

# Theoretische Untersuchungen an molekularen Aggregaten: 2D-Spektroskopie und Exzitonendynamik

Dissertation

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

vorgelegt von

**JASMIN SÜß**

aus Coburg

Würzburg 2021



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

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Modellsysteme</b>	<b>5</b>
2.1	Elektronisches Dimer-Modell . . . . .	5
2.1.1	Vergleich von Exziton-Exziton-Annihilierung und direkter Relaxation . . . . .	14
2.2	Elektronisches Trimer-Modell . . . . .	15
2.2.1	Exziton-Exziton-Annihilierung bei drei Monomereinheiten . . .	15
2.2.2	Das Trimer-Modellsystem . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Berechnung von 2D-Spektren und Quantum-Jump-Ansatz</b>	<b>29</b>
3.1	Zeitabhängige Störungstheorie . . . . .	30
3.1.1	Störungstheorie fünfter Ordnung . . . . .	31
3.2	System-Bad-Wechselwirkungen . . . . .	32
3.2.1	Quantum-Jump-Ansatz . . . . .	33
3.2.2	Random Number Generator <i>KISS</i> . . . . .	37
3.3	Elektrische Felder und Polarisation . . . . .	37
3.3.1	Orientierungsmittelung . . . . .	40
3.4	Doppelseitige Feynman-Diagramme . . . . .	41
3.5	Analytische Berechnung der Polarisation fünfter Ordnung . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilierung</b>	<b>49</b>
4.1	Wellenpaket-Dynamik der doppelt angeregten Zustände . . . . .	49
4.2	Parameter der Berechnungen für das elektronische Dimer . . . . .	52
4.3	Populationsdynamik für das elektronische Dimer . . . . .	54
4.3.1	Der Energieerwartungswert für die Fälle $K = 0$ und $K \neq 0$ . .	54
4.3.2	Auswertung der Populationen im Hinblick auf den Einfluss der Intradband-Relaxation . . . . .	56

4.3.3	Vergleich der Populationen für das H- und J-Aggregat . . . . .	61
4.4	Analyse des Annihilierungsprozesses anhand von zweidimensionalen optischen Spektren . . . . .	64
4.4.1	Einfluss der Intraband-Relaxation . . . . .	68
4.5	Auswertung des Signals fünfter Ordnung in Abhängigkeit der Populationszeit $T$ . . . . .	70
4.5.1	Einfluss der Intraband-Relaxation . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilierung anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers</b>	<b>77</b>
5.1	Analytische Berechnung der Polarisation fünfter Ordnung . . . . .	77
5.2	Wellenpaket-Dynamik der doppelt angeregten Zustände im Hinblick auf die Fälle <i>eeg</i> und <i>ege</i> . . . . .	79
5.3	Parameter der Berechnungen für das elektronische Trimer . . . . .	82
5.4	Populationsdynamik für das elektronische Trimer . . . . .	83
5.5	Auswertung der zweidimensionalen optischen Spektren des Trimers . . . . .	91
5.5.1	2D-Spektren für das elektrische Feld mit endlichen Pulsen . . . . .	94
5.6	Analyse des Signals fünfter Ordnung im Hinblick auf die Populationszeit $T$	96
5.6.1	Das elektrische Feld mit endlichen Pulsen . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>Summary</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>111</b>
A.1	Diagonalisierung des System-Hamiltonoperators des Dimers . . . . .	111
A.2	Zusammenhang zwischen der reduzierten Dichtematrix und der stochastischen Wellenfunktion . . . . .	116
A.3	Analytische Berechnung des Beitrags des Feynman-Diagramms $V$ zur Polarisation für das Trimer . . . . .	119
A.4	Beweis der linearen Unabhängigkeit der Koeffizienten $d_n$ der doppelt angeregten Zustände des Trimers . . . . .	122

# 1 Einleitung

*Dynamik* ist definiert als die „Lehre vom Einfluss der Kräfte auf die Bewegungsvorgänge von Körpern“ [1]. Dies trifft vor allem bei der klassischen Physik zu. Begibt man sich allerdings auf Teilchenebene, kommt die klassische Beschreibung von Vorgängen an ihre Grenzen. Hier tritt die Quantendynamik auf den Plan [2]. Quantenmechanische bzw. -dynamische Betrachtungen zielen darauf ab, Prozesse grundlegend zu verstehen und beschreiben zu können. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Exzitonendynamik oder genauer der Exziton-Energie-Transfer-Dynamik [3, 4]. Hierbei gewinnt man durch theoretische Betrachtungen Informationen zu optischen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten Systeme. Im Detail werden vor allem Transport- und Relaxationsmechanismen von Exzitonen zeitabhängig untersucht. Ein Exziton kann dabei auf unterschiedliche Art und Weise beschrieben werden [5–7]. Es kann einerseits als elektronische Anregung verstanden werden. Im Zusammenhang mit (organischen) Solarzellen wird es häufig als Elektron-Loch-Paar gesehen [8]. Eine andere Betrachtungsweise beschreibt den Charakter von Exzitonen als wellenpaketartig [9]. Gerade letzteres Konzept macht sich die vorliegende Dissertation in besonderem Maße zunutze.

Da die Exzitonendynamik häufig auf sehr kurzen Zeitskalen stattfindet, bedarf es entsprechender Spektroskopiemethoden, um diese Prozesse zu beschreiben. An dieser Stelle kommt die Ultrakurzzeitspektroskopie ins Spiel [10–19]. Mit ihrer Hilfe lassen sich zahlreiche Mechanismen untersuchen, wie z.B. ultraschneller photo-induzierter Ladungstransfer [20], Reaktionsdynamiken in molekularen Schaltern [21] oder die Dynamik von Nanostrukturen [22, 23]. Ein praktisches Hilfsmittel vor allem, wenn es darum geht, die elektronische Struktur und Kopplungen zu untersuchen, wurde mit der zeitaufgelösten zweidimensionalen optischen Spektroskopie (oder kurz: 2D-Spektroskopie) [24–31] geschaffen.

Die Systeme, die in dieser Arbeit betrachtet werden, sind molekulare Aggregate [4, 7, 32]. Sie werden in vielen Bereichen der aktuellen Forschung eingesetzt [33–44]. Einen Anwendungsbereich stellt unter anderem die Forschung an organischen Solarzellen dar [45]. Aufgrund der hohen Relevanz erneuerbarer Energien zur Erreichung der angestrebten Klimaneutralität ist es ein zukunftssträchtiges Forschungsgebiet, dem besonderes Interesse zuteil wird. Um molekulare Aggregate theoretisch untersuchen zu können, wird in dieser

Arbeit zunächst ein Dimer-Modell aufgestellt, das aus zwei molekularen Einheiten zusammengesetzt ist und somit dem kleinstmöglichen molekularen Aggregat entspricht. Später wird das Modell auf ein Trimer – bestehend aus drei molekularen Einheiten – erweitert. Hierbei gewinnt man vor allem weitere Erkenntnisse in Bezug auf Exzitonen-Diffusion, d.h. in Bezug auf das Wandern von Exzitonen von einer molekularen Einheit zur anderen. Benachbarte Exzitonen können auf unterschiedliche Weise, zum Beispiel anhand von Relaxationsmechanismen, miteinander in Wechselwirkung treten. Einer dieser Prozesse wird Exziton-Exziton-Annihilierung (im Folgenden kurz: EEA) genannt [7]. Es handelt sich in diesem Sinne um einen relevanten Prozess, weil er negativen Einfluss auf die Effizienz in organischen Solarzellen haben kann [46]. Daher ist eine eingehende Untersuchung unabdingbar, um ein besseres Verständnis dieses Verlustprozesses zu erhalten.

Eine schematische Darstellung der EEA findet sich in Abbildung 1.1. Der Ablauf lässt sich folgendermaßen beschreiben: Zunächst muss ein Molekülpaar in räumlicher Nähe zueinander vorliegen, bei dem die beiden einzelnen Moleküle bzw. Monomere  $M$  des molekularen Aggregats einfach angeregt sind. In Abbildung 1.1 (links) ist dieser erste Schritt so dargestellt, dass die roten Kugeln den Grad der Anregung verdeutlichen und das Molekülpaar als Dimer bestehend aus zwei gleichen Monomeren  $M$  mit drei elektronischen Zuständen ( $|g\rangle$ ,  $|e\rangle$  und  $|f\rangle$ ) aufgefasst wird. Somit befindet sich das Dimer zu Beginn in einem lokalisierten Zustand  $|ee\rangle$ . Im zweiten Schritt (Abb. 1.1, Mitte) sorgt die elektronische Exziton-Kopplung dafür, dass der lokalisierte Dimer-Zustand  $|fg\rangle$  eingenommen wird: Dabei wird ein Monomer in den höheren Zustand  $|f\rangle$  angeregt, während das zweite Monomer in den Grundzustand  $|g\rangle$  abgeregt wird. Schließlich kommt es zum entscheidenden Vorgang: In Schritt 3 (Abb. 1.1, rechts) relaxiert das doppelt angeregte Monomer in den einfach angeregten Zustand  $|e\rangle$ , sodass das Dimer nun im Zustand  $|eg\rangle$  landet. In der Bilanz zwischen Anfangs- und Endzustand stellt man fest, dass ein Exziton fehlt: Es wurde annihiliert [7].

In der Vergangenheit wurde Exziton-Exziton-Annihilierung bereits eingehend untersucht [42–44, 47–51] – auch anhand zweidimensionaler optischer Spektren sowohl theoretisch [52], als auch experimentell [53, 54]. Hier jedoch soll es im Gegensatz dazu darum gehen, ungleich tiefer in die theoretischen Untersuchungen einzutauchen, um ein vollständigeres Bild zu erhalten. Explizit werden zum einen die Berechnungen nicht auf bestimmte Zeitpunkte beschränkt [52], sondern behandeln die komplette zeitliche Entwicklung ab der Anregung mithilfe mehrerer Laserpulse. Zum anderen wird untersucht, welche Peaks des 2D-Spektrums in Zusammenhang mit dem Annihilierungsprozess stehen und welche Informationen sich ihnen entnehmen lassen. Weiterhin wird das Modell – wie oben be-

reits erwähnt – im Verlauf dieser Arbeit auf ein Trimer erweitert, was den Zugang zu einer weiteren Zeitskala eröffnet [55].

In dieser Arbeit wird weiterhin gezeigt, dass es die theoretische Untersuchung erlaubt, 2D-Spektren bezüglich der EEA zu interpretieren und auf diese Weise den Annihilierungsprozess zu charakterisieren [56, 57].

Der Aufbau dieser Arbeit setzt sich wie folgt zusammen: Zuerst werden die beiden Modellsysteme des elektronischen Dimers und des elektronischen Trimers vorgestellt. Hierbei wird unter anderem nochmals die EEA in Bezug auf das Trimer beschrieben. Im zweiten Teil wird auf die theoretischen Grundlagen zur Berechnung von 2D-Spektren mithilfe von zeitabhängiger Störungstheorie fünfter Ordnung eingegangen. Hier werden auch die Feynman-Diagramme erklärt und vorgestellt. Weiterhin wird der Quantum-Jump-Ansatz beschrieben und erläutert, wie er – gerade in Bezug auf die EEA – in dieser Arbeit eingesetzt wird. Anschließend werden im dritten Teil die theoretischen Grundlagen genutzt, um die EEA im Dimer genauer zu betrachten. Hier werden von der Wellenpaketdynamik über die Populationen in unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen und die 2D-Spektren sämtliche hier relevante Teilbereiche diskutiert. Daraufhin wird im vierten Teil das Trimer als Erweiterung des Dimer-Modells behandelt. Sodann werden – analog zum Dimer – die Wellenpaketdynamik und die 2D-Spektren diskutiert. Schließlich finden sich je eine deutsche und eine englische Zusammenfassung der Arbeit einschließlich eines Überblicks über die wesentlichen Ergebnisse hieraus in den Kapiteln 6 und 7.

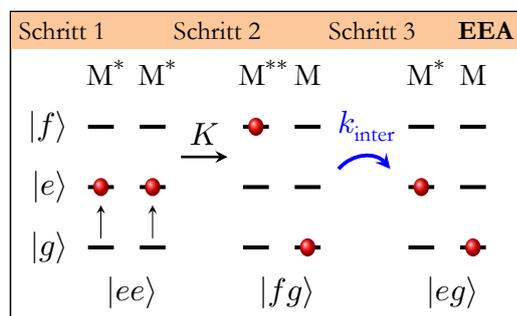


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Exziton-Exziton-Annihilierung: Im ersten Schritt (links) werden beide Monomere  $M$  einfach angeregt (Zustand  $|ee\rangle$ ). Durch die elektronische Kopplung  $K$  kommt es im zweiten Schritt (Mitte) zu einer Anregung des einen Monomers in den doppelt angeregten Zustand  $|f\rangle$  bei gleichzeitiger Abregung des anderen Monomers in den Grundzustand  $|g\rangle$ . Im dritten Schritt (rechts) relaxiert das doppelt angeregte Monomer  $M^{**}$  zurück in den einfach angeregten Zustand  $|e\rangle$  und es resultiert, insgesamt gesehen, der Verlust eines Exzitons, dieses wurde annihilert.

## 2 Die Modellsysteme

Wie eingangs erwähnt sollen in dieser Arbeit theoretische Untersuchungen an molekularen Aggregaten durchgeführt werden. Hierfür wird zunächst ein Dimer-Modell herangezogen. Frühere Analysen und Untersuchungen zu Dimeren haben gezeigt, dass sich bereits anhand dieses kleinstmöglichen Aggregats wesentliche Erkenntnisse auch über größere molekulare Aggregate gewinnen lassen [4, 32, 58]. Aus diesem Grund wurde das im Folgenden vorgestellte Dimer-Modell nach den Anforderungen der Aufgabenstellung erstellt.

### 2.1 Elektronisches Dimer-Modell

Betrachtet man in einem ersten Schritt das Dimer-Modell, so wurde dieses so gewählt, dass es auf die konkreten Bedürfnisse und insbesondere die Fragestellung dieser Arbeit zugeschnitten ist. Deshalb handelt es sich um ein Modell, das auf elektronische Zustände beschränkt ist, sodass vibronische Niveaus vernachlässigt werden. Das hat zur Folge, dass auch vibronische Übergänge, Molekülschwingungen und Schwingungsrelaxation nicht behandelt werden [59, 60]. Die beiden Bausteine, aus denen das Dimer aufgebaut ist, werden Monomere genannt. Das Monomer ist in diesem Fall aus drei elektronischen Zuständen aufgebaut [7, 61–63], nämlich einem Grundzustand  $|g\rangle$ , einem ersten angeregten Zustand  $|e\rangle$  und einem zweiten angeregten Zustand  $|f\rangle$ . Die zugehörigen Energien werden wie folgt benannt: Der Grundzustand erhält die Energie  $E_g^M$ , der erste angeregte Zustand die Energie  $E_e^M$  und dem zweiten angeregten Zustand wird die Energie  $E_f^M$  zugewiesen. Der Gesamt-Hamiltonoperator für ein Monomer  $n$  kann dann wie folgt gebildet werden

$$\begin{aligned} \hat{H}_n^{\text{Monomer}} = \sum_m E_{m,n}^M |m, n\rangle \langle m, n| & \quad (2.1) \\ & + |g, n\rangle (-\vec{\mu}_{ge,n} \vec{E}(t)) \langle e, n| + |e, n\rangle (-\vec{\mu}_{ge,n} \vec{E}(t)) \langle g, n| \\ & + |e, n\rangle (-\vec{\mu}_{ef,n} \vec{E}(t)) \langle f, n| + |f, n\rangle (-\vec{\mu}_{ef,n} \vec{E}(t)) \langle e, n|, \end{aligned}$$

mit  $m \in \{g, e, f\}$ . Er setzt sich aus den Energien der Monomerzustände und den außerdiagonalen Elementen zusammen, die den Wechselwirkungsoperator (Gleichung 3.3)

enthalten. Lichtinduzierte Übergänge sind folglich zwischen den Zuständen  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$ , bzw. zwischen  $|e\rangle$  und  $|f\rangle$  möglich.

Die Abstände der Energieniveaus sind gleichmäßig gewählt (siehe dafür auch die Zusammenfassung der Parameter in Tabelle 4.1). Dies entspricht der Annahme, dass mit zwei oder mehr Photonen ebenfalls resonante Übergänge innerhalb des späteren Dimers induziert werden können. Eine annähernde Äquidistanz empfiehlt sich auch deshalb, weil der Prozess der EEA anhand des Modells betrachtet werden soll.

Aus den drei Monomierzuständen lassen sich die Dimerzustände über Hartree-Produkte bilden. So ergeben sich sechs Zustände: der Grundzustand  $|gg\rangle = |g, 1\rangle |g, 2\rangle$  mit der Energie  $E_{gg}^D = E_{g,1}^M + E_{g,2}^M$ , die beiden einfach angeregten Zustände  $|eg\rangle = |e, 1\rangle |g, 2\rangle$  und  $|ge\rangle = |g, 1\rangle |e, 2\rangle$  mit den Energien  $E_{eg}^D = E_{e,1}^M + E_{g,2}^M$  und  $E_{ge}^D = E_{g,1}^M + E_{e,2}^M$ , die drei doppelt angeregten Zustände  $|fg\rangle = |f, 1\rangle |g, 2\rangle$ ,  $|ee\rangle = |e, 1\rangle |e, 2\rangle$  und  $|gf\rangle = |g, 1\rangle |f, 2\rangle$  mit den Energien  $E_{fg}^D = E_{f,1}^M + E_{g,2}^M$ ,  $E_{ee}^D = E_{e,1}^M + E_{e,2}^M$  und  $E_{gf}^D = E_{g,1}^M + E_{f,2}^M$  sowie schließlich die dreifach angeregten Zustände  $|fe\rangle = |f, 1\rangle |e, 2\rangle$  und  $|ef\rangle = |e, 1\rangle |f, 2\rangle$  mit den Energien  $E_{fe}^D = E_{f,1}^M + E_{e,2}^M$  und  $E_{ef}^D = E_{e,1}^M + E_{f,2}^M$ .

Theoretisch ist ein siebter Zustand möglich, bei dem sich sowohl Monomer 1 als auch Monomer 2 im Zustand  $|f\rangle$  befinden. Dieser Zustand  $|ff\rangle$  wird allerdings vernachlässigt, da vorliegend lediglich Zustände betrachtet werden, die maximal drei Quanten lokalisierter Anregung enthalten.

