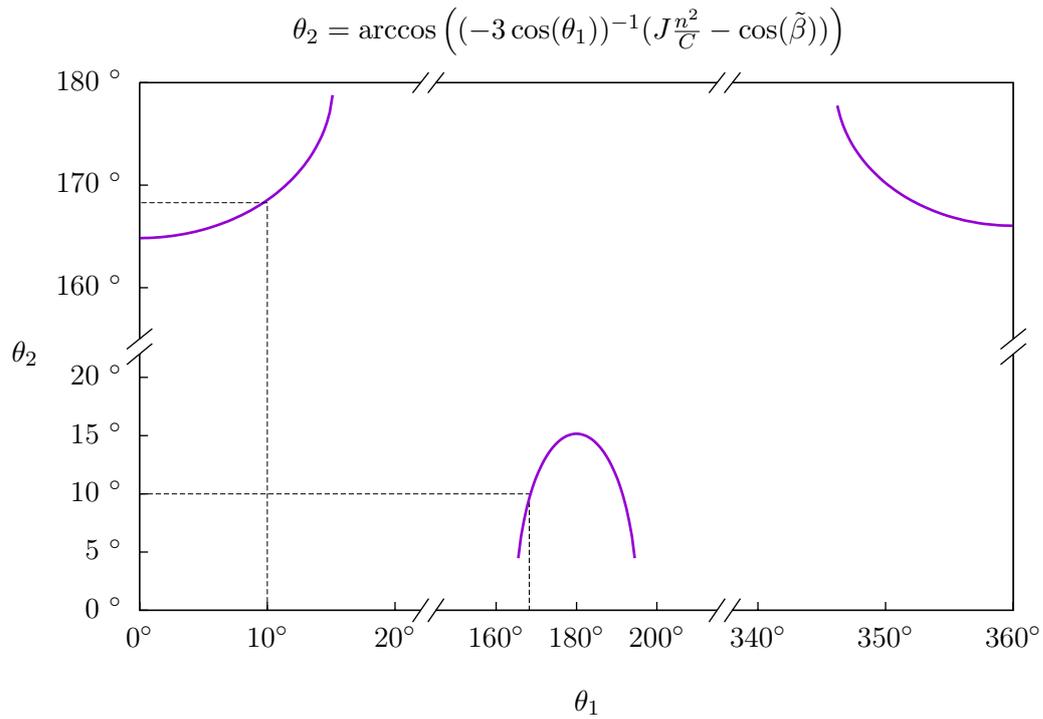


Abbildung A.2: Geometrischer Zusammenhang zwischen θ_1 und θ_2 am Beispiel des Hetero-Dimers *or-CP*, das in *Figure 2, c)* in Ref. 75 vorgestellt wird. Zu beachten ist, dass $\alpha = 10^\circ$ aus Table 2. als $\theta_1 = 10^\circ$ und $\theta_2 = (180^\circ - 10^\circ)$ berücksichtigt werden muss. Zusätzlich zu Gleichung (A.8) geht der Brechungsindex des Lösemittels n ein. Jedes Wertepaar θ_1, θ_2 führt zum gleichen Kopplung J und somit zum identischen 2D-Spektrum.

A.3 Bestimmung der möglichen Signalrichtungen und die Anzahl der störungstheoretischen Terme

Ausgehend davon, dass jeder der drei Pulse sowohl anregend $+\vec{k}_n$ als auch abregend $-\vec{k}_n$ mit dem System interagieren kann, zieht man formal dreimal ($l = 3$) mit Zurücklegen und unter Berücksichtigung der Reihenfolge aus dem n -Tupel ($n = 6$) $\{-\vec{k}_1, +\vec{k}_1, -\vec{k}_2, +\vec{k}_2, -\vec{k}_3, +\vec{k}_3\}$. Es resultieren

$$n^l = 6^3 = 216 \quad (\text{A.9})$$

Möglichkeiten an verschiedenen Pulswechselwirkungen. Für die Verteilung einer festen Pulsfolge auf die Zustandsvektoren, die in die Polarisation eingehen, existieren vier Möglichkeiten

$$\vec{P}^{(3)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu} | \psi_{\square\square\square}^{(3)} \rangle + \langle \psi_{\square}^{(1)} | \hat{\mu} | \psi_{\square\square}^{(2)} \rangle + \langle \psi_{\square\square}^{(2)} | \hat{\mu} | \psi_{\square}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\square\square\square}^{(3)} | \hat{\mu} | \psi^{(0)} \rangle. \quad (\text{A.10})$$

Man erhält also $4 \cdot 216 = 864$ Terme für die Polarisation dritter Ordnung. Die Pulswechselwirkungen sind in Gleichung (A.10) durch die Platzhalter \square deutlich gemacht. Die Anzahl möglicher Signalrichtungen entspricht dem Ziehen ohne Zurücklegen und somit dem Binomialkoeffizienten

$$\binom{l+n-1}{l} = \binom{8}{3} = 56. \quad (\text{A.11})$$

Damit existieren 56 „Pseudo-Richtungen“. Wenn die Elemente $+\vec{k}_n$ und $-\vec{k}_n$ zusammen auftreten, tragen sie nicht zur Signalrichtung bei. Es gibt drei Paare an Wechselwirkungen, die sich gegenseitig aufheben. Tritt so ein Paar auf, bleiben für die letzte Wechselwirkung sechs richtungsbestimmende Möglichkeiten übrig. Es gibt in Summe ($3 \cdot 6 = 18$) „Pseudo-Richtungen“, die ein Paar $\pm\vec{k}_n$ enthalten. Damit resultieren

$$56 - 18 + 6 = 44 \quad (\text{A.12})$$

verschiedene Signalrichtungen.

Wenn jedes Feld nur einmal mit dem System wechselwirken kann, zieht man formal dreimal ($l = 3$) ohne Zurücklegen und unter Berücksichtigung der Reihenfolge aus dem n -Tupel ($n = 3$) $\{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3\}$. Daraus ergeben sich

$$\binom{n}{l} n! = 6 \quad (\text{A.13})$$

mögliche Pulsreihenfolgen. Für jedes gezogene Element gibt es zwei Möglichkeiten, da der Puls an- oder abregend wechselwirken kann. Berücksichtigt man, dass jede

Pulsreihenfolge vier störungstheoretische Terme hervorruft, erhält man noch 192 Terme, die bei der Berechnung der Polarisation dritter Ordnung berücksichtigt werden müssen. Die Anzahl der möglichen Signalrichtungen ist auf acht verringert. Zieht man drei aus drei ohne Wiederholung und ohne Zurücklegen, bleibt genau eine Möglichkeit übrig (jeder Puls wechselwirkt exakt ein mal mit dem System). Durch die Art der Wechselwirkung (Vorzeichen) resultieren die acht verbleibenden Richtungen.

A.4 Berechnung des Orientierungsmittels

Zur Berechnung des Orientierungsmittels geht man von einem im Laborkoordinatensystem (*space fixed*) eindeutig definierten Polarisationsvektor des einfallenden Feldes aus:

$$\vec{\epsilon}_{\text{sf}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.14})$$

Dieser wird mithilfe der Eulertransformation in das systemeigene interne Koordinatensystem des Moleküls transformiert (*body fixed*):

$$\vec{\epsilon}_{\text{bf}} = T_{\text{sf} \rightarrow \text{bf}} \vec{\epsilon}_{\text{sf}} = \begin{pmatrix} -\sin \theta \cos \chi \\ \sin \theta \sin \chi \\ \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{A.15})$$

Für die Transformation von *space fixed* nach *body fixed* benötigt man die Matrix [94]:

$$T_{\text{sf} \rightarrow \text{bf}} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \chi - \sin \phi \sin \chi & \sin \phi \cos \theta \cos \chi + \cos \phi \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\cos \phi \cos \theta \sin \chi - \sin \phi \cos \chi & -\sin \phi \cos \theta \sin \chi + \cos \phi \cos \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{A.16})$$

Der transformierte Polarisationsvektor des Feldes geht dann in die Geometriefaktoren G ein. Dabei gilt im elektronischen Fall

$$G \in \{a^2, b^2, ab, c^2, d^2, cd\} \quad (\text{A.17})$$

und für den vibronischen Fall

$$G \in \{(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^4, (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3(\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon}), (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2(\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2, (\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})(\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3, (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^4\}. \quad (\text{A.18})$$

Die Integration über die Eulerwinkel ϕ , θ und χ entspricht der Mittelung der Geometriefaktoren über alle Ausrichtungen des Systems bezüglich des eingestrahlten Feldes:

$$\begin{aligned}\tilde{G} &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{2} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\chi G \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\chi G .\end{aligned}\tag{A.19}$$

Die gemittelten Geometriefaktoren \tilde{G} sind für die elektronische Betrachtung in Gleichung (2.59) allgemein und in Gleichung (2.60) speziell für ein Homo-Dimer gezeigt. Für den vibronischen Fall können diese aus Tabelle 4.3 entnommen werden.