Der System-Hamiltonoperator<sup>1</sup> des elektronischen Dimers wird aus Gründen der Übersichtlichkeit in vier Teile untergliedert:

$$\hat{H}^{\text{Dimer}} = \sum_n \hat{H}_n^{\text{Dimer}} \quad \text{mit } n \in \{G, E, D, F\}. \quad (2.2)$$

Dabei steht  $\hat{H}_G^{\text{Dimer}}$  für den Grundzustand und  $\hat{H}_E^{\text{Dimer}}$ ,  $\hat{H}_D^{\text{Dimer}}$  und  $\hat{H}_F^{\text{Dimer}}$  entsprechend für die einfach, zweifach bzw. dreifach angeregten Zustände, die somit ein, zwei bzw. drei Quanten lokalisierter Monomer-Anregung enthalten. Sie sind wie folgt definiert:

$$\hat{H}_G^{\text{Dimer}} = E_{gg}^D |gg\rangle \langle gg|, \quad (2.3)$$

---

1 Der System-Hamiltonoperator enthält im Gegensatz zum Gesamt-Hamiltonoperator nur die Informationen zu den elektronischen Zuständen, d.h. die Energien und eventuelle elektronische Kopplungselemente. Die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld ist dabei nicht enthalten und wird später separat erläutert.

$$\hat{H}_E^{\text{Dimer}} = E_{eg}^D |eg\rangle \langle eg| + E_{ge}^D |ge\rangle \langle ge| + J |eg\rangle \langle ge| + J |ge\rangle \langle eg|, \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_D^{\text{Dimer}} &= E_{fg}^D |fg\rangle \langle fg| + E_{ee}^D |ee\rangle \langle ee| + E_{gf}^D |gf\rangle \langle gf| \\ &+ K |fg\rangle \langle ee| + K |ee\rangle \langle fg| \\ &+ K |gf\rangle \langle ee| + K |ee\rangle \langle gf|, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_F^{\text{Dimer}} = E_{fe}^D |fe\rangle \langle fe| + E_{ef}^D |ef\rangle \langle ef| + L |fe\rangle \langle ef| + L |ef\rangle \langle fe|. \quad (2.6)$$

$J$ ,  $K$  und  $L$  stehen hierbei für elektronische Kopplungselemente. Im Gegensatz zur sogenannten Förster-Kopplung [7] sind sie geometrieunabhängig und stets positiv gewählt. Ob ein H- oder J-Aggregat vorliegt, wird ausschließlich über die relative Lage der Übergangsdipolmomente der beiden Monomere zueinander definiert. Dies wird später in diesem Kapitel genauer beschrieben.

Da die theoretischen Berechnungen der 2D-Spektren und der Wellenpaketdynamik in der Eigenzustandsbasis durchgeführt werden, muss der Hamiltonoperator durch Diagonalisierung von der lokalen Basis in die Eigenzustandsbasis überführt werden. Die detaillierten Berechnungen zur Diagonalisierung finden sich in Anhang A.1. Hier werden lediglich die wichtigsten Formeln und Ausdrücke zusammengefasst.

Im Folgenden wird zusätzlich ausschließlich das elektronische Homodimer<sup>2</sup> behandelt. Für ausführliche Untersuchungen zu Homo- und Heterodimeren sowie zum vibronischen Dimer-Modell kann Referenz [64, 65] herangezogen werden.

Mit der Beschränkung auf das Homodimer gehen ein paar Vereinfachungen einher. Es gilt:  $E_{eg}^D = E_{ge}^D$ ,  $E_{fg}^D = E_{gf}^D$  und  $E_{fe}^D = E_{ef}^D$ .

Aus der Diagonalisierung resultieren acht Eigenzustände, wobei es einen Grundzustand  $|G\rangle = |gg\rangle$ , zwei einfach angeregte Zustände, drei zweifach angeregte Zustände und zwei dreifach angeregte Zustände gibt. Sie setzen sich auf unterschiedliche Weise aus den Zuständen in der lokalen Basis zusammen. Die einfach angeregten Zustände  $|E\rangle$  sind dabei

$$|E_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ge\rangle - |eg\rangle) \quad (2.7)$$

sowie

---

2 bestehend aus zwei gleichen Monomeren

$$|E_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ge\rangle + |eg\rangle). \quad (2.8)$$

Die doppelt angeregten Zustände  $|D\rangle$  können so formuliert werden

$$|D_1\rangle = d_{1,1} |gf\rangle + d_{1,2} |ee\rangle + d_{1,3} |fg\rangle, \quad (2.9)$$

$$|D_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|gf\rangle - |fg\rangle), \quad (2.10)$$

$$|D_3\rangle = d_{3,1} |gf\rangle + d_{3,2} |ee\rangle + d_{3,3} |fg\rangle, \quad (2.11)$$

wobei die Koeffizienten  $d_{i,j}$  folgendermaßen definiert sind

$$d_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{(d_{1,2})^2 + 2}}, \quad d_{1,2} = -\frac{\Delta E_D - \sqrt{\Delta E_D^2 + 8K^2}}{2K}, \quad d_{1,3} = d_{1,1} \quad (2.12)$$

und

$$d_{3,1} = \frac{1}{\sqrt{(d_{3,2})^2 + 2}}, \quad d_{3,2} = -\frac{\Delta E_D + \sqrt{\Delta E_D^2 + 8K^2}}{2K}, \quad d_{3,3} = d_{3,1}. \quad (2.13)$$

Die Energiedifferenz  $\Delta E_D$  entspricht dem Energieunterschied zwischen den Zuständen  $|ee\rangle$  und  $|fg\rangle$  bzw.  $|gf\rangle$ :<sup>3</sup>  $\Delta E_D = E_{ee}^D - E_{fg}^D$ .

Werden – zusätzlich zur Beschränkung auf das Homodimer – die Abstände zwischen den Zuständen des Monomers  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  bzw.  $|e\rangle$  und  $|f\rangle$  exakt gleich groß gewählt, vereinfachen sich die Ausdrücke der Eigenzustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  wie folgt:

$$|D_1\rangle = \frac{1}{2} (|gf\rangle + \sqrt{2}|ee\rangle + |fg\rangle), \quad (2.14)$$

$$|D_3\rangle = \frac{1}{2} (|gf\rangle - \sqrt{2}|ee\rangle + |fg\rangle). \quad (2.15)$$

---

<sup>3</sup> Die Zustände  $|fg\rangle$  und  $|gf\rangle$  haben aufgrund der Wahl des Homodimers stets die gleiche Energie.

Die dreifach angeregten Zustände  $|F\rangle$  werden letztlich so gebildet

$$|F_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ef\rangle - |fe\rangle) \quad (2.16)$$

und

$$|F_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ef\rangle + |fe\rangle). \quad (2.17)$$

Die Energien der Dimer-Eigenzustände setzen sich wie im Folgenden gezeigt zusammen. Dabei ist die Energie des Grundzustands gleich der Energie des Grundzustands in der lokalen Basis:  $E_G^D = E_{gg}^D$ . Die Energien der beiden ersten angeregten Zustände sind somit:

$$E_{E_1}^D = E_{eg}^D + J \quad \text{und} \quad E_{E_2}^D = E_{eg}^D - J. \quad (2.18)$$

Die drei zweifach angeregten Zustände haben jeweils die Energie

$$E_{D_1}^D = \frac{1}{2} (E_{ee}^D + E_{fg}^D - \sqrt{(\Delta E_D)^2 + 8 K^2}), \quad (2.19)$$

$$E_{D_2}^D = E_{fg}^D \quad (2.20)$$

bzw.

$$E_{D_3}^D = \frac{1}{2} (E_{ee}^D + E_{fg}^D + \sqrt{(\Delta E_D)^2 + 8 K^2}). \quad (2.21)$$

Unter der Voraussetzung, dass gilt:  $\Delta E_D = 0$ , vereinfachen sich die Ausdrücke für  $E_{D_1}^D$  und  $E_{D_3}^D$ :

$$E_{D_1}^D = E_{fg}^D - \sqrt{2}K, \quad (2.22)$$

$$E_{D_3}^D = E_{fg}^D + \sqrt{2}K. \quad (2.23)$$

Schließlich ist die Energie der beiden dreifach angeregten Zustände:

$$E_{F_1}^D = E_{fe}^D + L \quad \text{und} \quad E_{F_2}^D = E_{fe}^D - L. \quad (2.24)$$

Die Matrixdarstellung  $\mathbf{S}$  des Operators  $\hat{S}$  (auch Transformationsmatrix genannt), mit deren Hilfe ein Wechsel zwischen der lokalen und der Eigenzustandsbasis möglich ist, ist folgendermaßen aufgebaut

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^\top = a \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a & -2 & a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a & 2 & a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

mit  $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ . In dieser Darstellung wurden die Vorgaben zum Homodimer angewandt und die lokalen doppelt angeregten Zustände sind entartet gewählt.

In Abbildung 2.1 wird das Energieniveauschema der acht Eigenzustände dargestellt. Man sieht außerdem, wie lichtinduzierte Übergänge mithilfe der Übergangsdipolmomentmatrix (Abb. 2.1, linke Seite, schwarze Doppelpfeile) möglich sind und welche Relaxationskanäle die einzelnen Zustände haben: Eine Option besteht darin, zwischen den Banden der einfach, zwei- und dreifach angeregten Zustände mit der Interband-Relaxationsrate  $k_{\text{inter}}$  (Abb. 2.1, linke Seite, blaue Pfeile) zu relaxieren. Eine weitere Möglichkeit ist die Intra-band-Relaxation mit der Rate  $k_{\text{intra}}$  (Abb. 2.1, rechte Seite, rote Pfeile). Die Relaxation im Allgemeinen wird in den Berechnungen dieser Arbeit mittels des Quantum-Jump-Ansatzes realisiert. Dieser wird in Kapitel 3.2 im Detail vorgestellt. Dort findet sich auch eine genaue Definition der beiden Raten. Es ist zu beachten, dass sowohl die Intra- als auch die Interband-Relaxation nur in den angeregten Zuständen stattfindet. Eine Relaxation in den Grundzustand  $|G\rangle$  wird nicht behandelt, da diese auf einer längeren Zeitskala als der hier betrachteten Dynamik stattfindet. Das besagt unter anderem die Kasha-Regel [9].

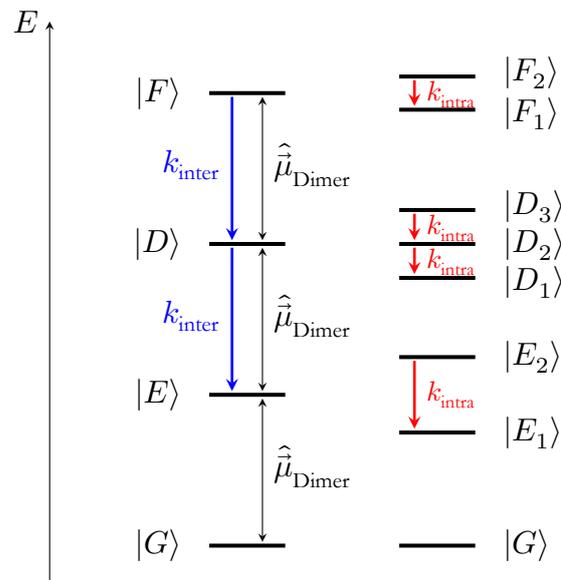


Abbildung 2.1: Die Abbildung zeigt das Energieniveauschema des Homodimers in der Basis der Eigenzustände. Auf der linken Seite sind die elektronischen Bänder des Grundzustands  $|G\rangle$ , der einfach angeregten Zustände  $|E\rangle$ , der doppelt angeregten Zustände  $|D\rangle$  und der dreifach angeregten Zustände  $|F\rangle$  zusammengefasst. Lichtinduzierte Übergänge (Übergangsdipolmomentmatrix  $\hat{\mu}_{\text{Dimer}}$ ) können zwischen benachbarten Bändern erfolgen, wie anhand der schwarzen Doppelpfeile gezeigt wird. Die Interband-Relaxation kann mit der Rate  $k_{\text{inter}}$  zwischen den einfach und doppelt angeregten Zuständen bzw. zwischen den doppelt und dreifach angeregten Zuständen ablaufen. Auf der rechten Seite werden alle acht Eigenzustände einzeln dargestellt. Es wird außerdem gezeigt, wie die Intra-band-Relaxation stattfinden kann (Rate  $k_{\text{intra}}$ ).

Um zu ermitteln, welche lichtinduzierten Übergänge zwischen den Dimerzuständen möglich sind, zieht man die Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}_{eg,n}$  und  $\vec{\mu}_{fe,n}$  für die Monomere  $n$  heran, die bereits am Anfang dieses Kapitels in Gleichung (2.1) Erwähnung finden. Sie ermöglichen Übergänge zwischen den Monomierzuständen  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  bzw.  $|e\rangle$  und  $|f\rangle$ . Unter diesen Voraussetzungen lässt sich der Übergangsdipolmomentoperator  $\hat{\underline{\mu}}_{\text{lokal}}^{\text{Dimer}}$  für die Übergänge zwischen den lokalen Dimerzuständen formulieren

$$\hat{\underline{\mu}}_{\text{lokal}}^{\text{Dimer}} = \sum_{n=1}^2 \left( \sum_{j,k} |j\rangle \vec{\mu}_{eg,n} \langle k| + \sum_{l,m} |l\rangle \vec{\mu}_{fe,n} \langle m| \right), \quad (2.26)$$

mit

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^2 \sum_{j,k} |j\rangle \vec{\mu}_{eg,n} \langle k| &= |eg\rangle \vec{\mu}_{eg,1} \langle gg| + |ee\rangle \vec{\mu}_{eg,1} \langle ge| + |ef\rangle \vec{\mu}_{eg,1} \langle gf| \\ &+ |ge\rangle \vec{\mu}_{eg,2} \langle gg| + |ee\rangle \vec{\mu}_{eg,2} \langle ge| + |fe\rangle \vec{\mu}_{eg,2} \langle gf| \\ &+ \text{h.c.} \end{aligned} \quad (2.27)$$

und

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^2 \sum_{l,m} |l\rangle \vec{\mu}_{fe,n} \langle m| &= |fg\rangle \vec{\mu}_{fe,1} \langle eg| + |fe\rangle \vec{\mu}_{fe,1} \langle ee| \\ &+ |gf\rangle \vec{\mu}_{fe,2} \langle ge| + |ef\rangle \vec{\mu}_{fe,2} \langle ee| \\ &+ \text{h.c.} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Da die Propagation, wie sie in Kapitel 3.2 vorgestellt wird, in der Basis der Eigenzustände durchgeführt wird, muss der lokale Übergangsdipolmomentoperator in diese Basis überführt werden. Hierbei werden die Matrixdarstellung des Übergangsdipolmomentoperators  $\underline{\underline{\mu}}^{\text{Dimer,lokal}}$  und die Transformationsmatrix  $\mathbf{S}$  (siehe Gleichung (2.25)) verwendet:

$$\underline{\underline{\mu}}^{\text{Dimer}} = \mathbf{S}^\top \underline{\underline{\mu}}^{\text{Dimer,lokal}} \mathbf{S}. \quad (2.29)$$

Betrachtet man die Übergangsdipolmomente je Monomer  $n$ , so muss man jeweils das Übergangsdipolmoment für den Übergang zwischen den Zuständen  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  und das Übergangsdipolmoment für den Übergang zwischen  $|e\rangle$  und  $|f\rangle$  berücksichtigen. Für das Monomer 1 sind dies folglich  $\vec{\mu}_{eg,1}$  und  $\vec{\mu}_{fe,1}$ , für das Monomer 2 entsprechend  $\vec{\mu}_{eg,2}$  und  $\vec{\mu}_{fe,2}$ . Dabei sind  $\vec{\mu}_{eg,1}$  und  $\vec{\mu}_{fe,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{eg,2}$  und  $\vec{\mu}_{fe,2}$  parallel zueinander gewählt.

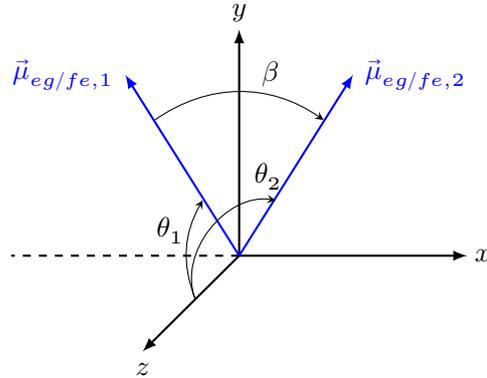


Abbildung 2.2: Position der Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$  und  $\vec{\mu}_{eg,2}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,2}$  der Monomere 1 und 2. Die Dipolvektoren sind symmetrisch um die  $y$ -Achse in der  $(x, y)$ -Ebene angelegt. Der Winkel  $\beta$  beschreibt den relativen Winkel der Dipolvektoren. Die Winkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  beschreiben den Winkel zur  $z$ -Achse entsprechend für die Vektoren  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$  und  $\vec{\mu}_{eg,2}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,2}$ .

Die Dipolvektoren sind so positioniert, dass sie symmetrisch um die  $y$ -Achse liegen. Zur Vereinfachung sind sie zusätzlich in der  $(x, y)$ -Ebene platziert, sodass die  $z$ -Komponente des jeweiligen Vektors null wird. Das entspricht dem Fall, dass der Winkel zur  $z$ -Achse für beide Monomere  $90^\circ$  beträgt. Der relative Winkel der Dipolvektoren wird mithilfe des Winkels  $\beta$  beschrieben. Unter diesen Annahmen lassen sich die Übergangsdipolmomente auch folgendermaßen definieren

$$\vec{\mu}_{eg,n} = \begin{pmatrix} \mu_{eg,n} \sin\left(\left(-1\right)^{n-1} \frac{\beta}{2}\right) \\ \mu_{eg,n} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

und

$$\vec{\mu}_{fe,n} = \begin{pmatrix} \mu_{fe,n} \sin\left(\left(-1\right)^{n-1} \frac{\beta}{2}\right) \\ \mu_{fe,n} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Vorsicht ist beim Vorzeichen des Winkels  $\frac{\beta}{2}$ , der hier eingesetzt wird, geboten. Da  $\vec{\mu}_{eg,1}$  und  $\vec{\mu}_{fe,1}$  eine negative  $x$ -Komponente besitzen, muss auch der Winkel  $\frac{\beta}{2}$  in diesem Fall ein negatives Vorzeichen erhalten.