A.5 Beiträge zur Polarisation dritter Ordnung in der Eigenfunktionsbasis

$$\text{I.a-R/II.a-R} = + \frac{i}{8\hbar^3} \langle \psi^{(0)}(T_1) | (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_1) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \mathbf{P} (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{2/3}) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(T) \hat{U}'(t') \mathbf{P} | \bar{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon} | \mathbf{P} \hat{U}'(t') \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{3/2}) \mathbf{P} \hat{U}'(T) \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top \psi^{(0)}(T_1) \rangle$$

$$\text{I.b-R/II.b-R} = + \frac{i}{8\hbar^3} \langle \psi^{(0)}(T_1) | (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_1) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \hat{U}'(T) \mathbf{P} (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{2/3}) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(t') \mathbf{P} | \bar{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon} | \mathbf{P} \hat{U}'(t') \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{3/2}) \mathbf{P} \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top \psi^{(0)}(T_1) \rangle$$

$$\text{I.c-NR/II.c-NR} = + \frac{i}{8\hbar^3} \langle \psi^{(0)}(T_1) | \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \mathbf{P} (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_1) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(T) \mathbf{P} (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{2/3}) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(t') \mathbf{P} | \bar{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon} | \mathbf{P} \hat{U}'(t') \hat{U}'(T) \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{3/2}) \psi^{(0)}(T_1) \rangle$$

$$\text{III.1a-NR/III.2a-NR} = - \frac{i}{8\hbar^3} \langle \psi^{(0)}(T_1) | (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_1) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \hat{U}'(T) \hat{U}'(t') \mathbf{P} | \bar{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon} | \mathbf{P} \hat{U}'(t') \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{3/2}) \mathbf{P} \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{2/3}) \mathbf{P} \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top \psi^{(0)}(T_1) \rangle$$

$$\begin{aligned}
\text{III.1b-NR/III.2b-NR} &= -\frac{i}{8\hbar^3} \langle \psi^{(0)}(T_1) | \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \mathbf{P} (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_1) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(t') \mathbf{P} | \\
&\quad \hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon} | \mathbf{P} \hat{U}'(t') \mathbf{P}^\top \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{3/2}) \mathbf{P} \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{2/3}) \psi^{(0)}(T_1) \rangle \\
\text{III.1c-NR/III.2c-NR} &= -\frac{i}{8\hbar^3} \langle \psi^{(0)}(T_1) | \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \mathbf{P} (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_1) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(t') \mathbf{P} | \\
&\quad \hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon} | \mathbf{P} \hat{U}'(t') \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{3/2}) \mathbf{P} \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{2/3}) \psi^{(0)}(T_1) \rangle \\
\text{IV.1-NR/IV.2-NR} &= +\frac{i}{8\hbar^3} \langle \psi^{(0)}(T_1) | \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(t') \mathbf{P} | \\
&\quad \hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon} | \mathbf{P} \hat{U}'(t') \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_1) \mathbf{P} \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{2/3}) \mathbf{P} \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{3/2}) \psi^{(0)}(T_1) \rangle \\
\text{IV.3-NR/IV.4-NR} &= +\frac{i}{8\hbar^3} \langle \psi^{(0)}(T_1) | \mathbf{P}^\top \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top \hat{U}'(t') \mathbf{P} | \\
&\quad \hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon} | \mathbf{P} \hat{U}'(t') \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{2/3}) \mathbf{P} \hat{U}'(T) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_1) \mathbf{P} \hat{U}'(\tau) \mathbf{P}^\top (-\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{\epsilon}A_{3/2}) \psi^{(0)}(T_1) \rangle .
\end{aligned}$$

| | | | | | | | |
|--------|--|--|--|--|--|---|---|
| (4.16) | $\langle \hat{U}_g^{T'+T+\tau} \phi_{g,0} $ | $ \hat{U}_{11}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{11}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{11}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{12}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{11}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{21}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{11}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{22}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^4$ | $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2$ |
| (4.16) | $\langle \hat{U}_g^{T'+T+\tau} \phi_{g,0} $ | $ \hat{U}_{12}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{11}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{12}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{12}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{12}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{21}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{12}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{22}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2$ | $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3$ |
| (4.16) | $\langle \hat{U}_g^{T'+T+\tau} \phi_{g,0} $ | $ \hat{U}_{21}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{11}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{21}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{12}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{21}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{21}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{21}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{22}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^3 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2$ | $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3$ |
| (4.16) | $\langle \hat{U}_g^{T'+T+\tau} \phi_{g,0} $ | $ \hat{U}_{22}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{11}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{22}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{12}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{22}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{21}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $ \hat{U}_{22}' \uparrow \hat{U}_g^T \downarrow \hat{U}_{22}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle$ | $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon})^2 (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^2$ | $(\vec{\mu}_1 \vec{\epsilon}) (\vec{\mu}_2 \vec{\epsilon})^3$ |

$$\begin{aligned}
(4.17) \quad & \left| |\hat{U}'_{11} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{11}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{11} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{12}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{11} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{21}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{11} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{22}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \\
\langle \hat{U}_g^{T+T+\tau} \phi_{g,0} | & \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^2 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^2 \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon}) (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^3 \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^3 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon}) \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^2 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^2 \right|
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(4.17) \quad & \left| |\hat{U}'_{12} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{11}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{12} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{12}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{12} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{21}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{12} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{22}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \\
\langle \hat{U}_g^{T+T+\tau} \phi_{g,0} | & \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^3 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon}) \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^2 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^2 \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^4 \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^3 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon}) \right|
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(4.17) \quad & \left| |\hat{U}'_{21} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{11}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{21} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{12}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{21} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{21}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{21} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{22}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \\
\langle \hat{U}_g^{T+T+\tau} \phi_{g,0} | & \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon}) (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^3 \right| \left| (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^4 \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^2 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^2 \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon}) (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^3 \right|
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(4.17) \quad & \left| |\hat{U}'_{22} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{11}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{22} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{12}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{22} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{21}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \left| |\hat{U}'_{22} \downarrow \hat{U}_d^T \uparrow \hat{U}_{22}^T \uparrow \phi_{g,0} \rangle \right| \\
\langle \hat{U}_g^{T+T+\tau} \phi_{g,0} | & \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^2 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^2 \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon}) (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^3 \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^3 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon}) \right| \left| (\bar{\mu}_1 \bar{\epsilon})^2 (\bar{\mu}_2 \bar{\epsilon})^2 \right|
\end{aligned}$$

Anhang B

B.1 Erzeuger und Vernichter

Der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{q} - q_{eq})^2 = \hbar\omega\left(\frac{\hat{p}^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{2\hbar}m\omega(\hat{q} - q_{eq})^2\right) \quad (\text{B.1})$$

eines Systems in einem harmonischen Potential nimmt mit den Substitutionen

$$\tilde{p} := \frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \quad \text{und} \quad \tilde{q} := \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}(\hat{q} - q_{eq}) \quad (\text{B.2})$$

die Form

$$\hat{H} = \hbar\omega(\tilde{p}^2 + \tilde{q}^2) \quad (\text{B.3})$$

an. Schreibt man diese Gleichung um, ergibt sich mit den Definitionen für den Aufsteigeoperator $\hat{a}^\dagger = (\tilde{q} - i\tilde{p})$ und den Absteigeoperator $\hat{a} = (\tilde{q} + i\tilde{p})$ folgender Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hbar\omega\left((\tilde{q} - i\tilde{p})(\tilde{q} + i\tilde{p}) - i[\tilde{q}, \tilde{p}]\right) \\ &= \hbar\omega \underbrace{(\tilde{q} - i\tilde{p})}_{\hat{a}^\dagger} \underbrace{(\tilde{q} + i\tilde{p})}_{\hat{a}} + \frac{1}{2}\hbar\omega \\ &= \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Das Produkt aus Aufsteige- und Absteigeoperator wird auch als Besetzungszahloperator $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ bezeichnet und gibt an, wie viele Energiequanten $\hbar\omega$ im System vorliegen. Sein Eigenwert ist somit die Quantenzahl des harmonischen Systems.