Eine schematische Darstellung der Positionen der Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$  und  $\vec{\mu}_{eg,2}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,2}$  ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

### 2.1.1 Vergleich von Exziton-Exziton-Annihilierung und direkter Relaxation

Bei der Diskussion der Ergebnisse werden zwei verschiedene Fälle unterschieden. Zum einen gibt es den Annihilierungsprozess, so wie er in der Einleitung (siehe Kapitel 1) vorgestellt wird. Auf der anderen Seite steht die sogenannte *direkte Relaxation*. Die beiden Pfade sind schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.

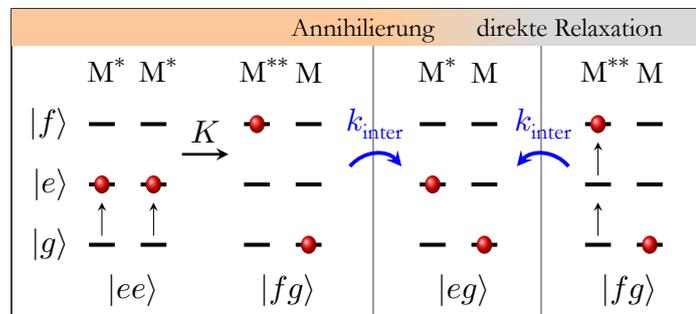


Abbildung 2.3: Gegenüberstellung der Prozesse der EEA und der direkten Relaxation. Auf der linken Seite ist der Annihilierungsprozess gezeigt, der bereits eingangs ausführlich besprochen wird. Hier wird zunächst der Zustand  $|ee\rangle$  angeregt, der durch elektronische Kopplung  $K$  in den Zustand  $|fg\rangle$  überführt wird. Dieser Zustand relaxiert zuletzt in den Zustand  $|eg\rangle$ . Demgegenüber steht auf der rechten Seite der Fall der direkten Relaxation. Hier wird unmittelbar der Zustand  $|fg\rangle$  angeregt, der in den Zustand  $|eg\rangle$  relaxiert. Eine komplette Trennung der beiden Prozesse ist nicht möglich, nachdem der Startzustand der direkten Relaxation den Zwischenzustand der EEA darstellt.

Bei der Exziton-Exziton-Annihilierung ist der Startzustand der lokale Zustand  $|ee\rangle$ , der nach Anregung erreicht wird. Durch elektronische Kopplung  $K$  gelangt man in den Zustand  $|fg\rangle$ , bei dem das höher angeregte Monomer anschließend im letzten Schritt relaxieren kann. Dies ist in Abbildung 2.3 links zu sehen.

Demgegenüber kann der Zustand  $|fg\rangle$  auch unmittelbar durch Anregung erreicht werden. D.h. der Kopplungsschritt findet nicht statt, sondern es wird direkt der Zustand  $|fg\rangle$

gebildet, der in den Zustand  $|eg\rangle$  relaxieren kann. Der Vorgang wird in dieser Arbeit als „direkte Relaxation“ bezeichnet und ist in Abbildung 2.3 rechts dargestellt.

Aus der schematischen Darstellung wird sofort ersichtlich, dass die beiden Fälle nicht gänzlich voneinander getrennt werden können, da der Ausgangszustand der direkten Relaxation einem Zwischenzustand der EEA entspricht und beide Prozesse ab diesem Schritt identisch ablaufen. Die Unterscheidung kann allerdings trotzdem dazu genutzt werden, den Einfluss, den die EEA auf die Ergebnisse hat, genauer zu betrachten. Dafür werden die Berechnungen einerseits für den Fall durchgeführt, dass die elektronische Kopplung der lokalen Zustände erlaubt ist ( $K \neq 0$ ), und andererseits für den Fall, dass keine elektronische Kopplung stattfindet ( $K = 0$ ). Im Fall  $K \neq 0$  treten sowohl EEA als auch direkte Relaxation nebeneinander auf. Dagegen tritt beim Fall  $K = 0$  lediglich direkte Relaxation auf. Vergleicht man die Ergebnisse miteinander, kann man den Einfluss, den die Exziton-Exziton-Annihilierung hat, gut abschätzen.

## 2.2 Elektronisches Trimer-Modell

Um die Forschungen auszuweiten und zu vertiefen, wird im folgenden Teil der Arbeit das Trimer untersucht. Hier wurde dem Modell aus Kapitel 2.1 ein weiteres Monomer angefügt, sodass nunmehr drei Monomereinheiten vorliegen. Der Vorteil daran besteht darin, dass den Exzitonen ein gewisser Spielraum für Mobilität zur Verfügung steht, sodass Exzitonendiffusion im kleinen Maßstab auftreten kann. Dadurch erschließt sich eine weitere Zeitskala, nämlich die Zeit, die zwischen der Anregung und dem Annihilierungsprozess liegt. Im Dimer kann die EEA direkt ohne zeitlich Verzögerung nach der Anregung auftreten, da hier die beiden Exzitonen, die sich gegenseitig auslöschen, unmittelbar und alternativlos nebeneinander residieren. Im Folgenden wird zunächst betrachtet, wie sich die Situation für die Exziton-Exziton-Annihilierung ändert, wenn drei Monomereinheiten zur Verfügung stehen.

### 2.2.1 Exziton-Exziton-Annihilierung bei drei Monomereinheiten

Um die Exziton-Exziton-Annihilierung für das Trimer auszuarbeiten, werden im Rahmen dieser Arbeit zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall geht man davon aus, dass anfänglich der Zustand  $|eeg\rangle$  angeregt wird, bei dem – insofern identisch zum Dimer – die beiden Exzitonen bereits nebeneinander vorliegen. Der Prozess läuft genauso ab, wie er in Ka-

pitel 1 beschrieben ist; es gibt lediglich eine weitere Monomereinheit, die sich anfangs im Grundzustand befindet und ihren Zustand im Verlauf der EEA nicht verändert. Dies ist zur Verdeutlichung schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Fall wird bei der Diskussion der Ergebnisse „Fall *eeg*“ genannt.

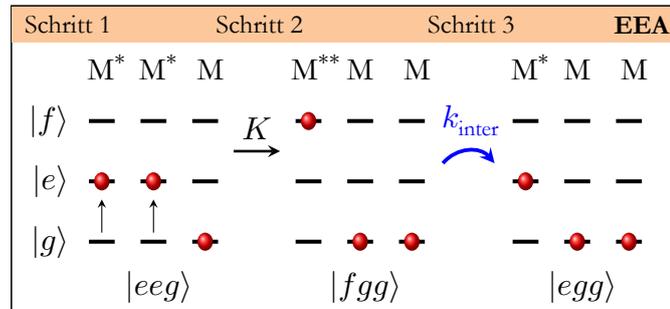


Abbildung 2.4: Die Exziton-Exziton-Annihilierung im Trimer. Hier wird der Fall *eeg* gezeigt, bei dem die Exzitonen bereits zu Beginn nebeneinander vorliegen. Hier kann die EEA analog zum Dimer direkt stattfinden.

Der zweite Fall behandelt die Situation, bei der die Exzitonen zu Beginn nicht unmittelbar nebeneinander vorliegen. Hier ist der Anfangszustand der Zustand  $|ege\rangle$ . Es bedarf eines zusätzlichen Kopplungsschritts mit der elektronischen Kopplungskonstante  $K$ , um den Zustand  $|eeg\rangle$  zu erreichen, ab dem der Annihilierungsprozess starten kann. In Abbildung 2.5 wird dies durch die Unterteilung des zweiten Schritts in Schritt 2.1 und Schritt 2.2 deutlich. Schritt 2.1 stellt dabei den zusätzlichen Kopplungsschritt dar. Der Fall wird im Folgenden mit „Fall *ege*“ bezeichnet.

In der Auswertung der Ergebnisse werden die beiden Fälle verglichen und es wird analysiert, welchen Einfluss die Exzitonendiffusion (Fall *ege*) auf die Wellenpaketdynamik und die 2D-Spektren hat.

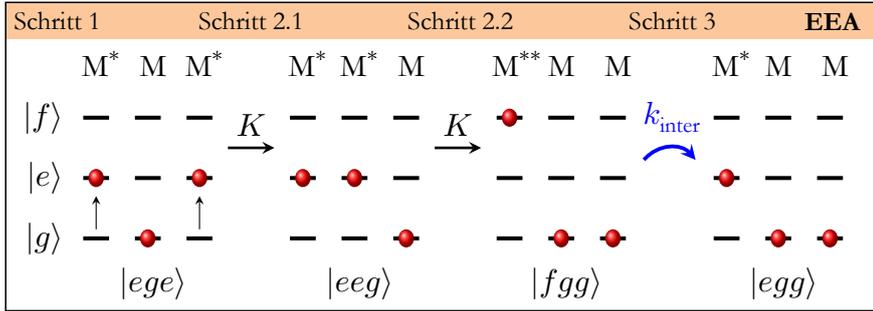


Abbildung 2.5: Die Exziton-Exziton-Annihilierung im Trimer. In dieser Abbildung wird der Fall  $ege$  betrachtet. Der Anfangszustand ist hier der Zustand  $|ege\rangle$ , bei dem die Exzitonen nicht nebeneinander liegen. Ein zusätzlicher Koppungsschritt (Schritt 2.1) ist nötig, um die Ausgangssituation von Fall  $eeg$  zu erreichen, ab der der Annihilierungsprozess ablaufen kann.

## 2.2.2 Das Trimer-Modellsystem

Analog zum Dimer lässt sich auch für das Trimer der System-Hamiltonoperator aus in diesem Fall drei Monomeren aufstellen. Die Monomere sind im Aufbau identisch zu denen des Dimers. Die entsprechenden Gleichungen finden sich in Kapitel 2.1.

Die lokalen Trimerzustände lassen sich auch hier über Hartree-Produkte bilden. Man erhält insgesamt 17 Zustände. Der Grundzustand

$$|ggg\rangle = |g, 1\rangle |g, 2\rangle |g, 3\rangle \quad (2.32)$$

hat die Energie

$$E_{ggg}^T = E_{g,1}^M + E_{g,2}^M + E_{g,3}^M. \quad (2.33)$$

Es ergeben sich weiterhin drei einfach angeregte Zustände

$$|egg\rangle = |e, 1\rangle |g, 2\rangle |g, 3\rangle, \quad (2.34)$$

$$|geg\rangle = |g, 1\rangle |e, 2\rangle |g, 3\rangle, \quad (2.35)$$

$$|gge\rangle = |g, 1\rangle |g, 2\rangle |e, 3\rangle \quad (2.36)$$

mit ihren jeweiligen Energien:

$$E_{egg}^T = E_{e,1}^M + E_{g,2}^M + E_{g,3}^M, \quad (2.37)$$

$$E_{geg}^T = E_{g,1}^M + E_{e,2}^M + E_{g,3}^M, \quad (2.38)$$

$$E_{gge}^T = E_{g,1}^M + E_{g,2}^M + E_{e,3}^M. \quad (2.39)$$

Die sechs doppelt angeregten Zustände lauten

$$|eeg\rangle = |e, 1\rangle |e, 2\rangle |g, 3\rangle, \quad (2.40)$$

$$|ege\rangle = |e, 1\rangle |g, 2\rangle |e, 3\rangle, \quad (2.41)$$

$$|gee\rangle = |g, 1\rangle |e, 2\rangle |e, 3\rangle, \quad (2.42)$$

$$|fgg\rangle = |f, 1\rangle |g, 2\rangle |g, 3\rangle, \quad (2.43)$$

$$|gfg\rangle = |g, 1\rangle |f, 2\rangle |g, 3\rangle, \quad (2.44)$$

$$|ggf\rangle = |g, 1\rangle |g, 2\rangle |f, 3\rangle \quad (2.45)$$

und haben die Energien

$$E_{eeg}^T = E_{e,1}^M + E_{e,2}^M + E_{g,3}^M, \quad (2.46)$$

$$E_{ege}^T = E_{e,1}^M + E_{g,2}^M + E_{e,3}^M, \quad (2.47)$$

$$E_{gee}^T = E_{g,1}^M + E_{e,2}^M + E_{e,3}^M, \quad (2.48)$$

$$E_{fgg}^T = E_{f,1}^M + E_{g,2}^M + E_{g,3}^M, \quad (2.49)$$

$$E_{gfg}^T = E_{g,1}^M + E_{f,2}^M + E_{g,3}^M, \quad (2.50)$$

$$E_{ggf}^T = E_{g,1}^M + E_{g,2}^M + E_{f,3}^M. \quad (2.51)$$

Schließlich erhält man die sieben dreifach angeregten Zustände

$$|gef\rangle = |g, 1\rangle |e, 2\rangle |f, 3\rangle, \quad (2.52)$$

$$|gfe\rangle = |g, 1\rangle |f, 2\rangle |e, 3\rangle, \quad (2.53)$$

$$|egf\rangle = |e, 1\rangle |g, 2\rangle |f, 3\rangle, \quad (2.54)$$

$$|efg\rangle = |e, 1\rangle |f, 2\rangle |g, 3\rangle, \quad (2.55)$$

$$|eee\rangle = |e, 1\rangle |e, 2\rangle |e, 3\rangle, \quad (2.56)$$

$$|fge\rangle = |f, 1\rangle |g, 2\rangle |e, 3\rangle, \quad (2.57)$$

$$|feg\rangle = |f, 1\rangle |e, 2\rangle |g, 3\rangle \quad (2.58)$$

und ihre Energien:

$$E_{gef}^T = E_{g,1}^M + E_{e,2}^M + E_{f,3}^M, \quad (2.59)$$

$$E_{gfe}^T = E_{g,1}^M + E_{f,2}^M + E_{e,3}^M, \quad (2.60)$$

$$E_{egf}^T = E_{e,1}^M + E_{g,2}^M + E_{f,3}^M, \quad (2.61)$$

$$E_{efg}^T = E_{e,1}^M + E_{f,2}^M + E_{g,3}^M, \quad (2.62)$$

$$E_{eee}^T = E_{e,1}^M + E_{e,2}^M + E_{e,3}^M, \quad (2.63)$$

$$E_{fge}^T = E_{f,1}^M + E_{g,2}^M + E_{e,3}^M, \quad (2.64)$$

$$E_{feg}^T = E_{f,1}^M + E_{e,2}^M + E_{g,3}^M. \quad (2.65)$$

Wie auch schon beim Dimer werden nur Zustände bis einschließlich drei Quanten lokalisierter Anregung berücksichtigt. Daher entfallen folgende Zustände und alle zugehörigen Konfigurationen:  $|ffg\rangle$ ,  $|fgf\rangle$ ,  $|gff\rangle$ ,  $|ffe\rangle$ ,  $|fef\rangle$ ,  $|eff\rangle$  und  $|fff\rangle$ .

Für alle nachstehenden Gleichungen wird wiederum angenommen, dass es sich um drei gleiche Monomer-Bausteine handelt, die das Homo-Trimer (nachfolgend nur: Trimer) bilden, und dass innerhalb der Monomere gleiche Energieabstände herrschen, sodass gilt

$$E_{e,n}^M - E_{g,n}^M = E_{f,n}^M - E_{e,n}^M \quad \text{mit } n \in \{1, 2\} \quad (2.66)$$

und ebenso:

$$\begin{aligned} E_{egg}^T &= E_{geg}^D = E_{gge}^D, & (2.67) \\ E_{fgg}^T &= E_{gfg}^D = E_{ggf}^D = E_{eeg}^D = E_{ege}^D = E_{gee}^D, \\ E_{fge}^T &= E_{fge}^D = E_{efg}^D = E_{egf}^D = E_{eee}^D = E_{gfe}^D = E_{gef}^D. \end{aligned}$$

Der System-Hamiltonoperator des Trimers lautet dann:

$$\hat{H}^{\text{Trimer}} = \sum_n \hat{H}_n^{\text{Trimer}} \quad \text{mit } n \in \{G, E, D, F\}. \quad (2.68)$$

Die einzelnen Summanden sind

$$\hat{H}_G^{\text{Trimer}} = E_{ggg}^D |ggg\rangle \langle ggg|, \quad (2.69)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_E^{\text{Trimer}} &= E_{egg}^D (|egg\rangle \langle egg| + |geg\rangle \langle geg| + |gge\rangle \langle gge|) \\ &\quad + J (|egg\rangle \langle geg| + |gge\rangle \langle geg| + \text{h.c.}), \end{aligned} \quad (2.70)$$

$$\hat{H}_D^{\text{Trimer}} = E_{fgg}^D (|fgg\rangle \langle fgg| + |gfg\rangle \langle gfg| + |ggf\rangle \langle ggf|) \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned}
 &+ |eeg\rangle \langle eeg| + |ege\rangle \langle ege| + |gee\rangle \langle gee| \\
 &+ K(|feg\rangle \langle eeg| + |eeg\rangle \langle ege| + |gee\rangle \langle ege| \\
 &+ |eeg\rangle \langle gfg| + |gee\rangle \langle gfg| + |gee\rangle \langle ggf| + \text{h.c.})
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_F^{\text{Trimer}} = E_{feg}^D (&|feg\rangle \langle feg| + |fge\rangle \langle fge| + |egf\rangle \langle egf| \\
 &+ |efg\rangle \langle efg| + |eee\rangle \langle eee| + |gfe\rangle \langle gfe| + |gef\rangle \langle gef|) \\
 &+ L(|feg\rangle \langle efg| + |fge\rangle \langle eee| + |egf\rangle \langle eee| \\
 &+ |efg\rangle \langle eee| + |gfe\rangle \langle eee| + |gfe\rangle \langle gef| \\
 &+ |egf\rangle \langle gef| + |feg\rangle \langle efg| + \text{h.c.}).
 \end{aligned} \tag{2.72}$$

$J$ ,  $K$  und  $L$  bezeichnen die elektronischen Kopplungselemente und können analog zum Dimer-Modell verstanden werden.

Der System-Hamiltonoperator wird wie im Falle des Dimers diagonalisiert, um die Eigenzustände und ihre Eigenenergien zu erhalten. Alle Berechnungen rund ums Trimer werden ebenso in der Basis der Eigenzustände durchgeführt.

Die Diagonalisierung führt zu den siebzehn Eigenzuständen des Trimers. Der Grundzustand ist dabei identisch zu jenem in der lokalen Basis:  $|G\rangle = |ggg\rangle$ .