B.2 Die von-Neumann Gleichung im Wechselwirkungsbild

Im folgenden Abschnitt ist die Transformation der von-Neumann Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = [\hat{H}, \rho(t)] \quad (\text{B.5})$$

in das Wechselwirkungsbild (auch *interaction picture* [58]) erläutert. Die linke Seite der von-Neumann Gleichung lautet im Wechselwirkungsbild

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \rho(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \right). \quad (\text{B.6})$$

Ausgewertet erhält man einen Ausdruck für die zeitliche Änderung des Dichteoperators im Schrödingerbild als Funktion des Dichteoperators im Wechselwirkungsbild

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) + \underbrace{\hat{H}_0 \rho_I(t) - \rho_I(t) \hat{H}_0}_{[\hat{H}_0, \rho_I(t)]} \right) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}. \quad (\text{B.7})$$

Um die rechte Seite der von-Neumann Gleichung in das Wechselwirkungsbild zu transformieren, wird der Kommutator $[\hat{H}, \rho(t)]$ ausgewertet. Der Hamiltonoperator wird dabei als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{I} \quad (\text{B.8})$$

und der Dichteoperator im Schrödingerbild durch den äquivalenten Ausdruck im Wechselwirkungsbild

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \rho_I(t) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \quad (\text{B.9})$$

ersetzt. Damit wird der Kommutator des Hamiltonoperators und des Dichteoperators zu

$$[\hat{H}, \rho(t)] = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} [\hat{H}_0, \rho_I(t)] e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} + [\hat{I}, \rho(t)]. \quad (\text{B.10})$$

Durch die Kombination von Gleichung (B.7) und Gleichung (B.10) erhält man die von-Neumann Gleichung im Wechselwirkungsbild:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = [\hat{I}_I(t), \rho_I(t)]. \quad (\text{B.11})$$

Löst man die von-Neumann Gleichung durch Integration

$$i\hbar [\rho_I(t)]_{t_0}^t = \int_{t_0}^t dt' [\hat{I}_I(t'), \rho_I(t')] \\ \rho_I(t) = \rho_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\hat{I}_I(t'), \rho_I(t')] \quad (\text{B.12})$$

und setzt die Lösung für $\rho_I(t)$ in den Kommutator auf der rechten Seite von Gleichung (B.11) ein, erhält man die integrierte Form der von-Neumann Gleichung im Wechselwirkungsbild

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = [\hat{I}_I(t), \rho_I(t_0)] - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\hat{I}_I(t), [\hat{I}_I(t'), \rho_I(t')]], \quad (\text{B.13})$$

die den Ausgangspunkt der weiteren Ausführungen dieser Arbeit darstellt. Wird der Operator der System-Bad-Wechselwirkung wie durch Gleichung (5.4) beschrieben, nimmt dieser im Wechselwirkungsbild die explizite Form

$$\begin{aligned} \hat{I}_I(r, R, t) &= e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{I}(r, R) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \\ &= \hbar e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^B t} \sum_k (g_k \hat{s}^\dagger \hat{b}_k + g_k^* \hat{s} \hat{b}_k^\dagger) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^S t} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^B t} \\ &= \hbar \sum_k \left(\hat{s}_I^\dagger(t) g_k \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} \hbar \omega_k^B \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k t} \hat{b}_k e^{-\frac{i}{\hbar} \hbar \omega_k^B \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k t}}_{\hat{b}_k e^{i\omega_k^B t}} + \right. \\ &\quad \left. \hat{s}_I(t) g_k^* \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hbar \omega_k^B \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k t} \hat{b}_k^\dagger e^{-\frac{i}{\hbar} \hbar \omega_k^B \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k t}}_{\hat{b}_k^\dagger e^{-i\omega_k^B t}} \right) \\ &= \hbar \left(\underbrace{\hat{s}_I^\dagger(t) \sum_k g_k \hat{b}_k e^{-i\omega_k^B t}}_{\Gamma_I(t)} + \hat{s}_I(t) \sum_k \underbrace{g_k^* \hat{b}_k^\dagger e^{i\omega_k^B t}}_{\Gamma_I^\dagger(t)} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

an.

B.3 Ausspuren der von-Neumann Gleichung

Im Folgenden wird am Beispiel von Gleichung (5.6) bzw. Gleichung (B.13) das Ausspuren des Bades erläutert. Dafür werden zuerst einige Basiszusammenhänge aufgezeigt, bevor die Spur explizit berechnet wird. Dem Ausspuren des Bades entspricht der Ausdruck

$$\text{Tr}_B \{\rho\} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_K} \langle \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B | \rho | \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B \rangle. \quad (\text{B.15})$$

B.3.1 Wichtige Zusammenhänge für das Ausspuren des Bades

Das Bad setzt sich aus K ungekoppelten harmonischen Oszillatoren zusammen. Jeder Badoszillator k wird durch seine Vibrationsquantenzahl m_k und der dazugehörigen Eigenfunktion $\phi_{m_k}^k$ mit der Eigenenergie $E_{m_k}^k$ beschrieben. Für jeden Badoszillator gilt:

$$\hat{H}_k^B \phi_{m_k}^k = E_{m_k}^k \phi_{m_k}^k \quad (\text{B.16})$$

Da die einzelnen Badoszillatoren unabhängig voneinander sind, setzt sich der Hamiltonoperator des gesamten Bades aus der Summe über die Hamiltonoperatoren der einzelnen Badoszillatoren zusammen:

$$\hat{H}^B = \sum_k \hat{H}_k^B. \quad (\text{B.17})$$

Die Eigenfunktionen des Bades können als Produkt über jeweils eine Eigenfunktion jedes Badoszillators geschrieben werden:

$$\varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B = \prod_k \phi_{m_k}^k. \quad (\text{B.18})$$

Somit ist ein Badeeigenzustand φ^B von einer Kombination der Vibrationsquantenzahlen m_1, m_2, \dots, m_K der K einzelnen Badoszillatoren abhängig. Wirkt ein Auf- oder Absteigeoperator $\hat{b}_k^{(\dagger)}$ auf eine Badeigenfunktion

$$\begin{aligned} \hat{b}_k^{(\dagger)} |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B\rangle &= \hat{b}_k^{(\dagger)} \prod_l |\phi_{m_l}^l\rangle = \hat{b}_k^{(\dagger)} |\phi_{m_k}^k\rangle \prod_{l \neq k} |\phi_{m_l}^l\rangle \\ &= \begin{cases} \sqrt{m_k} |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m'_k, \dots, m_K}^B\rangle & \text{für } \hat{b}_k \\ \sqrt{m_k + 1} |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m'_k, \dots, m_K}^B\rangle & \text{für } \hat{b}_k^\dagger \end{cases}, \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

wird die Quantenzahl m_k der Eigenfunktion $\phi_{m_k}^k$ des k -ten Oszillators erhöht bzw. erniedrigt. Das Bad wechselt somit in eine andere Eigenfunktion. Wirkt ein Aufsteigeoperator ($\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k^\dagger$) oder ein Absteigeoperator ($\hat{b}_k \hat{b}_k$) doppelt auf eine Badeigenfunktion, wird analog die Quantenzahl m_k des k -ten Badoszillators um zwei verändert und das Bad liegt in einem anderen Zustand vor. Ein ähnlicher Fall liegt vor, wenn zwei Aufsteigeoperator ($\hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k^\dagger$) oder zwei Absteigeoperatoren ($\hat{b}_j \hat{b}_k$) auf jeweils eine Badeigenfunktion wirken:

$$\begin{aligned} \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k^\dagger |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m_j, \dots, m_k, \dots, m_K}^B\rangle &= \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k^\dagger \prod_l |\phi_{m_l}^l\rangle = \hat{b}_j^\dagger |\phi_{m_j}^j\rangle \hat{b}_k^\dagger |\phi_{m_k}^k\rangle \prod_{l \neq j, l \neq k} |\phi_{m_l}^l\rangle \\ &= \begin{cases} \sqrt{m_j} \sqrt{m_k} |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m'_j, \dots, m'_k, \dots, m_K}^B\rangle & \text{für } \hat{b}_j \hat{b}_k \\ \sqrt{m_j + 1} \sqrt{m_k + 1} |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m'_j, \dots, m'_k, \dots, m_K}^B\rangle & \text{für } \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k^\dagger \end{cases}. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Die Eigenfunktionen der Oszillatoren j und k werden jeweils in ihrer Quantenzahl verändert und das Bad wechselt in eine andere Eigenfunktion. Wirken sowohl ein Aufsteige- als auch ein Absteigeoperator auf eine Badeigenfunktion, also $\hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k$ oder $\hat{b}_j \hat{b}_k^\dagger$, gilt analog, dass das Bad in eine andere Eigenfunktion wechselt, mit dem Unterschied, dass ein Badoszillator eine um eins höhere und ein anderer Badoszillator eine um eins niedrigere Quantenzahl als im Ausgangszustand besitzt. Wirkt die Kombination von Auf- und Absteigeoperator auf den gleichen Badoszillator, gilt:

$$\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B\rangle = m_k |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B\rangle \quad (\text{B.21})$$

und

$$\hat{b}_k \hat{b}_k^\dagger |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B\rangle = (m_k + 1) |\varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B\rangle . \quad (\text{B.22})$$

Für beide Operatorkombinationen liegt eine Eigenwertgleichung vor. Der Eigenwert für die Kombination $\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k$, welche auch als Besetzungszahloperator bezeichnet wird, entspricht der Quantenzahl m_k des k -ten Badoszillators, auf die die Operatoren wirken. Der Eigenwert der Kombination $\hat{b}_k \hat{b}_k^\dagger$ ist $m_k + 1$. Die Kenntnis darüber, wie sich die Badeigenfunktionen unter dem Einfluss verschiedener Operatoren verhalten, erleichtert das Ausspuren des Bades.

B.3.2 Ausspuren der linken Seite der von-Neumann Gleichung

Unter der Annahme, dass sich das Bad im thermischen Gleichgewicht befindet und die System-Bad-Wechselwirkung das Bad nicht signifikant aus dem Gleichgewicht bringt, kann der Dichteoperator des Bades durch die Zustandssumme Z und den Bad-Hamiltonoperator \hat{H}^B ausgedrückt werden:

$$\rho^B = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{k_B T} \hat{H}^B} . \quad (\text{B.23})$$

Die Zustandssumme des Bades ist dabei als Produkt über die Zustandssummen der einzelnen Badoszillatoren

$$Z = \prod_k Z_k \quad (\text{B.24})$$

gegeben. Für die Zustandssumme eines Badoszillators Z_k gilt:

$$Z_k = \sum_{m_k} e^{-\frac{1}{k_B T} E_{m_k}^k} = \sum_{m_k} e^{-\beta E_{m_k}^k} . \quad (\text{B.25})$$

Damit lässt sich die Spur der linken Seite der von-Neumann Gleichung im Wechselwirkungsbild

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{Tr}_B \{ \rho_I(r, R, t) \} &= i\hbar \mathbf{Tr}_B \left\{ \frac{\partial}{\partial t} e^{i\hat{H}_0 t} \rho^{red}(r, t) \rho^B e^{-i\hat{H}_0 t} \right\} \\
&= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{i\hat{H}^S t} \rho^{red}(r, t) e^{-i\hat{H}^S t} \\
&= \frac{1}{Z} \underbrace{\sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_K} \langle \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B | \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B \rangle}_{=1} e^{-\beta E_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B} \\
&= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I^{red}(r, t) \tag{B.26}
\end{aligned}$$

auswerten. Die reduzierte Dichtematrix $\rho_I^{red} = \mathbf{Tr}_B \{ \rho_I \}$ ist nur noch von den Systemkoordinaten abhängig.

B.3.3 Ausspüren der rechten Seite der von-Neumann Gleichung

Die Spur der rechten Seite der von-Neumann Gleichung kann termweise berechnet werden. Zunächst soll die Spur des Kommutators $[\hat{I}_I(r, R, t), \rho_I(r, R, t_0)]$ bestimmt werden. Es gilt:

$$\mathbf{Tr}_B \{ [\hat{I}_I(t), \rho_I(r, R, t_0)] \} = \hbar \sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_K} \langle \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B | \mathcal{A} + \mathcal{B} - \mathcal{C} - \mathcal{D} | \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B \rangle \tag{B.27}$$

mit den Summanden

$$\begin{aligned}
\mathcal{A} &= \hat{s}_I^\dagger(t) \Gamma_I(t) \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}^B} \rho(r, t_0) , \\
\mathcal{B} &= \hat{s}_I(t) \Gamma_I^\dagger(t) \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}^B} \rho(r, t_0) , \\
\mathcal{C} &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}^B} \rho(r, t_0) \hat{s}_I^\dagger(t) \Gamma_I(t) , \\
\mathcal{D} &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}^B} \rho(r, t_0) \hat{s}_I(t) \Gamma_I^\dagger(t) . \tag{B.28}
\end{aligned}$$

Betrachtet man zuerst die Spur über \mathcal{A} und zieht alle von den Badkoordinaten unabhängigen Größen, unter Berücksichtigung der Reihenfolge von Operatoren, die auf

das System wirken, vor die Summen, so gilt:

$$\mathbf{Tr}_B\{\mathcal{A}\} = \hat{s}_I^\dagger(t)\rho_I^{red}(r, t_0) \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_K} \langle \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B | \Gamma_I(t) \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}^B} | \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_K}^B \rangle. \quad (\text{B.29})$$

Mit der Definition von $\Gamma_I(t)$ aus Gleichung (B.14) erhält man den Ausdruck

$$\begin{aligned} \mathbf{Tr}_B\{\mathcal{A}\} &= \hat{s}_I^\dagger(t)\rho_I^{red}(r, t_0) \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_K} \sum_k \\ &\langle \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B | \underbrace{\hat{b}_k | \varphi_{m_1, m_2, m_k, \dots, m_K}^B}_{\sqrt{m_k} | \varphi_{m_1, m_2, \dots, m'_k, \dots, m_K}^B} \rangle \\ &g_k e^{-i\omega_k^B t} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B} = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Aufgrund der Orthogonalität der Badeigenfunktionen verschwinden die Überlappintegrale $\langle \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B | \varphi_{m_1, m_2, \dots, m'_k, \dots, m_K}^B \rangle$ (siehe auch Gleichung (B.19)). Der Term \mathcal{A} muss nicht weiter berücksichtigt werden. Analoge Rechnungen für die Terme \mathcal{B} , \mathcal{C} und \mathcal{D} zeigen, dass diese aus dem gleichen Grund keine Rolle beim Ausspuren der von-Neumann Gleichung spielen. Es bleibt somit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_I^{red}(r, t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \mathbf{Tr}_B\left\{ \left[\hat{I}_I(t), [\hat{I}_I(t'), \rho_I(r, R, t')] \right] \right\} \quad (\text{B.31})$$

auszuwerten. Dafür wird der Integrand im Detail analysiert. Löst man die verschachtelten Kommutatoren auf, erhält man

$$\begin{aligned} \mathbf{Tr}_B\left\{ \left[\hat{I}_I(t), [\hat{I}_I(t'), \rho_I(r, R, t')] \right] \right\} &= \\ \mathbf{Tr}_B\left\{ \underbrace{\hat{I}_I(t)\hat{I}_I(t')\rho_I(r, R, t')}_{\mathcal{E}} - \underbrace{\hat{I}_I(t)\rho_I(r, R, t')\hat{I}_I(t')}_{\mathcal{F}} \right. \\ &\left. - \underbrace{\hat{I}_I(t')\rho_I(r, R, t')\hat{I}_I(t)}_{\mathcal{G}} + \underbrace{\rho_I(r, R, t')\hat{I}_I(t')\hat{I}_I(t)}_{\mathcal{H}} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Die jeweiligen Summanden \mathcal{E} , \mathcal{F} , \mathcal{G} und \mathcal{H} können separat ausgespurt werden. Für den Term \mathcal{E} ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{Tr}_B\{\mathcal{E}\} &= \mathbf{Tr}_B\left\{ \left(\hbar \hat{s}_I^\dagger(t)\Gamma_I(t) + \hbar \hat{s}_I(t)\Gamma_I(t) \right) \right. \\ &\left. \left(\hbar \hat{s}_I^\dagger(t')\Gamma_I(t') + \hbar \hat{s}_I(t')\Gamma_I(t') \right) \rho^B \rho_I^{red}(r, t') \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

Alle Operatoren, die nur auf die Systemkoordinaten wirken, können aus der Spur gezogen werden:

$$\begin{aligned}
\mathbf{Tr}_B\{\mathcal{E}\} &= \hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t) \hat{s}_I^\dagger(t') \rho_I^{red}(r, t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t) \Gamma_I(t') \rho^B\right\} + \\
&\quad \hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t) \hat{s}_I(t') \rho_I^{red}(r, t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rho^B\right\} + \\
&\quad \hbar^2 \hat{s}_I(t) \hat{s}_I^\dagger(t') \rho_I^{red}(r, t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I^\dagger(t) \Gamma_I(t') \rho^B\right\} + \\
&\quad \hbar^2 \hat{s}_I(t) \hat{s}_I(t') \rho_I^{red}(r, t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I^\dagger(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rho^B\right\}. \quad (\text{B.34})
\end{aligned}$$

Nachfolgend werden die in der Gleichung auftretenden Spuren näher analysiert. Für die Spur im ersten Summanden gilt:

$$\begin{aligned}
\mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t) \Gamma_I(t') \rho^B\right\} &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_K} \\
&\quad \sum_k \sum_m \langle \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B | \hat{b}_k \hat{b}_m | \varphi_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B \rangle \\
&\quad g_k e^{-i\omega_k^B t} g_m e^{-i\omega_m^B t'} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{m_1, m_2, \dots, m_k, \dots, m_K}^B} \\
&= 0. \quad (\text{B.35})
\end{aligned}$$