Weiterhin gibt es drei einfach angeregte Eigenzustände:

$$|E_1\rangle = \frac{1}{2} (|egg\rangle + \sqrt{2}|geg\rangle + |gge\rangle), \tag{2.73}$$

$$|E_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|egg\rangle - |gge\rangle), \tag{2.74}$$

$$|E_3\rangle = \frac{1}{2} (|egg\rangle - \sqrt{2}|geg\rangle + |gge\rangle). \tag{2.75}$$

Die sechs doppelt angeregten Eigenzustände setzen sich wie folgt zusammen:

$$|D_1\rangle = \frac{\sqrt{5}}{10} (|feg\rangle - \sqrt{5}|eeg\rangle + 2|ege\rangle - \sqrt{5}|gee\rangle + 2|gfg\rangle + |ggf\rangle), \tag{2.76}$$

$$|D_2\rangle = \frac{1}{2} (-|fgg\rangle + |eeg\rangle - |gee\rangle + |ggf\rangle), \quad (2.77)$$

$$|D_3\rangle = \frac{\sqrt{10}}{5} \left( |fgg\rangle - \frac{1}{2} |ege\rangle - \frac{1}{2} |gfg\rangle + |ggf\rangle \right), \quad (2.78)$$

$$|D_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|ege\rangle + |ggf\rangle), \quad (2.79)$$

$$|D_5\rangle = \frac{1}{2} (|fgg\rangle + |eeg\rangle - |gee\rangle - |ggf\rangle), \quad (2.80)$$

$$|D_6\rangle = \frac{\sqrt{5}}{10} (|fgg\rangle + \sqrt{5} |eeg\rangle + 2 |ege\rangle + \sqrt{5} |gee\rangle + 2 |gfg\rangle + |ggf\rangle). \quad (2.81)$$

Schließlich werden die sieben dreifach angeregten Eigenzustände so gebildet:

$$|F_1\rangle = \frac{\sqrt{2}}{4} \left( -\frac{\sqrt{6}}{3} |feg\rangle + |fge\rangle + |egf\rangle - \frac{2\sqrt{6}}{3} |eee\rangle + |efg\rangle + |gfe\rangle - \frac{\sqrt{6}}{3} |gef\rangle \right), \quad (2.82)$$

$$|F_2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{4} (-\sqrt{2} |feg\rangle + |fge\rangle - |egf\rangle + |efg\rangle - |gfe\rangle + \sqrt{2} |gef\rangle), \quad (2.83)$$

$$|F_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|feg\rangle + |efg\rangle), \quad (2.84)$$

$$|F_4\rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} (-|feg\rangle + |eee\rangle - |gef\rangle), \quad (2.85)$$

$$|F_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|egf\rangle - |gfe\rangle), \quad (2.86)$$

$$|F_6\rangle = \frac{\sqrt{2}}{4} (\sqrt{2}|feg\rangle + |fge\rangle - |egf\rangle + |efg\rangle - |gfe\rangle - \sqrt{2}|gef\rangle), \quad (2.87)$$

$$|F_7\rangle = \frac{\sqrt{2}}{4} \left( \frac{\sqrt{6}}{3} |feg\rangle + |fge\rangle + |egf\rangle + \frac{2\sqrt{6}}{3} |eee\rangle + |efg\rangle + |gfe\rangle + \frac{\sqrt{6}}{3} |gef\rangle \right). \quad (2.88)$$

Die Eigenenergie des Grundzustands ist  $E_G^D = E_{ggg}^D$ . Die Energie der einfach angeregten Zustände kann folgendermaßen berechnet werden:

$$E_{E_1}^T = E_{egg}^D - \sqrt{2}J, \quad (2.89)$$

$$E_{E_2}^T = E_{egg}^D, \quad (2.90)$$

$$E_{E_3}^T = E_{egg}^D + \sqrt{2}J. \quad (2.91)$$

Die Energie der doppelt angeregten Zustände ist:

$$E_{D_1}^T = E_{f_{gg}}^D - \sqrt{5}K, \quad (2.92)$$

$$E_{D_2}^T = E_{f_{gg}}^D - K, \quad (2.93)$$

$$E_{D_3}^T = E_{f_{gg}}^D, \quad (2.94)$$

$$E_{D_4}^T = E_{f_{gg}}^D, \quad (2.95)$$

$$E_{D_5}^T = E_{f_{gg}}^D + K, \quad (2.96)$$

$$E_{D_6}^T = E_{f_{gg}}^D + \sqrt{5}K. \quad (2.97)$$

Die Energie der dreifach angeregten Zustände wird wie folgt bestimmt:

$$E_{F_1}^T = E_{f_{eg}}^D - \sqrt{6}L, \quad (2.98)$$

$$E_{F_2}^T = E_{f_{eg}}^D - \sqrt{2}L, \quad (2.99)$$

$$E_{F_3}^T = E_{f_{eg}}^D, \quad (2.100)$$

$$E_{F_4}^T = E_{f_{eg}}^D, \quad (2.101)$$

$$E_{F_5}^T = E_{feg}^D, \quad (2.102)$$

$$E_{F_6}^T = E_{feg}^D + \sqrt{2}L, \quad (2.103)$$

$$E_{F_7}^T = E_{feg}^D + \sqrt{6}L. \quad (2.104)$$

In Abbildung 2.6 ist ein schematisches Energieniveauschema für das elektronische Trimer-Modell dargestellt. Auf der linken Seite ist zu erkennen, dass sowohl das Anregungsschema als auch das Interbandrelaxations-Schema dem des Dimers entsprechen. Somit sind licht-induzierte Übergänge (schwarze Doppelpfeile, Übergangsdipolmomentoperator  $\hat{\mu}_{\text{Trimer}}$ ) zwischen benachbarten Bändern (wie z.B. zwischen dem Grundzustand und den ersten angeregten Zuständen usw.) möglich, sowie die Relaxation mit der Rate  $k_{\text{inter}}$  zwischen den angeregten Zuständen (blaue Pfeile). Eine Relaxation in den Grundzustand wird analog zum Dimer nicht behandelt.

Auf der rechten Seite werden die einzelnen siebzehn Eigenenergien und -zustände des Trimers gezeigt. Im Kontrast zum Dimer-Modell wird beim Trimer-Modell keine Intra-band-Relaxation innerhalb der elektronischen Bänder behandelt.

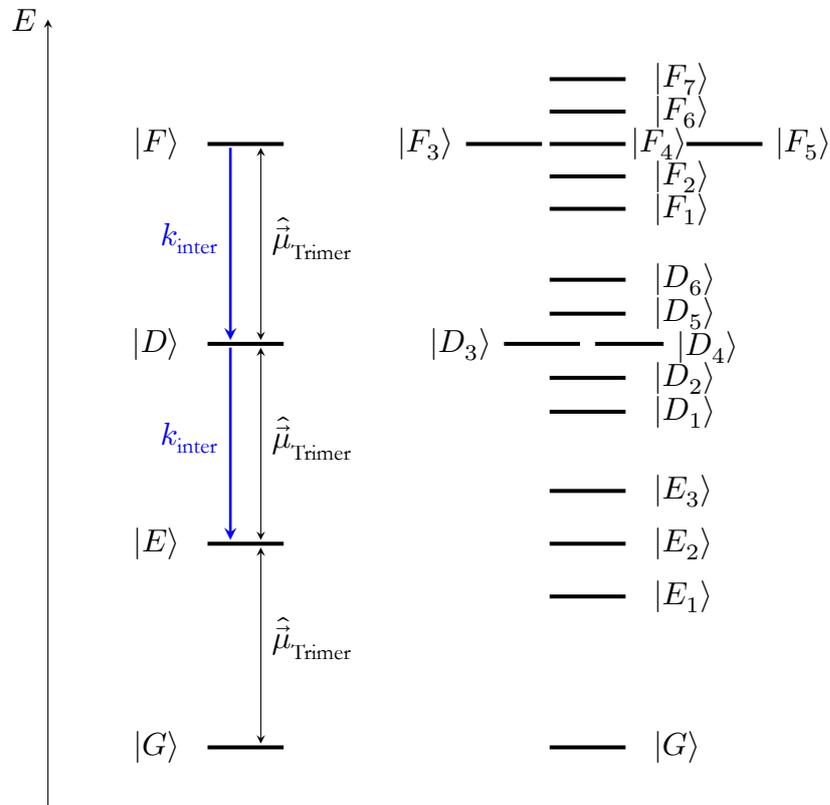


Abbildung 2.6: Das Energieniveauschema des Trimers in der Eigenzustandsbasis. Links sind die elektronischen Bänder des Grundzustands  $|G\rangle$ , der einfach angeregten Zustände  $|E\rangle$ , der doppelt angeregten Zustände  $|D\rangle$  und der dreifach angeregten Zustände  $|F\rangle$  dargestellt. Lichtinduzierte Übergänge (Übergangsdipolmomentoperator  $\hat{\mu}_{\text{Trimer}}$ ) sind zwischen benachbarten Bändern möglich, wie anhand der schwarzen Doppelpfeile gezeigt wird. Die Interband-Relaxation kann mit der Rate  $k_{\text{inter}}$  zwischen den einfach und doppelt angeregten Zuständen bzw. zwischen den doppelt und dreifach angeregten Zuständen stattfinden. Auf der rechten Seite sind die siebenzehn Eigenzustände einzeln gezeigt. Im Gegensatz zum Dimer ist hier keine Intra-band-Relaxation realisiert.

Der lokale Übergangsdipolmomentoperator kann auch beim Trimer aus den Übergangsdipolmomenten der Übergänge zwischen den Monomer-Zuständen  $|g\rangle$  und  $|e\rangle$  bzw.  $|e\rangle$  und  $|f\rangle$  gebildet werden. Dabei wird über alle drei Monomereinheiten summiert:

$$\hat{\underline{\mu}}_{\text{lokal}}^{\text{Trimer}} = \sum_{n=1}^3 \left( \sum_{j,k} |j\rangle \underline{\mu}_{eg,n} \langle k| + \sum_{l,m} |l\rangle \underline{\mu}_{fe,n} \langle m| \right). \quad (2.105)$$

Die Summanden setzen sich konkret folgendermaßen zusammen:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^3 \sum_{j,k} |j\rangle \underline{\mu}_{eg,n} \langle k| &= |egg\rangle \underline{\mu}_{eg,1} \langle ggg| + |eeg\rangle \underline{\mu}_{eg,1} \langle geg| \\ &+ |ege\rangle \underline{\mu}_{eg,1} \langle gge| + |eee\rangle \underline{\mu}_{eg,1} \langle gee| + |efg\rangle \underline{\mu}_{eg,1} \langle gfg| \\ &+ |egf\rangle \underline{\mu}_{eg,1} \langle ggf| + |geg\rangle \underline{\mu}_{eg,2} \langle ggg| + |eeg\rangle \underline{\mu}_{eg,2} \langle egg| \\ &+ |gee\rangle \underline{\mu}_{eg,2} \langle gge| + |eee\rangle \underline{\mu}_{eg,2} \langle ege| + |feg\rangle \underline{\mu}_{eg,2} \langle fgg| \\ &+ |gef\rangle \underline{\mu}_{eg,2} \langle ggf| + |gge\rangle \underline{\mu}_{eg,3} \langle ggg| + |ege\rangle \underline{\mu}_{eg,3} \langle egg| \\ &+ |gee\rangle \underline{\mu}_{eg,3} \langle geg| + |eee\rangle \underline{\mu}_{eg,3} \langle eeg| + |fge\rangle \underline{\mu}_{eg,3} \langle fgg| \\ &+ |gfe\rangle \underline{\mu}_{eg,3} \langle gfg| + \text{h.c.} , \end{aligned} \quad (2.106)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^3 \sum_{l,m} |l\rangle \underline{\mu}_{fe,n} \langle m| &= |fgg\rangle \underline{\mu}_{fe,1} \langle egg| + |feg\rangle \underline{\mu}_{fe,1} \langle eeg| \\ &+ |fge\rangle \underline{\mu}_{fe,1} \langle ege| + |gfg\rangle \underline{\mu}_{fe,2} \langle geg| + |efg\rangle \underline{\mu}_{fe,2} \langle eeg| \\ &+ |gfe\rangle \underline{\mu}_{fe,2} \langle gee| + |ggf\rangle \underline{\mu}_{fe,3} \langle gge| + |egf\rangle \underline{\mu}_{fe,3} \langle ege| \\ &+ |gef\rangle \underline{\mu}_{fe,3} \langle gee| + \text{h.c.} \end{aligned} \quad (2.107)$$

Die Transformation in die Eigenzustandsbasis findet hier mithilfe der Transformationsmatrix  $\mathbf{S}_{\text{Trimer}}$  und der Matrixdarstellung des Übergangsdipolmomentoperators  $\underline{\underline{\mu}}^{\text{Trimer,lokal}}$  statt, die aus der Diagonalisierung des Trimer-System-Hamiltonoperators erhalten werden kann:

$$\underline{\underline{\mu}}^{\text{Trimer}} = \mathbf{S}_{\text{Trimer}}^\top \underline{\underline{\mu}}^{\text{Trimer,lokal}} \mathbf{S}_{\text{Trimer}}. \quad (2.108)$$

Betrachtet man die Übergangsdipolmomente getrennt je Monomer  $n$ , muss man für Monomer 1  $\underline{\mu}_{eg,1}$  und  $\underline{\mu}_{fe,1}$ , für Monomer 2  $\underline{\mu}_{eg,2}$  und  $\underline{\mu}_{fe,2}$  und für Monomer 3  $\underline{\mu}_{eg,3}$  und  $\underline{\mu}_{fe,3}$  beachten. Die Positionierung der Dipolvektoren zueinander kann Abbildung 2.7 entnommen werden.  $\underline{\mu}_{eg,n}$  und  $\underline{\mu}_{fe,n}$  sind dabei jeweils für die Monomere  $n$  parallel zueinander gewählt.

In allen drei Fällen gilt, dass der Winkel zur  $z$ -Achse  $90^\circ$  beträgt ( $z$ -Komponente ist gleich null). Die Dipolvektoren befinden sich also in der  $(x, y)$ -Ebene, bzw. in einer zur  $(x, y)$ -Ebene parallelen Ebene.

Die Dipolvektoren des Monomers 2,  $\vec{\mu}_{eg,2}$  und  $\vec{\mu}_{fe,2}$  sind fest auf der  $y$ -Achse platziert. Daher lassen sie sich auch beschreiben als

$$\vec{\mu}_{eg,2} = \mu_{eg,2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.109)$$

und

$$\vec{\mu}_{fe,2} = \mu_{fe,2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.110)$$

Der relative Winkel zwischen  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$  und  $\vec{\mu}_{eg,2}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,2}$  wird mit  $\beta'$  bezeichnet. Der relative Winkel zwischen  $\vec{\mu}_{eg,2}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,2}$  und  $\vec{\mu}_{eg,3}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,3}$  wird hingegen  $\gamma$  genannt.  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$  und  $\vec{\mu}_{eg,3}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,3}$  sind außerdem entsprechend um die Vektoren  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$  in  $z$ -Richtung verschoben. Daher sind die Dipolvektoren für die Monomere 1 und 3 definiert als

$$\vec{\mu}_{eg,1} = \mu_{eg,1} \begin{pmatrix} \sin(-\beta') \\ \cos(\beta') \\ 0 \end{pmatrix} + \vec{v}_1 \quad (2.111)$$

bzw.

$$\vec{\mu}_{fe,1} = \mu_{fe,1} \begin{pmatrix} \sin(-\beta') \\ \cos(\beta') \\ 0 \end{pmatrix} + \vec{v}_1 \quad (2.112)$$

und

$$\vec{\mu}_{eg,3} = \mu_{eg,3} \begin{pmatrix} \sin(\gamma) \\ \cos(\gamma) \\ 0 \end{pmatrix} + \vec{v}_2 \quad (2.113)$$

bzw.

$$\vec{\mu}_{fe,3} = \mu_{fe,3} \begin{pmatrix} \sin(\gamma) \\ \cos(\gamma) \\ 0 \end{pmatrix} + \vec{v}_2. \quad (2.114)$$

Für die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Berechnungen zum Trimer wurde eine bestimmte Dipolgeometrie festgelegt. Dabei gilt, dass sowohl  $\beta' = 0^\circ$  als auch  $\gamma = 0^\circ$  ist und die Vektoren  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$  ohne Einschränkung der Allgemeinheit als

$$\vec{v}_1 = \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.115)$$

gesetzt sind, d.h. dass  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$  und  $\vec{\mu}_{eg,3}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,3}$  nicht verschoben sind. Somit ergibt sich im diesem Fall für die Übergangsdipolmomente

$$\vec{\mu}_{eg,1} = \mu_{eg,1} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.116)$$

bzw.

$$\vec{\mu}_{fe,1} = \mu_{fe,1} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.117)$$

und

$$\vec{\mu}_{eg,3} = \mu_{eg,3} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.118)$$

bzw.

$$\vec{\mu}_{fe,3} = \mu_{fe,3} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.119)$$

Sie liegen demnach ebenfalls wie die Dipolvektoren des Monomers 2 auf der  $y$ -Achse und daher parallel zueinander. Eine solche Konfiguration der Übergangsdipolmomente entspricht einem H-Aggregat.

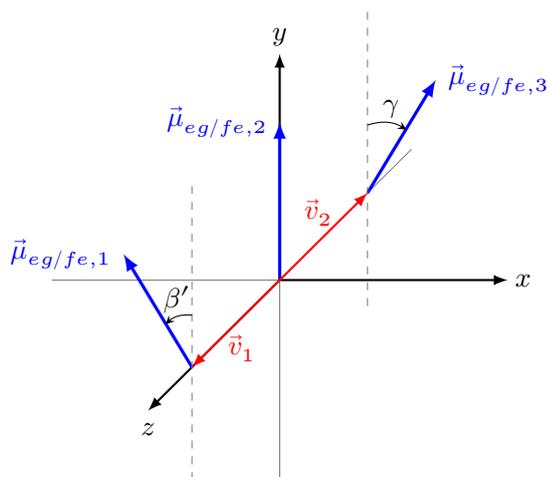


Abbildung 2.7: Position der Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$ ,  $\vec{\mu}_{eg,2}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,2}$  und  $\vec{\mu}_{eg,3}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,3}$  der Monomere 1, 2 und 3. Der relative Winkel zwischen  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$  und  $\vec{\mu}_{eg,2}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,2}$  wird  $\beta'$  genannt, der relative Winkel zwischen  $\vec{\mu}_{eg,2}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,2}$  und  $\vec{\mu}_{eg,3}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,3}$  heißt  $\gamma$ . Die Dipolvektoren  $\vec{\mu}_{eg,2}$  und  $\vec{\mu}_{fe,2}$  liegen auf der  $y$ -Achse und somit in der  $(x, y)$ -Ebene. Die Dipolvektoren  $\vec{\mu}_{eg,1}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,1}$  sind um den Vektor  $\vec{v}_1$  aus der  $(x, y)$ -Ebene verschoben, die Dipolvektoren  $\vec{\mu}_{eg,3}$  bzw.  $\vec{\mu}_{fe,3}$  entsprechend um den Vektor  $\vec{v}_2$ . Der Winkel zur  $z$ -Achse beträgt in allen Fällen  $90^\circ$ .