Hier ergibt sich für alle k, m ein Überlappintegral zweier Badeigenfunktionen, die orthogonal zueinander sind (siehe auch Gleichung (B.20)). Die Spur wird somit null. Betrachtet man die Spur, die im zweiten Summanden von Gleichung (B.34) auftritt

$$\begin{aligned}
\mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rho^B\right\} &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_K} \\
&\quad \sum_k \sum_n \langle \varphi_{m_1, m_2, m_k, \dots, m_K}^B | \hat{b}_k \hat{b}_n^\dagger | \varphi_{m_1, m_2, m_k, \dots, m_K}^B \rangle \\
&\quad g_k e^{-i\omega_k^B t} g_n^* e^{i\omega_n^B t'} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{m_1, m_2, m_k, \dots, m_K}^B} \rho_I^{red}(r, t'), \quad (\text{B.36})
\end{aligned}$$

müssen zwei Fälle unterschieden werden. Für $n \neq k$ wird der Term null, da wieder ein Überlappintegral über zwei orthogonale Badeigenfunktionen erhalten wird. Gilt

hingegen $n = k$, wird aus Gleichung (B.22) ersichtlich, dass

$$\begin{aligned}
\mathbf{Tr}_B \left\{ \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rho^B \right\} &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_K} \\
&\quad \sum_k \langle \varphi_{m_1, m_2, m_k, \dots, m_K}^B | \hat{b}_k \hat{b}_k^\dagger | \varphi_{m_1, m_2, m_k, \dots, m_K}^B \rangle \\
&\quad |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t-t')} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{m_1, m_2, m_k, \dots, m_K}^B} \rho_I^{red}(r, t') \\
&= \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t-t')} \\
&\quad \frac{1}{Z} \sum_{m_k} (m_k + 1) \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_K} e^{-\beta(E_{m_1}^1 + E_{m_2}^2 + \dots + E_{m_K}^K)}
\end{aligned} \tag{B.37}$$

gilt. Berücksichtigt man die Abhängigkeit der Zustandssumme des Bades von den Zustandssummen der einzelnen Badoszillatoren (siehe Gleichungen (B.24) und (B.25)) und drückt die Eigenenergien der Badoszillatoren durch $E_{m_k}^k = m_k \omega_k^B$ aus, vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\mathbf{Tr}_B \left\{ \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rho^B \right\} = \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t-t')} \underbrace{\frac{1}{Z_k} \sum_{m_k} (m_k + 1) e^{-\beta m_k \omega_k^B}}_{(1 - e^{-\beta \omega_k^B})^{-1}} . \tag{B.38}$$

Für die Spur des dritten Summanden aus Gleichung (B.34) ist ebenfalls nur der Fall $n = k$ von null verschieden. Im Vergleich zu Gleichung (B.37) fällt auf, dass die beiden Badoperatoren in vertauschter Reihenfolge wirken. Die Auswertung des Überlappintegrals liefert somit den Wert der Quantenzahl m_k zurück. Zusätzlich ist der Exponent der Exponentialfunktion komplex konjugiert:

$$\begin{aligned}
\mathbf{Tr}_B \left\{ \Gamma_I^\dagger(t) \Gamma_I(t') \rho^B \right\} &= \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t'-t)} \\
&\quad \frac{1}{Z} \sum_{m_k} m_k \sum_{m_1} \sum_{m_2} \dots \sum_{m_K} e^{-\beta(E_{m_1}^1 + E_{m_2}^2 + \dots + E_{m_K}^K)} \\
&= \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t'-t)} \underbrace{\frac{1}{Z_k} \sum_{m_k} (m_k) e^{-\beta m_k \omega_k^B}}_{(e^{\beta \omega_k^B} - 1)^{-1}} . \tag{B.39}
\end{aligned}$$

Die Spur des vierten Summanden aus Gleichung (B.34) unterscheidet sich von der Spur des ersten Summanden nur dahingehend, dass beide Badoperatoren adjungiert vorliegen. Analysiert man diese Spur, treten für alle Kombinationen von k, n Überlappintegrale orthogonaler Badeigenfunktionen auf und die Spur wird null. Als nächstes wird $\mathbf{Tr}_B\{\mathcal{F}\}$ aus Gleichung (B.32) der analogen Betrachtung unterzogen:

$$\begin{aligned} \mathbf{Tr}_B\{\mathcal{F}\} = & \hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I^\dagger(t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t) \rho^B \Gamma_I(t')\right\} + \\ & \hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I(t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t) \rho^B \Gamma_I^\dagger(t')\right\} + \\ & \hbar^2 \hat{s}_I(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I^\dagger(t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I^\dagger(t) \rho^B \Gamma_I(t')\right\} + \\ & \hbar^2 \hat{s}_I(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I(t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I^\dagger(t) \rho^B \Gamma_I^\dagger(t')\right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

Damit der Dichteoperator des Bades wie oben aus dem Überlappintegral gezogen werden kann, nutzt man die Invarianz der Spur bei zyklischen Permutation der Operatoren aus. Man erhält:

$$\begin{aligned} \mathbf{Tr}_B\{\mathcal{F}\} = & \hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I^\dagger(t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t') \Gamma_I(t) \rho^B\right\} + \\ & \hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I(t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rho^B\right\} + \\ & \hbar^2 \hat{s}_I(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I^\dagger(t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t') \Gamma_I^\dagger(t) \rho^B\right\} + \\ & \hbar^2 \hat{s}_I(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I(t') \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I^\dagger(t) \rho^B\right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

Nach der zyklischen Permutation liegen die gleichen Spuren wie in Gleichung (B.34) vor. Der einzige Unterschied ist die Anordnung der Zeitargumente. Berücksichtigt man diese, bleibt für Gleichung (B.41):

$$\mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rho^B\right\} = \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t'-t)} \frac{1}{(e^{\beta\omega_k^B} - 1)}, \quad (\text{B.42})$$

$$\mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t') \Gamma_I^\dagger(t) \rho^B\right\} = \sum_k |g_k|^2 e^{-i\omega_k^B(t-t')} \frac{1}{(1 - e^{-\beta\omega_k^B})}. \quad (\text{B.43})$$

Vergleicht man Gleichung (B.43) und Gleichung (B.37), gilt:

$$\left(\mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t') \Gamma_I^\dagger(t) \rho^B\right\}\right)^* = \mathbf{Tr}_B\left\{\Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rho^B\right\}. \quad (\text{B.44})$$

Die verbleibenden Summanden aus Gleichung (B.32) werden analog ausgewertet. Die resultierenden Ausdrücke $\langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle^{(*)}$ und $\langle \Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rangle^{(*)}$ werden als Badkorrelationsfunktionen bezeichnet. Man erhält für die Spur des Doppelkommutators:

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B \left\{ \left[\hat{I}_I(t), [\hat{I}_I(t'), \rho_I(r, R, t')] \right] \right\} = \\ \left(\hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t) \hat{s}_I(t') \rho_I^{red}(r, t') - \hbar^2 \hat{s}_I(t') \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I^\dagger(t) \right) \langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle + \\ \left(\hbar^2 \hat{s}_I(t) \hat{s}_I^\dagger(t') \rho_I^{red}(r, t') - \hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t') \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I(t) \right) \langle \Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rangle + \\ \left(\hbar^2 \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I(t') \hat{s}_I^\dagger(t) - \hbar^2 \hat{s}_I^\dagger(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I(t') \right) \langle \Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rangle^* + \\ \left(\hbar^2 \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I^\dagger(t') \hat{s}_I(t) - \hbar^2 \hat{s}_I(t) \rho_I^{red}(r, t') \hat{s}_I^\dagger(t') \right) \langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle^* . \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

Setzt man Gleichung (B.45) in Gleichung (B.31) ein, erhält man die Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix im Wechselwirkungsbild:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_I^{red}(r, t) = \int_{t_0}^t dt' \left\{ \right. \\ \left(s(t') \rho_I^{red}(r, t') s^\dagger(t) - s^\dagger(t) s(t') \rho_I^{red}(r, t') \right) \langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle + \\ \left(s^\dagger(t') \rho_I^{red}(r, t') s(t) - s(t) s^\dagger(t') \rho_I^{red}(r, t') \right) \langle \Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rangle + \\ \left(s^\dagger(t) \rho_I^{red}(r, t') s(t') - \rho_I^{red}(r, t') s(t') s^\dagger(t) \right) \langle \Gamma_I^\dagger(t') \Gamma_I(t) \rangle^* + \\ \left. \left(s(t) \rho_I^{red}(r, t') s^\dagger(t') - \rho_I^{red}(r, t') s^\dagger(t') s(t) \right) \langle \Gamma_I(t) \Gamma_I^\dagger(t') \rangle^* \right\} . \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

B.4 Äquivalenz einer stochastischen Schrödingergleichung mit der Master-Gleichung in Lindblad-Form

Im Folgenden wird die Äquivalenz einer stochastischen Schrödingergleichung mit der Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix analog Ref. 51 aufgezeigt. Ziel ist es, ausgehend von der Mastergleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^{red}(r, t) = - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho^{red}(r, t)] \\ + (2\hat{L}\rho^{red}(r, t)\hat{L}^\dagger - \hat{L}^\dagger L\rho^{red}(r, t) - \rho^{red}(r, t)\hat{L}^\dagger\hat{L}) \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

einen Ausdruck zu finden, der über hinreichend viele Realisierungen gemittelt der Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix entspricht:

$$\frac{d}{dt}\rho = \frac{d}{dt}\overline{(|\psi\rangle\langle\psi|)}. \quad (\text{B.48})$$