### 3 Berechnung von 2D-Spektren und Quantum-Jump-Ansatz

Bevor die Berechnung von zweidimensionalen optischen Spektren betrachtet werden kann, müssen zunächst einige grundlegende theoretische Formeln und Konzepte eingeführt werden. Sämtlichen Berechnungen zugrunde liegt dabei die zeitabhängige Schrödingergleichung [66]:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (3.1)$$

Sie stellt die Ableitung des Zustandsvektors  $|\psi(t)\rangle$  nach der Zeit  $t$  dar und beschreibt somit dessen zeitliche Entwicklung durch den Hamiltonoperator  $\hat{H}$ . Der Zustandsvektor charakterisiert hierbei das quantenmechanische System, das beschrieben werden soll.

Der Hamiltonoperator kann als Summe des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  und einer zeitabhängigen Störung  $\hat{W}(t)$  formuliert werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(t). \quad (3.2)$$

Die zeitabhängige Störung wird im Rahmen dieser Arbeit durch den Wechselwirkungsoperator beschrieben, der die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$  innerhalb der Dipolnäherung darstellt [66]:

$$\hat{W}(t) = -\hat{\mu}\vec{E}(t). \quad (3.3)$$

Hier tritt der Übergangsdipolmomentoperator  $\hat{\mu}$  auf, durch den Übergänge zwischen elektronischen Zuständen des quantenmechanischen Systems beschrieben werden können. Das genaue Aussehen dieses Operators wird anhand des verwendeten Modells bestimmt und unterscheidet sich demnach, je nachdem ob die Berechnungen für das Dimer oder das Trimer durchgeführt werden.

Zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung behandelt man die beiden Teile des Hamiltonoperators getrennt. So lautet die Lösung für den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$ :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle. \quad (3.4)$$

Hierbei kann die e-Funktion als Propagator  $\hat{U}(t - t_0)$  definiert werden:

$$\hat{U}(t - t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t_0)}. \quad (3.5)$$

Der Propagator wird ebenso Zeitentwicklungsoperator genannt, da sich durch ihn die Zeitentwicklung des Systems vom Zeitpunkt  $t_0$  bis zum Zeitpunkt  $t$  beschreiben lässt.

Die Eigenzustände  $|n\rangle$  von  $\hat{H}_0$  erfüllen die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad (3.6)$$

wobei  $E_n$  die Eigenenergie des Zustands  $|n\rangle$  ist.

Zur Beschreibung der Feldwechselwirkung macht man sich die sogenannte zeitabhängige Störungstheorie zunutze. Dieser Formalismus wird im folgenden Kapitel einer eingehenden Betrachtung unterzogen.

### 3.1 Zeitabhängige Störungstheorie

Die zeitabhängige Störungstheorie kann als Methode genutzt werden, um die Entwicklung des Zustandsvektors sukzessive zu approximieren. Dafür muss der Hamiltonoperator – wie in Gleichung (3.2) – in zwei Teile geteilt werden: Einerseits einen ungestörten zeitunabhängigen Part und andererseits eine zeitabhängige Störung. Voraussetzung ist weiterhin, dass die Störung nicht zu groß werden darf, da ansonsten der Algorithmus nicht konvergiert. Außerdem muss die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für den ungestörten Hamiltonoperator bekannt sein [66].

Sind diese Annahmen erfüllt, können die Zustände verschiedener Ordnungen folgendermaßen iteriert werden. Für den Zustandsvektor  $(n + 1)$ -ter Ordnung ergibt sich:

$$|\psi^{(n+1)}(t)\rangle = \underbrace{|\psi^{(0)}(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t')} \hat{W}(t') |\psi^{(n)}(t')\rangle}_{|\psi_c^{(n+1)}(t)\rangle}. \quad (3.7)$$

Der gesamte Zustandsvektor lässt sich als Summe aller Korrekturterme  $|\psi_c^{(n)}(t)\rangle$  berechnen:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} |\psi_c^{(n)}(t)\rangle. \quad (3.8)$$

Die Ordnungen ( $n$ ) stehen hierbei für die Anzahl der Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld. Somit handelt es sich bei dem Term nullter Ordnung  $|\psi^{(0)}(t)\rangle$  um den Teil des Zustandsvektors, der keine Wechselwirkung mit dem Feld erfährt. Daher nutzt man hier die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung, wie sie bereits am Anfang dieses Kapitels Erwähnung findet:

$$|\psi^{(0)}(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t_0)} |\psi^{(0)}(t_0)\rangle. \quad (3.9)$$

In dieser Dissertation wird auf die zeitabhängige Störungstheorie fünfter Ordnung zurückgegriffen, die im Folgenden näher erläutert wird.

### 3.1.1 Störungstheorie fünfter Ordnung

Die zeitabhängige Störungstheorie fünfter Ordnung beschreibt, ihrem Namen getreu, fünf Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld. Bei genauerer Betrachtung wechselwirken die drei Laserpulse, die für die Generierung des 2D-Spektrum notwendig sind, folgendermaßen: Der erste Puls wechselwirkt zweimal mit dem System, der zweite Puls ebenfalls zweimal und schließlich der dritte Puls einmal. Dies ergibt sich aus der für diese Arbeit festgelegten Signalrichtung  $\vec{k}_S = -2\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2 + \vec{k}_3$ , mit den Wellenvektoren  $\vec{k}_l$ .

Der Zustandsvektor setzt sich aus der Summe über alle Korrekturterme bis zur Ordnung fünf zusammen:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + \sum_{n=1}^5 |\psi_c^{(n)}(t)\rangle. \quad (3.10)$$

Konventionell werden zweidimensionale Spektren häufig mithilfe eines Signals dritter Ordnung [24–31] bestimmt, wobei dafür oft das Photonen-Echo-Signal mit der Detektionsrichtung  $\vec{k}_S = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  genutzt wird. Dabei erscheint das Spektrum sowohl für den Anregungs-, als auch für den Detektionsprozess im Bereich der einfachen Photonenenergie der Pulse. Dies entspricht beispielsweise einem Übergang vom Grundzustand in

den ersten angeregten Zustand. In dieser Arbeit ist allerdings der Prozess der Exziton-Exziton-Annihilation von Interesse, weshalb Exziton-Exziton-Wechselwirkungen höherer Ordnung betrachtet werden müssen. Da diese in einem konventionellen Photonen-Echo-Experiment mit dem 2D-Signal überlagern und u.a. zu verzerrten Linienformen führen würden, wird die Signalrichtung entsprechend angepasst. Mit der hier verwendeten Signalrichtung  $\vec{k}_S = -2\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2 + \vec{k}_3$  gewinnt man ein 2D-Spektrum, das für den Anregungsprozess im Bereich der doppelten Photonenenergie liegt und somit energetisch klar vom Photonen-Echo-Signal getrennt ist. Das entsprechende Signal fünfter Ordnung wird auch *EEI 2D-Signal*<sup>1</sup> genannt [52, 53].

In der numerischen Berechnung werden die Korrekturterme bis zur fünften Ordnung mithilfe von Kurzzeitpropagation folgendermaßen aufgestellt:

$$|\psi_c^{(n+1)}(t + dt)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+dt} dt' e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t+dt-t')} \hat{W}(t') |\psi^{(n)}(t')\rangle. \quad (3.11)$$

Die Integration wird mithilfe der Obersumme approximiert, da sich die zeitabhängige Störung für kleine Zeitschritte  $dt$  nicht signifikant ändert:

$$|\psi_c^{(n+1)}(t + dt)\rangle = -\frac{i}{\hbar} dt \hat{W}(t + dt) |\psi^{(n)}(t + dt)\rangle. \quad (3.12)$$

## 3.2 System-Bad-Wechselwirkungen

Der Effekt einer Umgebung, mit der das System interagieren kann, ist bei der Beschreibung der Exziton-Exziton-Annihilation unerlässlich, da sonst die im zweiten Schritt vorkommende Relaxation nicht angemessen behandelt werden kann (vgl. Abbildung 1.1). Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür der Quantum-Jump-Ansatz [67, 68] implementiert, bei dem es sich um einen wellenfunktionsbasierten Ansatz mittels Monte-Carlo-Simulation handelt. System-Bad-Wechselwirkungen, die häufig im Dichtematrix-Formalismus [69–72] behandelt werden, können damit gleichwertig beschrieben werden (innerhalb der sogenannten „Säkularnäherung“ [73]). Der genaue Zusammenhang zur Berechnung über die reduzierte Dichtematrix wird in Anhang A.2 vorgestellt. Gerade für einen großen Basissatz und eine nicht zu große Anzahl an Trajektorien ist der Quantum-Jump-Ansatz der Lösung der Gleichung für die reduzierte Dichtematrix im Hinblick auf Effizienz überlegen [67].

---

<sup>1</sup> EEI für engl.: Exciton–Exciton Interaction

In der Vergangenheit wurde der Quantum-Jump-Ansatz bereits vielseitig eingesetzt, unter anderem bei der Berechnung von 2D-Spektren [74–77], Pump-Probe-Spektren [78] und bei theoretischen Untersuchungen zu transientser Absorptionsspektroskopie [79].

Im folgenden Kapitel wird der Algorithmus des Quantum-Jump-Ansatzes in Bezug auf den Anwendungsfall in dieser Arbeit vorgestellt.

### 3.2.1 Quantum-Jump-Ansatz

Wie bereits bei der Beschreibung der Modellsysteme des Dimers und des Trimers erwähnt wurde, findet die Relaxation lediglich zwischen den angeregten Zuständen statt, da ein Übergang in den Grundzustand auf einer anderen Zeitskala als der in dieser Dissertation betrachteten stattfindet [9]. Folglich beschränkt sich der Quantum-Jump-Algorithmus in diesem Fall ebenfalls auf die angeregten Eigenzustände und schließt den Grundzustand  $|G\rangle$  aus. Dies muss insbesondere bei der Berechnung der Norm berücksichtigt werden. Der Grundzustand wird unterdessen stets kohärent mit seiner Eigenenergie  $E_G$  propagiert:

$$|\psi_G(t)\rangle = c_G(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_G t} |G\rangle. \quad (3.13)$$

Der Zustandsvektor  $|\psi(t)\rangle$  für die angeregten Zustände wird in einen Satz von Eigenfunktionen entwickelt

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle, \quad (3.14)$$

mit  $n \in \{E_1, E_2, D_1, D_2, D_3, F_1, F_2\}$  für das Dimer und  $n \in \{E_1, E_2, E_3, D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6, F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6, F_7\}$  für das Trimer.

Damit erhält man das Wellenpaket der angeregten Zustände, wobei die Koeffizienten  $c_n(t)$  auf folgende Weise definiert sind:

$$c_n(t) = \langle n | \psi(t) \rangle. \quad (3.15)$$

Der Quantum-Jump-Algorithmus setzt für die richtige Funktionalität voraus, dass die beteiligten Zustände und somit  $|\psi(t)\rangle$  auf eins normiert sind. Allerdings ist die Realisierung der Feldwechselwirkung mittels zeitabhängiger Störungstheorie eine normverletzende Methode. Daher ist vor der Anwendung des Quantum-Jump-Algorithmus eine Normierung der beteiligten Zustände notwendig. Ebenso muss nach der Anwendung des Algorithmus

eine Rückführung auf die vorherige Norm erfolgen. Diese Normierungen werden in jedem Zeitschritt durchgeführt.

Prinzipiell wird zwischen zwei Prozessen unterschieden, die eintreten können: die kohärente Propagation und Sprünge zwischen Eigenzuständen der angeregten Zustände,<sup>2</sup> wobei lediglich Übergänge von höheren in niedrigere Niveaus behandelt werden und die entgegengesetzte Richtung ausgeschlossen wird. Der Dephasierungsprozess, der normalerweise als dritter Prozess Teil des Quantum-Jump-Algorithmus ist, wird in dieser Arbeit vernachlässigt, da er lediglich eine Verbreiterung der Peaks im 2D-Spektrum bewirkt und keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn in Bezug auf die Untersuchung der Exziton-Exziton-Annihilierung bringt.

Bei der kohärenten Propagation entwickelt sich der Zustandsvektor für jeden Zeitschritt  $dt$  folgendermaßen:

$$|\psi(t + dt)\rangle = \frac{1}{\sqrt{C(t)}} \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n dt - \frac{1}{2} \Gamma_n dt} |n\rangle. \quad (3.16)$$

Da der Prozess der kohärenten Propagation normverletzend ist, muss hier normiert werden. Dies geschieht mit dem Normierungsfaktor:

$$C(t) = 1 - dt \sum_n \Gamma_n |c_n(t)|^2 + \mathcal{O}(dt^2). \quad (3.17)$$

Damit bleibt die kohärente Propagation in erster Ordnung von  $dt$  normerhaltend. Der Prozess der kohärenten Propagation tritt mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{coh}}(t)$  auf. Diese Wahrscheinlichkeit berechnet sich über die Differenz zur Wahrscheinlichkeit für einen Sprung ( $p_{\text{jump}}(t)$ ), die später in diesem Kapitel definiert wird:

$$p_{\text{coh}}(t) = 1 - p_{\text{jump}}(t) = C(t). \quad (3.18)$$

Beim Prozess eines Sprungs von einem Anfangszustand  $|n\rangle$  in einen Endzustand  $|m\rangle$  kollabiert die Wellenfunktion auf den Endzustand, wobei die Phase des Anfangszustands beibehalten wird:

$$|\psi(t + dt)\rangle = \frac{c_n(t)}{|c_n(t)|} |m\rangle. \quad (3.19)$$

---

2 Die Sprünge zwischen den Eigenzuständen dürfen hier nicht mit *hopping*-Prozessen zwischen Monomereinheiten verwechselt werden. Diesen liegt ein unterschiedlicher Mechanismus zugrunde.

Dies geschieht mit der Wahrscheinlichkeit für einen Sprung  $p_{\text{jump}}(t)$ . Dafür müssen zunächst die Wahrscheinlichkeiten für Sprünge zwischen bestimmten Anfangs- und Endzuständen  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  berechnet werden, die im Anschluss aufsummiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Übergang zwischen  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  berechnet sich über die Sprungrate  $k_{nm}$  gewichtet mit der Population des Anfangszustands  $|n\rangle$  und dem Zeitschritt  $dt$ :

$$p_{nm}(t) = k_{nm} |c_n(t)|^2 dt. \quad (3.20)$$

Summiert man  $p_{nm}(t)$  erhält man die Sprungwahrscheinlichkeit:

$$p_{\text{jump}}(t) = \sum_n \sum_{m \neq n} p_{nm}(t). \quad (3.21)$$

Dabei lassen sich weiterhin die folgenden Fluchraten definieren:

$$\Gamma_n = \sum_{m \neq n} k_{nm}. \quad (3.22)$$

Die nach unten gerichteten Sprünge können zwischen den Bändern der dreifach angeregten Zustände und der doppelt angeregten Zustände ( $|F\rangle \rightarrow |D\rangle$ ) bzw. zwischen den Bändern der doppelt und einfach angeregten Zustände ( $|D\rangle \rightarrow |E\rangle$ ) mit der Interband-Relaxationsrate  $k_{nm}^{\text{inter}}$  stattfinden. Innerhalb der Bänder findet die Intraband-Relaxation mit der Rate  $k_{nm}^{\text{intra}}$  statt.

Die Sprungrate  $k_{nm}$  setzt sich wiederum aus der Summe der Sprungraten für die Inter- und Intraband-Relaxation zusammen:

$$k_{nm} = k_{nm}^{\text{inter}} + k_{nm}^{\text{intra}}. \quad (3.23)$$

Betrachtet man den Annihilierungsprozess, so sieht man, dass die Relaxation zwischen den Monomierzuständen  $|f\rangle$  und  $|e\rangle$  stattfindet. Für diesen Übergang wird der Sprungparameter  $k_M$  festgesetzt. Da die Sprungraten der Interband-Relaxation allerdings für Übergänge zwischen Eigenzuständen definiert sind, müssen der Anteil der lokalen Anfangszustände zum Anfangszustand in der Eigenzustandsbasis  $|n\rangle$  bzw. der Anteil der lokalen Endzustände zu  $|m\rangle$  und sodann die Sprungraten  $k_{nm}^{\text{inter}}$  bestimmt werden.