Um die Änderung des Zustandsvektors durch eine stochastische Propagation zu beschreiben, wählt man den Ansatz, dass der Zustandsvektor in einem Zeitschritt dt einen Drift erfährt und zusätzlich einer stochastischen Fluktuation unterliegt:

$$d|\psi\rangle = |v\rangle dt + \sum_j |u_j\rangle d\xi_j. \quad (\text{B.49})$$

Die stochastische Fluktuation wird durch eine Summe unabhängiger komplexwertiger Wiener-Prozesse ξ_j beschrieben. Für diese gilt, dass das Mittel über alle Wiener-Prozesse null ergibt, zwei beliebige Wiener-Inkremente komplett unkorreliert sind und das Mittel über $|d\xi|^2 = 2dt$ ist:

$$\overline{d\xi_j} = 0 \quad (\text{B.50})$$

$$\overline{d\xi_j d\xi_k} = 0 \quad (\text{B.51})$$

$$\overline{d\xi_j^* d\xi_k} = 2\delta_{jk} dt. \quad (\text{B.52})$$

Damit die Norm des Zustandsvektors erhalten bleibt, müssen die Fluktuationen in diesem Zustand orthogonal zu diesem sein:

$$\langle\psi|u_j\rangle = 0. \quad (\text{B.53})$$

Um einen Ausdruck für die Änderung des Dichteoperators im gleichen Zeitintervall dt zu erhalten, wird der Dichteoperator

$$\rho = \overline{|\psi\rangle\langle\psi|} \quad (\text{B.54})$$

für $\tilde{\psi} = \psi + d\psi$ aufgestellt und ausgewertet:

$$\begin{aligned} \rho + d\rho &= \overline{|\tilde{\psi}\rangle\langle\tilde{\psi}|} \\ &= \overline{\left[|\psi\rangle\langle\psi| + |\psi\rangle d\langle\psi| + d|\psi\rangle\langle\psi| + d|\psi\rangle d\langle\psi|\right]} \\ &= \rho + \overline{\left[|\psi\rangle d\langle\psi| + d|\psi\rangle\langle\psi| + d|\psi\rangle d\langle\psi|\right]}. \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

Mit Gleichung (B.49) können die Ausdrücke

$$\overline{d|\psi\rangle} = |v\rangle dt \quad (\text{B.56})$$

und

$$\overline{d|\psi\rangle d\langle\psi|} = 2 \sum_j |u_j\rangle\langle u_j| dt \quad (\text{B.57})$$

in erster Ordnung in dt gefunden werden. Die Änderung des Dichteoperators

$$d\rho = |\psi\rangle\langle v| dt + |v\rangle\langle\psi| dt + 2 \sum_j |u_j\rangle\langle u_j| dt \quad (\text{B.58})$$

kann auch als Ableitung nach der Zeit betrachtet werden:

$$\frac{d}{dt}\rho = |\psi\rangle\langle v| + |v\rangle\langle\psi| + 2 \sum_j |u_j\rangle\langle u_j|. \quad (\text{B.59})$$

Anhand dieser Gleichung werden Ausdrücke für den Driftterm und die Fluktuationen gesucht. Die Multiplikation von Gleichung (B.59) mit $(1 - |\psi\rangle\langle\psi|)$ von beiden Seiten ermöglicht die Bestimmung des Fluktuationsterms

$$(1 - |\psi\rangle\langle\psi|) \frac{d}{dt}\rho (1 - |\psi\rangle\langle\psi|) = 2 \sum_j |u_j\rangle\langle u_j|. \quad (\text{B.60})$$

Dafür wertet man Gleichung (B.47) für einen reinen Zustand, d.h. $\rho^{red} = |\psi\rangle\langle\psi|$, aus. Durch Einsetzen erhält man den Fluktuationsterm

$$2 \sum_j |u_j\rangle\langle u_j| = (1 - |\psi\rangle\langle\psi|) L_m |\psi\rangle\langle\psi| L_m^\dagger (1 - |\psi\rangle\langle\psi|) \quad (\text{B.61})$$

und kann $|u_j\rangle$ zu

$$|u_j\rangle = (L - \langle L|) |\psi\rangle \quad (\text{B.62})$$

bestimmen. Ist der Startzustand kein reiner Zustand, kann dieser durch ein statistisches Mittel über gewichtete reine Zustände

$$\rho^{red} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \quad (\text{B.63})$$

ausgedrückt werden. Um auf den Driftterm zu schließen, wird Gleichung (B.59) von rechts mit $|\psi\rangle$ multipliziert. Man erhält

$$|v\rangle = \frac{d}{dt}\rho|\psi\rangle - |\psi\rangle\langle v|\psi\rangle. \quad (\text{B.64})$$

Um einen Ausdruck für $\langle v | \psi \rangle$ zu erhalten, wird Gleichung (B.59) von links mit $\langle \psi |$ und von rechts mit $|\psi\rangle$ multipliziert:

$$\Re[\langle v | \psi \rangle] = \frac{1}{2} \left\langle \psi \left| \frac{d}{dt} \rho \right| \psi \right\rangle. \quad (\text{B.65})$$

Nutzt man wiederum Gleichung (B.47) für einen reinen Zustand, kann der Driffterm zu

$$|v\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi\rangle + \left(2L \langle L^\dagger \rangle - L^\dagger L - \langle L \rangle \langle L^\dagger \rangle \right) |\psi\rangle + \frac{i}{\hbar} \langle H \rangle |\psi\rangle + ic |\psi\rangle \quad (\text{B.66})$$

bestimmt werden. Die Konstante c wird dabei so gewählt, dass sich die letzten beiden Summanden wegheben. Setzt man Gleichung (B.61) und Gleichung (B.66) in Gleichung (B.49) ein, erhält man Gleichung (5.21). Damit ist die Äquivalenz der stochastischen Schrödingergleichung, die mittels des *quantum-state-diffusion*-Ansatzes erhalten wurde, und der Propagation der reduzierten Dichtematrix entspricht, gezeigt.

B.5 Möglichkeiten und Einfluss der Normierung des Wiener-Prozesses

Ist $d\tilde{\xi}^* d\tilde{\xi} = dt$, ändert sich der dritte Term aus Gleichung (5.21) zu

$$\sum_m (L_m - \langle L_m \rangle) \sqrt{2} |\psi\rangle d\tilde{\xi}. \quad (\text{B.67})$$

Durch die Substitution $\tilde{L}_m = \sqrt{2} L_m$ erhält man

$$\begin{aligned} d|\psi\rangle = & -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi\rangle dt + \frac{1}{2} \sum_m \left(2 \langle \tilde{L}_m^\dagger \rangle \tilde{L}_m - \tilde{L}_m^\dagger \tilde{L}_m - \langle \tilde{L}_m^\dagger \rangle \langle \tilde{L}_m \rangle \right) |\psi\rangle dt \\ & + \sum_m \left(\tilde{L}_m - \langle \tilde{L}_m \rangle \right) |\psi\rangle d\tilde{\xi}. \end{aligned} \quad (\text{B.68})$$

Setzt man für den Lindbladoperator $L = \sqrt{\gamma} \hat{s}$ ein, gilt für den skalierten Operator $\tilde{L} = \sqrt{2\gamma} \hat{s}$. Durch die Substitution $\tilde{\gamma} = 2\gamma$ wird ersichtlich, dass die durch die Normierung des Wiener-Inkrement induzierte Skalierung der Lindbladoperatoren äquivalent zur Verwendung einer halbierten Dissipationskonstante γ und der in Gleichung (5.21) vorgestellten Normierung ist.

Literatur

- [1] W. C. Röntgen, *Über Eine Neue Art von Strahlen* (Springer Berlin Heidelberg, 1949).
- [2] D. Weishaupt, *Wie funktioniert MRI? Eine Einführung in Physik und Funktionsweise der Magnetresonanzbildgebung* (Imprint Springer, Berlin, Heidelberg, 2014).
- [3] R. Ernst, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions* (Clarendon Press Oxford University Press, Oxford Oxfordshire New York, 1991).
- [4] W. P. Aue, E. Bartholdi und R. R. Ernst, „Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance“, *J. Chem. Phys.* **64**, 2229 (1976).
- [5] P. Milonni, *Lasers* (Wiley, New York, 1988).
- [6] A. M. Weiner, „Ultrafast optical pulse shaping: A tutorial review“, *Opt. Commun.* **284**, 3669 (2011).
- [7] J. D. B. Stillman, E. Muybridge und L. Stanford, *The horse in motion* (Boston: J.R. Osgood, 1882).
- [8] P. Nuernberger, S. Ruetzel und T. Brixner, „Multidimensional Electronic Spectroscopy of Photochemical Reactions“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11368 (2015).
- [9] A. H. Zewail, „Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond“, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).
- [10] P. Hamm, M. Lim und R. M. Hochstrasser, „Structure of the Amide I Band of Peptides Measured by Femtosecond Nonlinear-Infrared Spectroscopy“, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6123 (1998).
- [11] M. Khalil, N. Demirdöven und A. Tokmakoff, „Coherent 2D IR Spectroscopy: Molecular Structure and Dynamics in Solution“, *J. Phys. Chem. A* **107**, 5258 (2003).
- [12] J. Bredenbeck et al. „Ultrafast 2D-IR Spectroscopy of Transient Species“, *Chem-PhysChem* **8**, 1747 (2007).
- [13] I. J. Finkelstein et al. „Probing dynamics of complex molecular systems with ultrafast 2D IR vibrational echo spectroscopy“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1533 (2007).