Da sich die lokalen Anfangs- und Endzustände für das Dimer und das Trimer unterscheiden, müssen auch die Sprungraten verschieden definiert werden. Zunächst wird das Dimer betrachtet. Hier erhalten wir die Anfangszustände  $|fg\rangle$ ,  $|gf\rangle$ ,  $|fe\rangle$  und  $|ef\rangle$  und die

korrespondierenden Endzustände  $|eg\rangle$ ,  $|ge\rangle$  und  $|ee\rangle$ . Folgendermaßen mischen diese Zustände in die Anfangs- und End-Eigenzustände für das Dimer:

$$k_{nm}^{\text{inter}} = \left( |\langle n|fg\rangle|^2 |\langle eg|m\rangle|^2 + |\langle n|gf\rangle|^2 |\langle ge|m\rangle|^2 \right. \\ \left. + \left[ |\langle n|fe\rangle|^2 + |\langle n|ef\rangle|^2 \right] |\langle ee|m\rangle|^2 \right) k_M. \quad (3.24)$$

Für das Trimer erhält man die folgenden lokalen Anfangszustände:  $|fgg\rangle$ ,  $|gfg\rangle$ ,  $|ggf\rangle$ ,  $|feg\rangle$ ,  $|fge\rangle$ ,  $|egf\rangle$ ,  $|efg\rangle$ ,  $|gfe\rangle$  und  $|gef\rangle$ . Die lokalen Endzustände sind:  $|egg\rangle$ ,  $|geg\rangle$ ,  $|gge\rangle$ ,  $|eeg\rangle$ ,  $|ege\rangle$  und  $|gee\rangle$ . Diese ergeben wie folgt die Interband-Relaxationsrate für das Trimer:

$$k_{nm}^{\text{inter}} = \left( |\langle egg|m\rangle|^2 |\langle n|fgg\rangle|^2 + |\langle geg|m\rangle|^2 |\langle n|gfg\rangle|^2 \right. \\ + |\langle gge|m\rangle|^2 |\langle n|ggf\rangle|^2 + |\langle eeg|m\rangle|^2 \left[ |\langle n|feg\rangle|^2 + |\langle n|efg\rangle|^2 \right] \\ + |\langle ege|m\rangle|^2 \left[ |\langle n|fge\rangle|^2 + |\langle n|egf\rangle|^2 \right] \\ \left. + |\langle gee|m\rangle|^2 \left[ |\langle n|gfe\rangle|^2 + |\langle n|gef\rangle|^2 \right] \right) k_M. \quad (3.25)$$

Durch die Fülle an Zuständen, die beim Trimer potentiell an einem Sprung-Prozess teilhaben, ergibt sich der oben genannte, relativ lange Ausdruck für die Sprungrate. Betrachtet man allerdings einen bestimmten Übergang, wie den Übergang zwischen den Zuständen  $|D_4\rangle$  und  $|E_1\rangle$ , vereinfacht sich der Ausdruck unter Umständen. Somit erhält man hier:

$$k_{D_4E_1}^{\text{inter}} = |\langle geg|E_1\rangle|^2 |\langle D_4|gfg\rangle|^2 k_M. \quad (3.26)$$

Für den Intraband-Relaxationsprozess betrachtet man die Rate  $k_{nm}^{\text{intra}}$  als konstant für sämtliche Intraband-Übergänge. Die Übergänge können stets zum direkten Nachbarn, also beim Dimer zwischen  $|F_2\rangle$  und  $|F_1\rangle$ , zwischen  $|D_3\rangle$  und  $|D_2\rangle$  bzw.  $|D_2\rangle$  und  $|D_1\rangle$  sowie zwischen  $|E_2\rangle$  und  $|E_1\rangle$  stattfinden. Innerhalb des Trimer-Modells wird im Rahmen dieser Arbeit keine Intraband-Relaxation behandelt, was im Umkehrschluss bedeutet, dass die entsprechende Rate  $k_{nm}^{\text{intra}}$  gleich null gesetzt wird.

Wie bereits erwähnt wird der Quantum-Jump-Ansatz mittels Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Das bedeutet konkret, dass eine Zufallszahl aus dem Intervall  $[0,1]$  gezogen wird,

die bestimmt, welcher Prozess stattfindet. Die Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Sprünge und die kohärente Propagation werden in diesem Intervall angeordnet, sodass die gezogene Zufallszahl direkt mit einem bestimmten Prozess korreliert.<sup>3</sup> Anschließend wird der auf diese Weise bestimmte Prozess ausgeführt. Dies geschieht jeweils einmal pro Zeitschritt  $dt$  und die Berechnungen werden  $N_{\text{run}}$  Mal wiederholt, wobei am Ende über die Anzahl der Trajektorien gemittelt wird. Im Rahmen dieses Mittels hängt der Zustandsvektor folgendermaßen mit der reduzierten Dichtematrix zusammen [67]:

$$\hat{\rho}(t) = \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} |\psi_r(t)\rangle \langle \psi_r(t)|. \quad (3.27)$$

Ein beliebiger Operator des quantenmechanischen Systems kann dann auf folgende Weise berechnet werden:

$$\langle \hat{O} \rangle (t) = \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} \langle \psi_r(t) | \hat{O} | \psi_r(t) \rangle. \quad (3.28)$$

### 3.2.2 Random Number Generator *KISS*

Die Auswahl der verschiedenen Prozesse, die während der Propagation mithilfe des Quantum-Jump-Ansatzes durchlaufen werden können, geschieht per Zufallszahl. Diese Zufallszahlen werden in der numerischen Berechnung mithilfe des „Random Number Generators *KISS*“ bestimmt, dessen Implementierung freundlicherweise von Dr. Christoph Brüning übernommen und der Programmcode bereitgestellt wurde [80, 81]. Bei der Ausführung des Random Number Generators *KISS* werden gleichverteilte Zufallszahlen generiert, die eine hohe Periode aufweisen und zudem Qualitätsprüfungen zu Zufallszahlen standhalten. Gerade deshalb eignen sie sich insbesondere für Monte-Carlo-Simulationen, wie es in dieser Arbeit der Fall ist [81].

## 3.3 Elektrische Felder und Polarisation

Die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld ist ein entscheidender Teil der Berechnung von zweidimensionalen Spektren. Bei dem hier untersuchten Experiment gibt es drei Pul-

<sup>3</sup> Es muss darauf geachtet werden, dass der Zeitschritt ausreichend klein gewählt wird, sodass die Sprungwahrscheinlichkeit stets deutlich kleiner als eins ist, da sonst die Wahrscheinlichkeit der kohärenten Propagation negativ wird. Hier wird dem Zeitschritt der Wert  $dt = 0.3$  fs zugewiesen.

se  $l$ , die mit dem quantenmechanischen System wechselwirken. Das elektrische Feld ist als Summe dieser drei Pulse aufgebaut

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_{l=1}^3 \vec{E}_l(\vec{r}, t), \quad (3.29)$$

wobei jeder einzelne Puls folgendermaßen definiert ist:

$$\begin{aligned} \vec{E}_l(\vec{r}, t) &= \vec{\varepsilon} g_l(t - T_l) \cos(\omega_l(t - T_l) - \vec{k}_l \vec{r}) \\ &= \frac{\vec{\varepsilon}}{2} g_l(t - T_l) \left( e^{-i\omega_l(t - T_l)} e^{i\vec{k}_l \vec{r}} + e^{i\omega_l(t - T_l)} e^{-i\vec{k}_l \vec{r}} \right). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Hierbei treten die Einhüllende  $g_l(t - T_l)$ , der Polarisationsvektor  $\vec{\varepsilon}$ , der Wellenvektor  $\vec{k}_l$  und die Frequenz  $\omega$  des elektrischen Feldes auf. Der Polarisationsvektor ist für alle drei Pulse gleich gewählt. Geht man davon aus, dass die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts deutlich größer als die Größenordnung des quantenmechanischen Systems ist, so greift die Dipolnäherung [82]. Das bedeutet mathematisch, dass der Faktor  $e^{\pm i\vec{k}_l \vec{r}}$  näherungsweise eins wird, da die Taylorentwicklung nach der nullten Ordnung abgebrochen werden kann. Somit ist das elektrische Feld nicht länger vom Ort  $\vec{r}$  abhängig und kann wie folgt geschrieben werden:

$$\vec{E}_l(\pm \vec{k}_l, t) = \frac{\vec{\varepsilon}}{2} g_l(t - T_l) e^{\mp i\omega_l(t - T_l)}. \quad (3.31)$$

Kommt zusätzlich die *rotation-wave approximation* zum Einsatz, können der Absorptionsprozess  $\vec{E}_l(+\vec{k}_l, t)$  und eine stimulierte Emission  $\vec{E}_l(-\vec{k}_l, t)$  zugewiesen werden [66, 83, 84]. Der jeweils gegenläufige Prozess wird in dieser Näherung vernachlässigt.

Im Falle des in dieser Arbeit eingesetzten elektrischen Feldes handelt es sich bei den Einhüllenden um Gaußfunktionen

$$g_l(t - T_l) = \mathcal{A}_l e^{-\beta_t(t - T_l)^2}, \quad (3.32)$$

die um die Zeitpunkte  $T_l$  zentriert sind und die Amplituden  $\mathcal{A}_l$  besitzen.  $\beta_t$  lässt sich dabei folgendermaßen über die zeitliche und spektrale Halbwertsbreite, entsprechend  $\text{fwhm}_t$  und  $\text{fwhm}_E$ ,<sup>4</sup> definieren:

---

4 fwhm für engl.: full width at half maximum

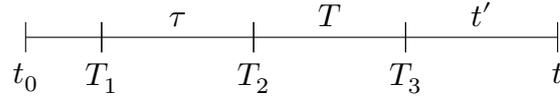
$$\beta_t = \frac{4 \ln 2}{\text{fwhm}_t^2} = \frac{\text{fwhm}_E^2}{16 \ln 2}. \quad (3.33)$$

Einige der später vorgestellten Berechnungen wurden für das elektrische Feld im impulsiven Limit [85] durchgeführt. Hierbei werden  $\delta$ -förmige Pulse angenommen. Das elektrische Feld nimmt dann die Form

$$\vec{E}_l^{\text{impulsiv}}(t - T_l) = \frac{1}{2} \mathcal{A}_l \vec{\varepsilon} \delta(t - T_l) \quad (3.34)$$

an.

Die drei Pulse des elektrischen Felds sind jeweils um die Zeitpunkte  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  zentriert. Die Zeitspannen, die zwischen den Pulsen liegen, haben spezielle Bezeichnungen: die Zeit zwischen  $T_1$  und  $T_2$  wird Verzögerungszeit  $\tau = T_2 - T_1$  genannt; die Zeit zwischen  $T_2$  und  $T_3$  heißt Populationszeit  $T = T_3 - T_2$  und die Zeit nach  $T_3$  wird als Detektionszeit  $t'$  bezeichnet. Folgende Graphik veranschaulicht die zeitliche Abfolge vom Zeitpunkt  $t_0$  bis  $t$ :



Die Zeitfolge ist dabei auf  $T_1 < T_2 < T_3$  festgelegt. Neben der festen Zeitfolge wird für die Berechnungen unter der *phase matching*-Bedingung auch die feste Signalrichtung  $\vec{k}_S = -2\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2 + \vec{k}_3$  festgelegt. Sie determiniert ebenso, dass der erste Puls zweimal, der zweite Puls zweimal und der dritte Puls einmal mit dem System wechselwirkt.

Die entscheidende Messgröße für die zweidimensionalen Spektren ist die Polarisation. Sie lässt sich als Erwartungswert des Übergangsdipolmomentoperators bestimmen:

$$\vec{P}_r(t) = \langle \hat{\vec{\mu}} \rangle = \langle \psi_r(t) | \hat{\vec{\mu}} | \psi_r(t) \rangle. \quad (3.35)$$

Dabei wird der stochastische Zustandsvektor  $|\psi_r(t)\rangle$  verwendet. Sowohl der Zustandsvektor, als auch die Polarisation können im störungstheoretischen Ansatz in die ungestörte nullte Ordnung sowie die jeweiligen Korrekturterme zerlegt werden:

$$|\psi_r(t)\rangle = \sum_{n=0}^5 |\psi_r^{(n)}(t)\rangle, \quad (3.36)$$

$$\vec{P}_r(t) = \sum_n \vec{P}_r^{(n)}(t). \quad (3.37)$$

Die Polarisation fünfter Ordnung, die dem in dieser Arbeit untersuchten Signal zugrunde liegt und somit für das untersuchte Problem von Bedeutung ist, wird im stochastischen Mittel folgendermaßen berechnet:

$$\tilde{P}_s^{(5)}(t', T, \tau) = \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} \sum_{n=0}^5 \langle \psi_r^{(n)}(t', T, \tau) | \vec{\varepsilon}_{\text{det}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_r^{(5-n)}(t', T, \tau) \rangle. \quad (3.38)$$

Der Detektionsvektor  $\vec{\varepsilon}_{\text{det}}$  ist dabei parallel zum Polarisationsvektor des elektrischen Felds  $\vec{\varepsilon}$ . Eine zweifache Fouriertransformation der gemittelten Polarisation fünfter Ordnung entlang  $\tau$  und  $t'$  ergibt die Spektralfunktion [86]:

$$S(E_{t'}, T, E_\tau) = i \int dt' \int d\tau e^{iE_{t'}t'} e^{-iE_\tau\tau} \tilde{P}_s^{(5)}(t', T, \tau). \quad (3.39)$$

Um das 2D-Spektrum zu erhalten, wird die Spektralfunktion graphisch dargestellt. Dabei kann sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil der komplexwertigen Spektralfunktion genutzt werden. In dieser Arbeit wird stets der Realteil verwendet. Dazu bilden die Energien  $E_\tau$  und  $E_{t'}$ , die entsprechend mit der Verzögerungszeit  $\tau$  und der Detektionszeit  $t'$  korrelieren, die beiden Achsen und die Intensität der Peaks wird über eine Farbskala verdeutlicht. Damit im 2D-Spektrum lediglich positive Energiedifferenzen angezeigt werden, muss die Fouriertransformation entlang  $t'$  vorwärts, entlang  $\tau$  jedoch rückwärts ausgeführt werden [87], da  $\Delta E_{t'}$  stets positiv und  $\Delta E_\tau$  wiederum negativ ist.

### 3.3.1 Orientierungsmittelung

Um verschiedene Orientierungen der Moleküle in der Probe zu berücksichtigen, wird eine Mittelung über die Orientierungen durchgeführt. Dabei wird eine *sampling*-Methode angewandt [64], bei der die Polarisation numerisch über die Anzahl  $N_m$  fester Orientierungen des Detektionsvektors  $\vec{\varepsilon}_{\text{det}}$  gemittelt wird. Die gemittelte Polarisation fünfter Ordnung berechnet sich wie folgt:

$$\overline{\tilde{P}}_s^{(5)} = \frac{1}{N_m} \sum_{m=1}^{N_m} \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} \sum_{n=0}^5 \langle \psi_r^{(n)} | \vec{\varepsilon}_{\text{det},m} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_r^{(5-n)} \rangle. \quad (3.40)$$

Der Detektionsvektor lässt sich anhand des Winkels  $\theta$ , den er zur  $z$ -Achse einnimmt, und des Winkels  $\varphi$  bezüglich der  $x$ -Achse folgendermaßen definieren:

$$\vec{\epsilon}_{\text{det}} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3.41)$$

Zur Orientierungsmittelung wird die Polarisation für verschiedene Werte des Winkels  $\varphi$  bestimmt. Dabei reicht es infolge der  $\pi$ -Periodizität, Winkel zwischen  $0$  und  $180^\circ$  zu wählen [64]. Eine zusätzliche Mittelung über den Winkel  $\theta$  ist nicht notwendig, da sich dies lediglich in einem Faktor niederschlägt [65].

Betrachtet man die Ergebnisse der Orientierungsmittelung in Bezug auf die 2D-Spektren, kann man erkennen, dass sich die relativen Intensitäten der verschiedenen Peaks der Spektren zueinander für das Homodimer und das Homotrimer für verschiedene Werte von  $\varphi$  nicht ändern [64]. Dadurch dass der höchste Peak des jeweiligen 2D-Spektrums in der Auswertung nachträglich auf eins normiert wird, unterscheiden sich die gemittelten 2D-Spektren nicht von jenen ohne Orientierungsmittelung. Daher wurde bei der Berechnung der 2D-Spektren gerade im Hinblick auf Effizienz und Rechenzeit auf die Mittelung verzichtet.

Die Orientierungsmittelung findet somit bei der Berechnung des Energieerwartungswertes und bei der Populationsdynamik Anwendung, solange diese nicht normiert dargestellt werden.

### 3.4 Doppelseitige Feynman-Diagramme

Im Jahr 1949 führte Richard Feynman die sogenannten Feynman-Diagramme ein [88]. In Feynman-Diagrammen können die Pfade, die zum Signal  $\vec{k}_S$  beitragen, anschaulich und kompakt dargestellt werden. In dieser Arbeit wird jedoch auf die doppelseitigen Feynman-Diagramme [70, 72] zurückgegriffen, die erst später entwickelt wurden, da sich hier ein entscheidender Vorteil herauskristallisiert. Die eingesetzten Pfeile lassen in diesem Fall nämlich eine eindeutige Interpretation zu. In den einseitigen Feynman-Diagrammen repräsentiert beispielsweise ein nach oben gerichteter Pfeil eine Absorption. Allerdings ist dabei nicht ersichtlich, ob der Pfeil auf den *bra*- oder *ket*-Zustand der Dichtematrix bzw. des stochastischen Zustandsvektors wirkt. Somit kann die Zuordnung nicht eindeutig erfolgen. Bei doppelseitigen Feynman-Diagrammen hingegen werden Pfeile verwendet, die

von links bzw. rechts auf das Diagramm zeigen; somit ist klar, auf welchen Teil der Wellenfunktion sie wirken und die Eindeutigkeit ist gegeben [70].

In Abbildung 3.1 sind die Pfade I-V gezeigt, die in dieser Arbeit zum Signal beitragen [52, 53]. Hier ist, wie bereits erwähnt, sowohl die Pulsfolge, als auch die Signalrichtung fest vorgegeben. Die Pulsreihenfolge lautet:  $T_1 < T_2 < T_3$ . Die Signalrichtung ist festgelegt auf  $\vec{k}_S = -2\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2 + \vec{k}_3$ .

Sämtliche gezeigten Diagramme können als *rephasing* bezeichnet werden, da das Vorzeichen des Energieabstandes in  $T$  und  $t'$  in allen Fällen gleich gerichtet ist.

Ein doppelseitiges Feynman-Diagramm ist stets von unten nach oben zu lesen. Ein auf das Diagramm hin gerichteter Pfeil ist gleichbedeutend mit einer Absorption, ein vom Diagramm weg gerichteter Pfeil hingegen steht für stimulierte Emission. Die Emission des Signal  $\vec{k}_S$  erfolgt per Konvention aus dem *ket*-Zustand, d.h. nach links oben. Das System befindet sich zu Beginn im Grundzustand  $|G\rangle$ . Dies trifft sowohl für den *bra*- als auch für den *ket*-Zustand zu. Bei einer festen Signalrichtung muss beim Erstellen der Feynman-Pfade auch das Vorzeichen der Wellenvektoren beachtet werden, da sich die Bedeutung des Vorzeichens ändert, je nachdem ob der Wellenvektor im *bra*- oder *ket*-Zustand wirksam wird. Ein positiver Wellenvektor im *ket*-Zustand steht in Zusammenhang mit dem Prozess der Absorption, wohingegen ein negativer Wellenvektor hier einen stimulierten Emissionsprozess auslöst. Im *bra*-Zustand ist genau das Gegenteil der Fall.