- [14] P. Hamm und M. Zanni, *Concepts and methods of 2d infrared spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge New York, 2011).
- [15] J. D. Hybl et al. „Two-dimensional electronic spectroscopy“, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 307 (1998).
- [16] P. Tian, „Femtosecond Phase-Coherent Two-Dimensional Spectroscopy“, *Science* **300**, 1553 (2003).
- [17] M. Cowan, J. Ogilvie und R. Miller, „Two-dimensional spectroscopy using diffractive optics based phased-locked photon echoes“, *Chem. Phys. Lett.* **386**, 184 (2004).
- [18] T. Brixner et al. „Phase-stabilized two-dimensional electronic spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **121**, 4221 (2004).
- [19] F. D. Fuller und J. P. Ogilvie, „Experimental Implementations of Two-Dimensional Fourier Transform Electronic Spectroscopy“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66**, 667 (2015).
- [20] R. E. Fenna und B. W. Matthews, „Chlorophyll arrangement in a bacteriochlorophyll protein from *Chlorobium limicola*“, *Nature* **258**, 573 (1975).
- [21] T. Brixner et al. „Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis“, *Nature* **434**, 625 (2005).
- [22] J. Moix et al. „Efficient Energy Transfer in Light-Harvesting Systems, III: The Influence of the Eighth Bacteriochlorophyll on the Dynamics and Efficiency in FMO“, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 3045 (2011).
- [23] A. Mishra und P. Bäuerle, „Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch - Ausblick auf künftige Solartechniken“, *Angew. Chem.* **124**, 2060 (2012).
- [24] F. Würthner, „Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures“, *Chem. Commun.* 1564 (2004).
- [25] F. Würthner et al. „Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials“, *Chem. Rev.* **116**, 962 (2015).
- [26] M. Kasha, „Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates“, *Radiat. Res.* **20**, 55 (1963).
- [27] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [28] M. Schröter et al. „Exciton–vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of Frenkel excitons in molecular aggregates“, *Phys. Rep.* **567**, 1 (2015).

- [29] R. L. Fulton und M. Gouterman, „Vibronic Coupling. II. Spectra of Dimers“, *J. Chem. Phys.* **41**, 2280 (1964).
- [30] P. Kjellberg, B. Brüggemann und T. Pullerits, „Two-dimensional electronic spectroscopy of an excitonically coupled dimer“, *Phys. Rev. B* **74**, 024303 (2006).
- [31] J. Seibt et al. „Probing the geometry dependence of molecular dimers with two-dimensional-vibronic spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **130**, 134318 (2009).
- [32] J. Seibt und A. Eisfeld, „Intermolecular torsional motion of a π -aggregated dimer probed by two-dimensional electronic spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **136**, 024109 (2012).
- [33] A. M. Brańczyk, D. B. Turner und G. D. Scholes, „Crossing disciplines - A view on two-dimensional optical spectroscopy“, *Ann. Phys.* **526**, 31 (2013).
- [34] D. Hayes, G. B. Griffin und G. S. Engel, „Engineering Coherence Among Excited States in Synthetic Heterodimer Systems“, *Science* **340**, 1431 (2013).
- [35] U. Selig et al. „Similarities and Differences in the Optical Response of Perylene-Based Hetero-Bichromophores and Their Monomeric Units“, *ChemPhysChem* **14**, 1413 (2013).
- [36] V. Perlík et al. „Vibronic coupling explains the ultrafast carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer in natural and artificial light harvesters“, *J. Chem. Phys.* **142**, 212434 (2015).
- [37] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [38] L. Seidner, G. Stock und W. Domcke, „Nonperturbative approach to femtosecond spectroscopy: General theory and application to multidimensional nonadiabatic photoisomerization processes“, *J. Chem. Phys.* **103**, 3998 (1995).
- [39] S. Meyer und V. Engel, „Non-perturbative wave-packet calculations of time-resolved four-wave-mixing signals“, *Appl. Phys. B* **71**, 293 (2000).
- [40] H.-S. Tan, „Theory and phase-cycling scheme selection principles of collinear phase coherent multi-dimensional optical spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **129**, 124501 (2008).
- [41] J. Krčmář, M. F. Gelin und W. Domcke, „Calculation of third-order signals via driven Schrödinger equations: General results and application to electronic 2D photon echo spectroscopy“, *Chem. Phys.* **422**, 53 (2013).
- [42] M. F. Gelin, D. Egorova und W. Domcke, „Efficient Calculation of Time- and Frequency-Resolved Four-Wave-Mixing Signals“, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1290 (2009).

- [43] J. Wehner und V. Engel, „Two-dimensional optical spectroscopy of homo- and heterodimers“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 32910 (2016).
- [44] K. Mølmer, Y. Castin und J. Dalibard, „Monte Carlo wave-function method in quantum optics“, *JOSA B* **10**, 524 (1993).
- [45] D. E. Makarov und H. Metiu, „Quantum dynamics with dissipation: A treatment of dephasing in the stochastic Schrödinger equation“, *J. Chem. Phys.* **111**, 10126 (1999).
- [46] B. Wolfseder und W. Domcke, „Multi-mode vibronic coupling with dissipation. Application of the Monte Carlo wavefunction propagation method“, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 370 (1995).
- [47] J. Albert et al. „Extended quantum jump description of vibronic two-dimensional spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **142**, 212440 (2015).
- [48] M. Keß, „Wellenfunktionsbasierte Beschreibung der zweidimensionalen vibronischen Spektroskopie von molekularen Aggregaten und Ladungstransfersystemen“, Diss. (Universität Würzburg, 2016).
- [49] D. E. Makarov und H. Metiu, „Stochastic Schrödinger equation. II. A study of the coherence seen in pump-probe experiments that use a strong pump laser“, *J. Chem. Phys.* **111**, 10137 (1999).
- [50] G. C. Ghirardi, P. Pearle und A. Rimini, „Markov processes in Hilbert space and continuous spontaneous localization of systems of identical particles“, *Phys. Rev. A* **42**, 78 (1990).
- [51] N. Gisin und I. C. Percival, „The quantum-state diffusion model applied to open systems“, *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 5677 (1992).
- [52] M. Schlesinger et al. „Dissipative vibrational wave packet dynamics of alkali dimers attached to helium nanodroplets“, *Chem. Phys. Lett.* **490**, 245 (2010).
- [53] B. Grüner et al. „Vibrational relaxation and dephasing of Rb₂ attached to helium nanodroplets“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6816 (2011).
- [54] A. Schubert et al. „Theoretical Analysis of the Relaxation Dynamics in Perylene Bisimide Dimers Excited by Femtosecond Laser Pulses“, *J. Phys. Chem. A* **118**, 1403 (2014).
- [55] L. Diósi, N. Gisin und W. T. Strunz, „Non-Markovian quantum state diffusion“, *Phys. Rev. A* **58**, 1699 (1998).
- [56] L. Diósi und W. T. Strunz, „The non-Markovian stochastic Schrödinger equation for open systems“, *Phys. Lett. A* **235**, 569 (1997).