Im Folgenden werden die Matrixelemente der Polarisation fünfter Ordnung dargestellt, wobei aufgeschlüsselt wird, welches Matrixelement zu welchem doppelseitigen Feynman-Diagramm gehört. Dabei wird jeweils durch den Index deutlich gemacht, in welchen Eigenzustand der Zustandsvektor nach der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld resultiert.

$$\begin{aligned}
 \text{I.} & : \langle \psi_{G; -2\vec{k}_1, +2\vec{k}_2}^{(4)} | \vec{\epsilon}_{\text{det}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_{E; +\vec{k}_3}^{(1)} \rangle \\
 \text{II.} & : \langle \psi_{E; -2\vec{k}_1, +\vec{k}_2}^{(3)} | \vec{\epsilon}_{\text{det}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_{D; +\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(2)} \rangle \\
 \text{III.} & : \langle \psi_{G; -2\vec{k}_1, +\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(4)} | \vec{\epsilon}_{\text{det}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_{E; +\vec{k}_2}^{(1)} \rangle \\
 \text{IV.} & : \langle \psi_{E; -2\vec{k}_1, +\vec{k}_3}^{(3)} | \vec{\epsilon}_{\text{det}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_{D; +2\vec{k}_2}^{(2)} \rangle \\
 \text{V.} & : \langle \psi_{D; -2\vec{k}_1}^{(2)} | \vec{\epsilon}_{\text{det}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_{F; +2\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(3)} \rangle
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

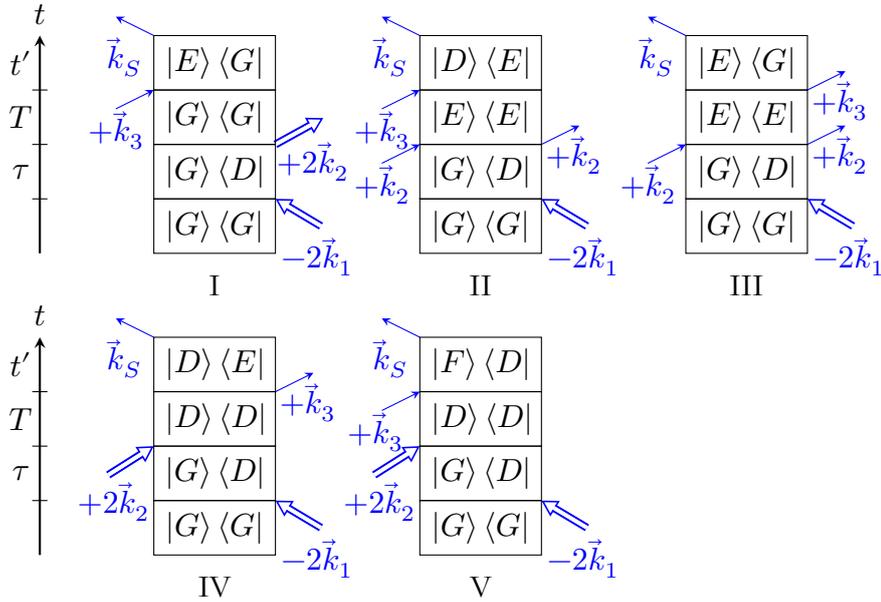


Abbildung 3.1: Doppelseitige Feynman-Diagramme für die Signalrichtung  $\vec{k}_S = -2\vec{k}_1 + 2\vec{k}_2 + \vec{k}_3$ . Ein Pfeil, der auf das Diagramm hindeutet, steht für eine Anregung, ein Pfeil, der von dem Diagramm wegdeutet, stellt eine Abregung dar. Ein Doppelpfeil symbolisiert zwei Wechselwirkungen. Das System startet im Grundzustand  $|G\rangle$ , die Zeitabfolge verläuft von unten nach oben. Es sind weiterhin die Eigenzustände  $|E\rangle$ ,  $|D\rangle$  und  $|F\rangle$  beteiligt. Das Signal  $\vec{k}_S$  wird konventionell nach oben links emittiert.

Betrachtet man die fünf doppelseitigen Feynman-Diagramme in Abbildung 3.1, so kann festgestellt werden, dass entlang der Verzögerungszeit  $\tau$  stets die Energiedifferenz ( $E_G^D - E_D^D$ ) erscheint. Dies korreliert mit der Lage der Peaks im 2D-Spektrum im Bereich der doppelten Photonenenergie für die Energie  $E_\tau$ . Entlang der Detektionszeit  $t'$  erscheinen die Energiedifferenzen ( $E_E^D - E_G^D$ ), ( $E_D^D - E_E^D$ ) bzw. ( $E_F^D - E_D^D$ ), also im Bereich der einfachen Photonenenergie für die Energie  $E_{t'}$ . Ein Blick auf die Populationszeit  $T$  zeigt, dass hier verschiedene Zustände beteiligt sind. Für den Annihilierungsprozess entscheidend sind im vorliegenden Fall die doppelt angeregten Zustände  $|D\rangle$ . Daher werden die Feynman-Diagramme IV und V im Folgenden genauer analysiert.

Wird bei den Feynman-Diagrammen IV und V die Dissipation während der Populationszeit berücksichtigt, können zwei neue Feynman-Diagramme formuliert werden. Diese beiden Diagramme VI und VII sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

Die Relaxation entlang der Populationszeit  $T$  wird mithilfe einer gestrichelten Linie verdeutlicht. Die doppelt angeregten Zustände  $|D\rangle$  gehen hier in die einfach angeregten Zustände  $|E\rangle$  über. Daraus folgt, dass sich auch die Energiedifferenz verändert, die entlang  $t'$  zu finden ist. Bei Feynman-Diagramm IV/VI verschiebt sie sich von  $(E_D^D - E_E^D)$  nach  $(E_E^D - E_G^D)$ , wohingegen sie sich bei Feynman-Diagramm V/VII von  $(E_F^D - E_D^D)$  nach  $(E_D^D - E_E^D)$  ändert.

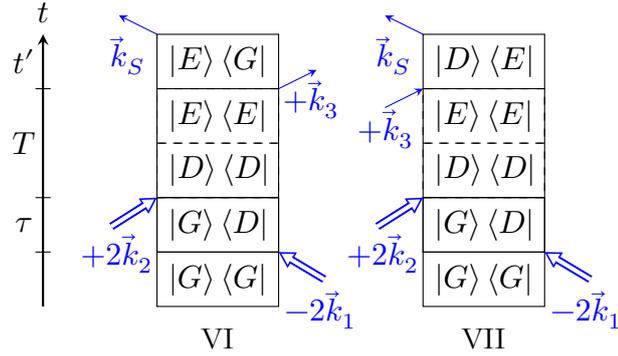


Abbildung 3.2: Die doppelseitigen Feynman-Diagramme IV und V unter der Berücksichtigung der Dissipation entlang  $T$ ; es ergeben sich die Feynman-Diagramme VI und VII. Der Zerfall der doppelt angeregten Zustände  $|D\rangle$  in die einfach angeregten Zustände  $|E\rangle$  ist anhand von gestrichelten Linien dargestellt. Im Vergleich zu den Diagrammen IV und V verschieben sich die Energiedifferenzen entlang  $t'$  entsprechend von  $(E_D^D - E_E^D)$  nach  $(E_E^D - E_G^D)$  für Feynman IV/VI und von  $(E_F^D - E_D^D)$  nach  $(E_D^D - E_E^D)$  für Feynman V/VII.

Die Matrixelemente der Polarisation fünfter Ordnung für die Pfade VI und VII lauten:

$$\text{VI. : } \langle \psi_{G; -2\vec{k}_1, +\vec{k}_3}^{(3)} | \vec{\varepsilon}_{\text{det}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_{E; +2\vec{k}_2}^{(2)} \rangle, \quad (3.43)$$

$$\text{VII. : } \langle \psi_{E; -2\vec{k}_1}^{(2)} | \vec{\varepsilon}_{\text{det}} \cdot \hat{\vec{\mu}} | \psi_{F; +2\vec{k}_2, +\vec{k}_3}^{(3)} \rangle.$$

Somit ist zu erwarten, dass die mit den Feynman-Diagrammen IV und V korrespondierenden Peaks im 2D-Spektrum für entsprechende Sprungraten und lange Populationszeiten ebenfalls Veränderungen zeigen.

### 3.5 Analytische Berechnung der Polarisation fünfter Ordnung

Bei der analytischen Berechnung der Polarisation fünfter Ordnung wird auf das elektrische Feld im impulsiven Limit zurückgegriffen (vgl. Gleichung (3.34)). Dadurch werden die Integralausdrücke in Gleichung (3.43) auswertbar. In diesem Kapitel wird nur die analytische Berechnung innerhalb des Dimer-Modells ohne Berücksichtigung der Dissipation behandelt.

Die Ausdrücke für die Pfade I-V des Dimers für ein H-Aggregat ( $\beta = 0^\circ$ ) lauten wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{I} = -\frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ (6 + 4\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_2}^D - E_G^D)t'} \right. \\ & \left. + (6 - 4\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_2}^D - E_G^D)t'} \right], \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned} \text{II} = \frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ \left(\frac{17}{2} + 6\sqrt{2}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_2}^D)t'} \right. \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_2}^D)t'} \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_2}^D)t'} \\ & \left. + \left(\frac{17}{2} - 6\sqrt{2}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_2}^D)t'} \right], \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} \text{III} = -\frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ (6 + 4\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_2}^D - E_G^D)t'} \right. \\ & \left. + (6 - 4\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_2}^D - E_G^D)t'} \right], \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \text{VI} = \frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ \left(\frac{17}{2} + 6\sqrt{2}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_2}^D)t'} \right. \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_2}^D)t'} \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{D_3}^D)T} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_2}^D)t'} \\ & \left. + \left(\frac{17}{2} - 6\sqrt{2}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_2}^D)t'} \right], \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned}
 V = -\frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ \left( \frac{17}{2} + 6\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_2}^D - E_{D_3}^D)t'} \right. \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_2}^D - E_{D_1}^D)t'} \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{D_3}^D)T} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_2}^D - E_{D_3}^D)t'} \\
 & \left. + \left( \frac{17}{2} - 6\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_2}^D - E_{D_1}^D)t'} \right]. \quad (3.48)
 \end{aligned}$$

Demnach lässt sich die Polarisation fünfter Ordnung für das H-Aggregat auf folgende Weise berechnen:

$$\begin{aligned}
 P^{(5)}(\tau, T, t') = \frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ \left( 12 + 8\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_2}^D - E_G^D)t'} \right. \\
 & - \left( 12 - 8\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_2}^D - E_G^D)t'} \\
 & + \left( 17 + 12\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_2}^D)t'} \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_2}^D)t'} \\
 & \quad \left( 1 + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T} \right) \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_2}^D)t'} \\
 & \quad \left( 1 + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{D_3}^D)T} \right) \\
 & + \left( 17 - 12\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_2}^D)t'} \\
 & - \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_2}^D - E_{D_3}^D)t'} \\
 & \quad \left( \left( 17 + 12\sqrt{2} \right) + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{D_3}^D)T} \right) \\
 & - \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_2}^D - E_{D_1}^D)t'} \\
 & \quad \left. \left( \left( 17 - 12\sqrt{2} \right) + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T} \right) \right]. \quad (3.49)
 \end{aligned}$$

Dieselbe Vorgehensweise kann wiederum genutzt werden, um die Pfade I-V und die Polarisation fünfter Ordnung für das J-Aggregat ( $\beta = 180^\circ$ ) zu berechnen:

$$I = -\frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} \left[ \left( 6 - 4\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_1}^D - E_G^D)t'} \right. \quad (3.50)$$

$$+ \left( 6 + 4\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_1}^D - E_G^D)t'} \Big],$$

$$\begin{aligned} \text{II} = \frac{i\mathcal{A}_1^2 \mathcal{A}_2^2 \mathcal{A}_3 \vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ \left( \frac{17}{2} - 6\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_1}^D)t'} \right. \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_1}^D)t'} \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_1}^D)t'} \\ & \left. + \left( \frac{17}{2} + 6\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_1}^D)t'} \right], \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$\begin{aligned} \text{III} = -\frac{i\mathcal{A}_1^2 \mathcal{A}_2^2 \mathcal{A}_3 \vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ (6 - 4\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_1}^D - E_G^D)t'} \right. \\ & \left. + (6 + 4\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_1}^D - E_G^D)t'} \right], \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \text{VI} = \frac{i\mathcal{A}_1^2 \mathcal{A}_2^2 \mathcal{A}_3 \vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ \left( \frac{17}{2} - 6\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_1}^D)t'} \right. \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_1}^D)t'} \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{D_3}^D)T} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_1}^D)t'} \\ & \left. + \left( \frac{17}{2} + 6\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_1}^D)t'} \right], \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} \text{V} = -\frac{i\mathcal{A}_1^2 \mathcal{A}_2^2 \mathcal{A}_3 \vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ \left( \frac{17}{2} - 6\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^D - E_{D_3}^D)t'} \right. \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^D - E_{D_1}^D)t'} \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{D_3}^D)T} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^D - E_{D_3}^D)t'} \\ & \left. + \left( \frac{17}{2} + 6\sqrt{2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^D - E_{D_1}^D)t'} \right], \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned}
 P^{(5)}(\tau, T, t') = \frac{i\mathcal{A}_1^2 \mathcal{A}_2^2 \mathcal{A}_3 \vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ - (12 - 8\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_1}^D - E_G^D)t'} \right. \\
 & - (12 + 8\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_1}^D - E_G^D)t'} \\
 & + (17 - 12\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_1}^D)t'} \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{E_1}^D)t'} \\
 & \quad \left( 1 + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T} \right) \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_1}^D)t'} \\
 & \quad \left( 1 + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{D_3}^D)T} \right) \\
 & + (17 + 12\sqrt{2}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{E_1}^D)t'} \\
 & - \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_3}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_1}^D - E_{D_3}^D)t'} \\
 & \quad \left( (17 - 12\sqrt{2}) + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^D - E_{D_3}^D)T} \right) \\
 & - \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^D - E_{D_1}^D)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{E_1}^D - E_{D_1}^D)t'} \\
 & \quad \left. \left( (17 + 12\sqrt{2}) + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T} \right) \right].
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

Aus den analytischen Berechnungen lassen sich bereits Rückschlüsse auf das Aussehen der 2D-Spektren ziehen, da die Zeitentwicklungen entlang  $\tau$  und  $t'$  mit den Peakpositionen im Spektrum korrelieren. Einige wenige Peaks besitzen eine Phase, die während der Populationszeit  $T$  aufgesammelt wird. Sie ist vom Energieunterschied zwischen den Zuständen  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$ , also  $(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)$  abhängig. Hier können Oszillationen des Signals mit einer Periode in Abhängigkeit dieses Energieabstands für eine Populationszeit  $T \neq 0$  erwartet werden.

Analysiert man die Formeln nach den Unterschieden zwischen H- und J-Aggregat, so sieht man, dass in beiden Fällen lediglich ein Zustand aus dem Band der einfach bzw. dreifach angeregten Zustände vorkommt. Beim H-Aggregat treten die energetisch höher gelegenen Zustände  $|E_2\rangle$  und  $|F_2\rangle$  auf, beim J-Aggregat sind es dagegen die niedriger gelegenen Zustände  $|E_1\rangle$  und  $|F_1\rangle$ . Bei beiden Fällen kommt der Zustand  $|D_2\rangle$  nicht vor, da er aus Symmetriegründen nicht besetzt wird.

# 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilierung

Die bisherigen Kapitel sollen als Basis dienen, um den theoretischen Hintergrund und die Grundlagen zu schaffen, damit die Ergebnisse der Berechnungen entsprechend interpretiert werden können. Darauf aufbauend werden nun die Populationsdynamik und die 2D-Spektren des Dimers diskutiert. Hierbei wird vor allem auf die Unterschiede zwischen H- und J-Aggregat, den Einfluss der Intraband-Relaxation und die Entwicklung des Signals für lange Populationszeiten eingegangen.

## 4.1 Wellenpaket-Dynamik der doppelt angeregten Zustände

Bei der Ultrakurzzeitspektroskopie, wie in diesem Fall der zweidimensionalen optischen Spektroskopie, werden zeitlich sehr kurze Pulse verwendet. Dies bedeutet, dass der Puls energetisch gesehen breit ist und bei einer Wechselwirkung mit dem System eine Linearkombination von Eigenzuständen anregt. Diese Linearkombination – oder auch Superposition – von Eigenzuständen wird Wellenpaket [89–91] genannt und kann mehr oder weniger lokalen Charakter besitzen. Bezieht man sich hier auf die Exziton-Exziton-Annihilierung, ist vor allem das Wellenpaket der doppelt angeregten Zustände  $|D\rangle$  von Bedeutung. Im ersten Schritt wird der lokale Zustand  $|ee\rangle$  mit der Monomerkonfiguration  $M^*M^*$  eingenommen. Aufgrund von elektronischer Kopplung ändert sich der lokale Charakter des Wellenpakets im Laufe der Zeit und es werden im zweiten Schritt die Konfigurationen  $M^{**}M$  bzw.  $MM^{**}$  populiert (Zustände  $|fg\rangle$  bzw.  $|gf\rangle$ ). Schließlich relaxieren diese Zustände im dritten Schritt und es kommt zur Annihilierung (vgl. Abbildung 1.1). Das Wellenpaket der doppelt angeregten Zustände kann auf folgende Weise formuliert werden:

$$|\psi_D(t)\rangle = \sum_{n=1}^3 d_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_n}^D t} |D_n\rangle. \quad (4.1)$$

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilierung

Dabei treten die Koeffizienten der doppelt angeregten Zustände  $d_n(t)$  für  $n \in \{1, 2, 3\}$  auf. In diesem Kapitel wird der besseren Übersichtlichkeit wegen auf das stochastische Mittel über die Anzahl der Trajektorien verzichtet. Weiterhin wird angenommen, dass  $\Delta E_D = 0$  gilt, d.h. dass der Abstand des Monomer-Grundzustands zum ersten angeregten Zustand des Monomers dem Abstand des ersten angeregten Zustands zum zweiten angeregten Monomerzustand entspricht. Stellt man das Wellenpaket unter diesen Voraussetzungen in der lokalen Basis dar, so erhält man:

$$\begin{aligned} |\psi_D(t)\rangle = & \left( \frac{d_1(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_1}^D t} + \frac{d_2(t)}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_2}^D t} + \frac{d_3(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_3}^D t} \right) |fg\rangle \quad (4.2) \\ & + \left( \frac{d_1(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_1}^D t} - \frac{d_2(t)}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_2}^D t} + \frac{d_3(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_3}^D t} \right) |gf\rangle \\ & + \left( -\frac{d_1(t)}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_1}^D t} + \frac{d_3(t)}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_3}^D t} \right) |ee\rangle. \end{aligned}$$

Möchte man die Anfangswerte und die zeitliche Entwicklung der Koeffizienten  $d_n(t)$  graphisch darstellen, können die Populationen für jeden Zustand  $|D_n\rangle$  berechnet werden:

$$P_{D_n}(t) = |d_n(t)|^2. \quad (4.3)$$

Dabei hängt der Anfangswert der Koeffizienten von den Bedingungen der Anregungsprozesse, also vor allem vom Wert des Übergangsdipolmoments ab. Die zeitliche Entwicklung dagegen ist von den Relaxationsprozessen geprägt und korreliert demnach mit den Werten der Inter- und Intraband-Relaxationsrate.