- [57] J. Wehner et al. „Quantum diffusion wave-function approach to two-dimensional vibronic spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **141**, 134306 (2014).
- [58] D. Tannor, *Introduction to quantum mechanics: A time-dependent perspective* (University Science Books, Sausalito, Calif, 2007).
- [59] K. Renziehausen, „Wechselwirkung von Molekülen mit Laserpulsen: Untersuchungen zur numerischen Implementierung zeitabhängiger Störungstheorie und zu Effekten der absoluten Phase von Laserpulsen beliebiger Länge“, Universität Würzburg, Diss. (2014).
- [60] A. Schubert, „Kohärente und dissipative Wellenpaketdynamik und zeitaufgelöste Spektroskopie: Von zweiatomigen Molekülen zu molekularen Aggregaten“, Universität Würzburg, Diss. (2012).
- [61] J. Steinfeld, *Molecules and radiation: an introduction to modern molecular spectroscopy*, RWA (MIT Press, Cambridge, Mass, 1985).
- [62] M. Silverman, *More than one mystery: explorations in quantum interference* (Springer-Verlag, New York, 1995).
- [63] F. Ehlötzky, *Quantenmechanik und ihre Anwendungen* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005).
- [64] G. Ebel und R. Schinke, „Molecular spectroscopy with light pulses of arbitrary pulse shape and field strength: A nonperturbative approach“, *J. Chem. Phys.* **101**, 1865 (1994).
- [65] A. Içsevçi und W. E. Lamb, „Propagation of Light Pulses in a Laser Amplifier“, *Phys. Rev.* **185**, 517 (1969).
- [66] D. M. Jonas, „Two-Dimensional Femtosecond Spectroscopy“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425 (2003).
- [67] T. Mančal, A. V. Pisljakov und G. R. Fleming, „Two-dimensional optical three-pulse photon echo spectroscopy. I. Nonperturbative approach to the calculation of spectra“, *J. Chem. Phys.* **124**, 234504 (2006).
- [68] M. Frigo und S. Johnson, „The Design and Implementation of FFTW3“, *Proceedings of the IEEE* **93**, Special issue on „Program Generation, Optimization, and Platform Adaptation“, 216 (2005).
- [69] R. Freeman, *Spin choreography: basic steps in high resolution NMR* (Spektrum University Science Books, Oxford Sausalito, Calif, 1997).
- [70] R. Ernst, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions* (Clarendon Press Oxford University Press, Oxford Oxfordshire New York, 1987).

- [71] C. Scheurer und S. Mukamel, „Design strategies for pulse sequences in multidimensional optical spectroscopies“, *J. Chem. Phys.* **115**, 4989 (2001).
- [72] G. Stock und W. Domcke, „Detection of ultrafast molecular-excited-state dynamics with time- and frequency-resolved pump-probe spectroscopy“, *Phys. Rev. A* **45**, 3032 (1992).
- [73] A. Köhler, *Electronic processes in organic semiconductors: an introduction* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany, 2015).
- [74] S. F. Völker et al. „Singlet–Singlet Exciton Annihilation in an Exciton-Coupled Squaraine-Squaraine Copolymer: A Model toward Hetero-J-Aggregates“, *J. Phys. Chem. C* **118**, 17467 (2014).
- [75] D. Bialas et al. „Exciton-Vibrational Couplings in Homo- and Heterodimer Stacks of Perylene Bisimide Dyes within Cyclophanes: Studies on Absorption Properties and Theoretical Analysis“, *Chem. Eur. J.* **22**, 15011 (2016).
- [76] E. U. Condon, „Coupling of electronic and nuclear motions in diatomic molecules“, *Proc. N. A. S.* **13**, 462 (1927).
- [77] C. Brüning und V. Engel, „On the time-dependent calculation of angular averaged vibronic absorption spectra with an application to molecular aggregates“, *Chem. Phys.* **482**, 64 (2017).
- [78] S. Koller et al. „Application of a reflection principle to spectroscopic transitions in molecular dimers“, *Chem. Phys. Lett.* **433**, 199 (2006).
- [79] J. Roden, A. Eisfeld und J. Briggs, „The J- and H-bands of dye aggregate spectra: Analysis of the coherent exciton scattering (CES) approximation“, *Chem. Phys.* **352**, 258 (2008).
- [80] A. V. Pislakov, T. Mančal und G. R. Fleming, „Two-dimensional optical three-pulse photon echo spectroscopy. II. Signatures of coherent electronic motion and exciton population transfer in dimer two-dimensional spectra“, *J. Chem. Phys.* **124**, 234505 (2006).
- [81] D. Egorova, „Oscillations in two-dimensional photon-echo signals of excitonic and vibronic systems: Stick-spectrum analysis and its computational verification“, *J. Chem. Phys.* **140**, T-Abhängigkeit von diagonalen und off-diagonalen Peaks in 2d PE Spektren, 034314 (2014).
- [82] D. Egorova, „Self-Analysis of Coherent Oscillations in Time-Resolved Optical Signals“, *J. Phys. Chem. A* **118**, 10259 (2014).
- [83] D. Egorova, „Detection of dark states in two-dimensional electronic photon-echo signals via ground-state coherence“, *J. Chem. Phys.* **142**, 212452 (2015).

-
- [84] M. Feit, J. Fleck und A. Steiger, „Solution of the Schrödinger equation by a spectral method“, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- [85] C. Tannoudji, *Quantenmechanik* (De Gruyter, Berlin u.a, 1999).
- [86] H. Carmichael, *Statistical methods in quantum optics: master equations and Fokker-Planck equations* (Springer, New York, 1999).
- [87] U. Weiss, *Quantum dissipative systems* (World Scientific, Singapore River Edge, NJ, 1999).
- [88] A. Isar et al. „Open Quantum Systems“, *Int. J. Mod. Phys. E* **03**, 635 (1994).
- [89] C.-I. Um, K.-H. Yeon und T. F. George, „The quantum damped harmonic oscillator“, *Phys. Rep.* **362**, 63 (2002).
- [90] C. Tannoudji, *Processus d'interaction entre photons et atomes* (EDP Sciences CNRS Éditions, Les Ulis France Paris, 2001).
- [91] D. Egorova, M. F. Gelin und W. Domcke, „Analysis of cross peaks in two-dimensional electronic photon-echo spectroscopy for simple models with vibrations and dissipation“, *J. Chem. Phys.* **126**, 074314 (2007).
- [92] G. Marsaglia, „Random Number Generators“, *JMASM* **2**, 2 (2003).
- [93] G. Rose, *KISS: A Bit Too Simple*, Cryptology ePrint Archive, Report 2011/007, <http://eprint.iacr.org/2011/007>, 2011.
- [94] R. Zare, *Angular momentum* (Wiley, New York, 1988).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt am Gelingen dieser Dissertation beteiligt waren. An erster Stelle gebührt mein Dank Prof. Dr. Volker Engel, der mir die Möglichkeit gab, unter seiner Obhut auf dem interessanten Gebiet der theoretischen Untersuchung von Molekülaggregaten zu promovieren. Volker stand mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite und förderte mich auch, indem er mir die Teilnahme an zahlreichen Tagungen, Workshops und Forschungsaufenthalten im In- und Ausland ermöglichte. Seine verständnisvolle, ruhige und humorvolle Art schaffte ein angenehmes und produktives Arbeitsklima. Vielen herzlichen Dank dafür.

Für die schöne Zeit im Arbeitskreis Engel, geprägt von fachlichen und auch weniger fachlichen Diskussionen, möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern bedanken: Dr. Julian Albert, Dr. Christoph Brüning, Dr. Mirjam Falge, Fabian Glaab, Dr. Kilian Hader, Dr. Martin Keß, Dr. Robert Kritzer, Dr. Klaus Renziehausen, Thomas Schaupp, Dr. Alexander Schubert und Jasmin Süß. Vor allem meinen langjährigen Bürokollegen Alex und Christoph danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen Stunden an fachlichem Diskurs, die mir des öfteren eine klarere Sicht und ein besseres Verständnis bestimmter Aspekte ermöglichten. Dass ich diese beiden zu meinen Freunden zählen darf, schätze ich sehr. Christoph möchte ich insbesondere auch für seinen unerschöpflichen Einsatz am Rechencluster danken. Durch das Assistieren beim „Gefrickel“ am Cluster konnte ich einige interessante Zusammenhänge im Bezug auf HPC-Hardware und deren Konfiguration kennenlernen.

Auch Ursula Rüppel gebührt ein herzliches Dankeschön. Sie war alle Jahre eine unersetzliche Hilfe nicht nur in allen organisatorischen Angelegenheiten. Ihre Kompetenz gepaart mit ihrer unkomplizierten praktischen Art ist eine unschlagbare Kombination jeglichem „Verwaltungskram“ Herr zu werden. Für das gute Miteinander danke ich Prof. Dr. Bernd Engels und seinen Mitarbeitern.

Weiterhin gilt mein Dank:

- Prof. Dr. Ingo Fischer, der sich dazu bereit erklärt hat, diese Arbeit als Zweitgutachter zu bewerten.
- Prof. Dr. Tobias Brixner und seinem Mitarbeiter Simon Dräger, die mir einen Praxisbezug meiner Arbeit im Laserlabor ermöglichten.

- Prof. Dr. Walter T. Strunz und Dr. Alexander Eisfeld, die einen wertvollen Beitrag zu meinem Verständnis der Welt stochastischer Schrödingergleichungen geleistet haben.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die mich im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK1221 und der Forschergruppe FOR1809 finanziert und gefördert haben.
- Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst DAAD für das Procope-Programm, in dessen Zuge ich den Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoph Meier in Toulouse kennenlernen konnte.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Freunden und Kommilitonen Martin, Laura, Frank, Thomas, Christoph, Natalia, Johannes, Franzi, Schwie und Alex, die mein Leben jeden Tag aufs neue bereichern. Zu größtem Dank bin ich meiner Frau Sabrina, meinen Eltern und Geschwistern verpflichtet.