Interessiert man sich für die Population in den lokalen Zuständen, die direkt mit dem Anihilierungsprozess zusammenhängen, können diese mittels Projektion des Wellenpakets auf den lokalen Zustand erhalten werden. Die Population des Zustands  $|ee\rangle$  wird auf folgende Weise bestimmt:

$$\begin{aligned} P_{ee}(t) = & |\langle ee|\psi_D(t)\rangle|^2 \quad (4.4) \\ = & \frac{|d_1(t)|^2}{2} + \frac{|d_3(t)|^2}{2} - \Re \left[ d_1^*(t) d_3(t) e^{i\Delta_{13}t} \right]. \end{aligned}$$

Hierbei werden die Frequenzen  $\Delta_{nm}$  mit den Energien der Zustände  $|D_n\rangle$  und  $|D_m\rangle$  wie folgt definiert:

$$\Delta_{13} = \frac{1}{\hbar} \left| E_{D_1}^D - E_{D_3}^D \right|. \quad (4.5)$$

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im  
 Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

Die Gesamtpopulation  $P_f^D(t)$  der beiden Zustände  $|fg\rangle$  und  $|gf\rangle$  berechnet sich analog dazu folgendermaßen:

$$\begin{aligned} P_f^D(t) &= |\langle gf|\psi_D(t)\rangle|^2 + |\langle fg|\psi_D(t)\rangle|^2 \\ &= \frac{|d_1(t)|^2}{2} + |d_2(t)|^2 + \frac{|d_3(t)|^2}{2} + \Re\left[d_1^*(t)d_3(t)e^{i\Delta_{13}t}\right]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Die Startbedingung für den betrachteten Annihilierungsprozess ist, dass sich die gesamte Population in Zustand  $|ee\rangle$  befindet. Ein Wellenpaket, das dieser Bedingung genügt, erhält man beispielsweise, wenn man die Koeffizienten  $d_n(t)$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  folgendermaßen wählt:

$$d_2(0) = 0, d_1(0) = -d_3(0) = d(0).$$

Setzt man die Gleichungen für die Eigenenergien,

$$E_{D_1}^D = E_{fg}^D - \sqrt{2} K, \quad (4.7)$$

$$E_{D_3}^D = E_{fg}^D + \sqrt{2} K, \quad (4.8)$$

sowie die gewählten Koeffizienten der Startbedingung der EEA in die Gleichungen für die lokalen Populationen ein, wobei man für  $d_1(t)$  und  $d_3(t)$  dieselbe Zeitentwicklung annimmt, so erhält man

$$P_f^D(t) = |d(t)|^2 \left[1 - \cos(\sqrt{8}Kt)\right] \quad (4.9)$$

und

$$P_{ee}(t) = |d(t)|^2 \left[1 + \cos(\sqrt{8}Kt)\right]. \quad (4.10)$$

Beide Populationen oszillieren in Abhängigkeit des Energieabstands der Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$ . Wie bereits bei der Betrachtung der analytischen Berechnungen der Polarisation fünfter Ordnung festgestellt wurde, erscheint der Zustand  $|D_2\rangle$  nicht, da er aus Symmetriegründen anfangs nicht besetzt wird. Die Oszillationen sind dabei für beide Populationen  $P_f^D(t)$  und  $P_{ee}(t)$  identisch, allerdings phasenverschoben in der Zeit. Wie am Faktor  $\cos(\sqrt{8}Kt)$  zu erkennen ist, hängen die Oszillationen direkt von der Kopplungskonstante  $K$  ab. Sie kann demnach den Annihilierungsprozess beeinflussen.

## 4.2 Parameter der Berechnungen für das elektronische Dimer

Im Folgenden werden die für die Berechnungen verwendeten Parameter zusammengefasst. Dabei verhalten sich die Einheiten wie folgt: Das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$  ist dimensionslos und erhält den Wert eins. Die Energie, die Frequenz und die Quantität  $|\mathcal{A}_l \vec{\mu}_{eg/fe}|$  werden in Elektronenvolt [eV] angegeben, die Zeit in Femtosekunden [fs]. Die Relaxationsraten haben die Einheit [fs<sup>-1</sup>].

Die Monomer-Energieabstände sind – wie zuvor ausgeführt wurde – gleichmäßig gewählt, damit die Voraussetzungen für die Exziton-Exziton-Annihilierung gegeben sind, sodass der Kopplungsschritt (Schritt zwei) unter Energieerhaltung ablaufen kann. Dabei sind die Werte auf 0 eV, 1.0 eV und 2.0 bzw. 2.2 eV, entsprechend für den Grundzustand, den ersten und den zweiten angeregten Monomer-Zustand festgelegt, wobei die genauen Zahlenwerte willkürlich gewählt sind.

Die Kopplungskonstanten  $J$  und  $L$  bedingen zwar die Aufspaltung der Energieniveaus der Eigenzustände  $|E_1\rangle$  und  $|E_2\rangle$  bzw.  $|F_1\rangle$  und  $|F_2\rangle$ , beeinflussen aber nicht unmittelbar den Annihilierungsprozess. Daher sind die Werte für die Konstanten allein nach dem Kriterium gewählt worden, dass die 2D-Spektren gut aufgelöste Peaks ohne Überlagerungen besitzen. Sie liegen bei  $J = 0.2$  eV und  $L = 0.05$  eV. Die Kopplungskonstante der doppelt angeregten Zustände  $K$  hängt dagegen direkt mit der Exziton-Exziton-Annihilierung zusammen. Daher werden bei der Auswertung der Ergebnisse verschiedene Werte für  $K$  verglichen. Vor allem die Unterscheidung der Fälle  $K = 0$  und  $K \neq 0$  ist hier von Bedeutung, da für  $K = 0$  keine Annihilierung stattfinden kann (vgl. Kapitel 2.1.1). Eine Erwähnung finden soll hierbei der Umstand, dass das System für  $K = 0$  und  $K \neq 0$  nicht exakt identisch ist, allerdings im Rahmen des Untersuchungsgegenstands (Berechnungen mit EEA im Vergleich zu ohne EEA), so wenig wie möglich voneinander abweicht. Man kann dafür ein Referenzsystem definieren, das im Vergleich zum Gesamtsystem sehr ähnliche Eigenschaften hat. Der Unterschied zum Gesamtsystem liegt dann in dem Teil des Hamiltonoperators für die doppelt angeregten Zustände  $\hat{H}_D^{\text{Dimer}}$ , der die Kopplungskonstante  $K$  enthält. Konkret bedeutet dies, dass das Referenzsystem eine andere Aufspaltung und andere Eigenfunktionen der doppelt angeregten Zustände besitzt.

Der Jumptparameter  $k_M$  und die Intraband-Relaxationsrate  $k_{\text{intra}}$  sind so gewählt, dass sie für den mittleren Wert von 0.015 fs<sup>-1</sup> einer Lebensdauer der Zustände von 67 fs entsprechen. Im Spektrum bewirkt dies eine homogene Linienverbreiterung von circa 10 meV. Dies sind im Zusammenhang mit der Exziton-Exziton-Annihilierung Werte, die auch diversen Quellen in der Literatur zugrunde liegen [50, 51, 62].

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

Das elektrische Feld ist durch die Frequenz  $\omega_l$  von 0.8 bzw. 1.2 eV (entsprechend für das H- und J-Aggregat), eine zeitliche Halbwertsbreite von 10 fs und eine Feldstärke von 0.5 eV charakterisiert.

Die numerische Berechnung wird für die Anzahl  $N_{\text{run}} = 1500$  Trajektorien und für den Zeitschritt  $dt = 0.3$  fs durchgeführt.

Die folgende Tabelle 4.1 fasst alle Parameter für das Dimer zusammen.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der für die Berechnungen am Dimer verwendeten Parameter.

Energie	$E_g^M$	$E_e^M$	$E_f^M$
[eV]	0.0	1.0	2.0, 2.2
Kopplungen	$J$	$K$	$L$
[eV]	0.2	0.0, 0.01, 0.1	0.05
Raten	$k_M$	$k_{\text{intra}}$	
[fs <sup>-1</sup> ]	0.0, 0.015, 0.038	0.0, 0.015, 0.038	
elektrisches Feld	$\omega_l$ [eV]	fwhm <sub>t</sub> [fs]	$ \mathcal{A}_l \vec{\mu}_{eg/fe} $ [eV]
	0.8, 1.2	10	0.5
numerische Berechnung	$N_{\text{run}}$	$dt$ [fs]	
	1500	0.3	

### 4.3 Populationsdynamik für das elektronische Dimer

Bei der Berechnung der Populationsdynamiken wird bis auf den Vergleich des H- und J-Aggregats auf das elektrische Feld im impulsiven Limit zurückgegriffen. Weiterhin werden, sofern nicht anders angegeben, die Berechnungen für das H-Aggregat durchgeführt, sodass der relative Winkel der Übergangsdipolmomente der Monomere 1 und 2 den Wert  $\beta = 0^\circ$  annimmt. Zunächst wird hierbei der Energieerwartungswert analysiert.

#### 4.3.1 Der Energieerwartungswert für die Fälle $K = 0$ und $K \neq 0$

Die Energieerwartung des Systems berechnet sich für die Zwecke der vorliegenden Arbeit über folgenden Ausdruck:

$$E_{\text{ges}}(t) = \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} \frac{\langle \psi_r(t) | \hat{H}_E^{\text{Dimer}} + \hat{H}_D^{\text{Dimer}} | \psi_r(t) \rangle}{\langle \psi_r(t) | \psi_r(t) \rangle}. \quad (4.11)$$

Dabei werden der Grundzustand und der dreifach angeregte Zustand nicht berücksichtigt, sodass nur die Summe des Hamiltonoperators der einfach und doppelt angeregten Zustände  $\hat{H}_E^{\text{Dimer}}$  und  $\hat{H}_D^{\text{Dimer}}$  zur Berechnung genutzt wird. Die genaue Definition der entsprechenden Hamiltonoperatoren findet sich in Kapitel 2.1. Das System befindet sich zunächst im Grundzustand und erfährt dann zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  eine impulsive Wechselwirkung mit den Pulsen eins und zwei. Puls drei ist dabei innerhalb des Anregeschemas auf null gesetzt.

Hier werden die beiden Fälle  $K = 0$  und  $K = 0.1$  eV verglichen. Im ersten Fall tritt lediglich die direkte Relaxation der Zustände  $|fg\rangle$  und  $|gf\rangle$  in die Zustände  $|eg\rangle$  und  $|ge\rangle$  auf, im zweiten Fall kann zusätzlich EEA vorkommen. Die zugehörigen Kurven sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im  
 Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilierung

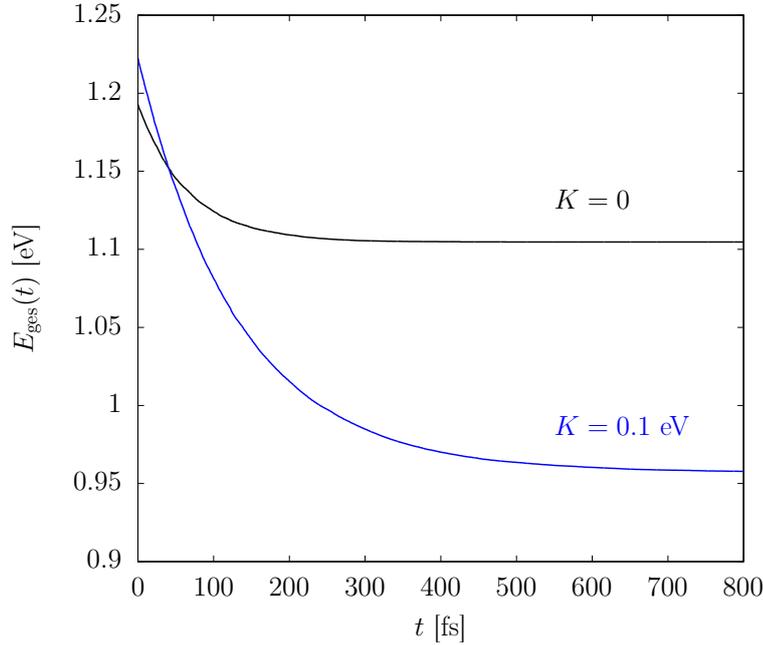


Abbildung 4.1: Der Energieerwartungswert für die beiden Fälle  $K = 0$  (schwarze Kurve) und  $K = 0.1 \text{ eV}$  (blaue Kurve). Die Berechnungen sind für das elektrische Feld im impulsiven Limit durchgeführt. Es handelt sich um das H-Aggregat ( $\beta = 0^\circ$ ), die Energie des doppelt angeregten Monomierzustands  $|f\rangle$  liegt bei  $E_f^M = 2.2 \text{ eV}$  und der verwendete Jumpsparameter liegt bei  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$ . Es findet keine Intra-band-Relaxation statt ( $k_{\text{intra}} = 0$ ).<sup>1</sup>

Der Unterschied zwischen dem Referenzsystem und dem Gesamtsystem, wie er zuvor bei der Vorstellung der Parameter erwähnt wird, führt dazu, dass die Startwerte der Energie für die beiden betrachteten Fälle leicht voneinander abweichen. Dabei liegt die Startenergie für  $K = 0.1 \text{ eV}$  circa  $0.025 \text{ eV}$  höher als die für den Fall ohne Annihilierung. Dies liegt vor allem daran, dass die Eigenfunktionen voneinander abweichen und somit die Amplituden, die nach Anregung erreicht werden. Dass der Anfangswert unterschiedlich ist, bleibt jedoch ohne Bedeutung und Einfluss auf die Betrachtung in Bezug auf die EEA. Hierfür muss die zeitliche Entwicklung der Energieerwartungswerte verglichen werden. Für den Fall reiner direkter Relaxation ( $K = 0$ ) kann man einen exponentiellen Zerfall der Energie erkennen, der direkt mit dem Zerfall der Zustände  $|fg\rangle$  und  $|gf\rangle$  zusammenhängt.

<sup>1</sup> Reproduced from Ref. [56], with the permission of AIP Publishing.

Die Energie konvergiert zu einem Wert im Bereich von 1.1 eV, da der lokale doppelt angeregte Zustand  $|ee\rangle$  keine Möglichkeit besitzt zu relaxieren und der Energieerwartungswert sodann hauptsächlich von der Energie in diesem Zustand abhängt. Betrachtet man im Vergleich dazu den Fall, bei dem sowohl direkte Relaxation als auch EEA auftreten ( $K = 0.1$  eV), lässt sich der Einfluss, den der Annihilierungsprozess auf das Signal hat, abschätzen. Hier ist der Zerfall nicht mehr mono-exponentiell, da der Zustand  $|ee\rangle$  nun überdies indirekt einen Relaxationskanal über die EEA besitzt. Somit konvergiert die Energie in diesem Fall zu einem niedrigeren Wert im Bereich von 1 eV, was dem Mittelwert der Energien der Zustände  $|E_1\rangle$  und  $|E_2\rangle$  entspricht. Diesen Zuständen ist es innerhalb des verwendeten Modells nicht erlaubt, zu relaxieren.

### 4.3.2 Auswertung der Populationen im Hinblick auf den Einfluss der Intraband-Relaxation

Damit das System in den Startzustand  $|ee\rangle$  der Exziton-Exziton-Annihilation gelangen kann, muss eine Superposition von Eigenzuständen – ein Wellenpaket [89] – vorliegen. Exzitonen können in ihrer quantenmechanischen Beschreibung als Wellenpakete aufgefasst werden [9, 92]. Michael Kasha schreibt beispielsweise dazu: „An exciton can be described by a wave packet traveling through an assembly of atoms (or molecules) and arising from a superposition of exciton states [...]“ [9]. Bei der Intraband-Relaxation zerfallen die Eigenzustände eines Bands (im Falle dieser Arbeit immer zum nächsten Nachbarn), bis im Grenzfall nur noch der unterste Eigenzustand des Bands besetzt ist. Dies ist bei den doppelt angeregten Zuständen zum Beispiel der Zustand  $|D_1\rangle$ . Geht man davon aus, dass nur noch ein Eigenzustand besetzt ist, liegt kein Wellenpaket mehr vor. Infolgedessen kann keine Annihilation mehr stattfinden, da diese eines Austauschs der Population zwischen den lokalen Zuständen  $|ee\rangle$  und  $|fg\rangle$  bzw.  $|gf\rangle$  bedarf, der nur mit einem Wellenpaket erreicht werden kann. Im Grenzfall erfolgreicher Intraband-Relaxation kann der verbliebene Zustand weiterhin durch Interband-Relaxation depopuliert werden. Dies gilt nicht im Falle des Zustands  $|E_1\rangle$ , da die einfach angeregten Zustände innerhalb des benutzten Modells nicht in den Grundzustand zerfallen können.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Intraband-Relaxation geht es demnach darum, herauszufinden, wie die Blockierung der EEA in den Populationen ersichtlich wird und wie schnell die Blockierung unter verschiedenen Voraussetzungen abläuft.

Im Folgenden werden die Populationen der Eigenzustände  $|D_1\rangle$ ,  $|D_2\rangle$  und  $|D_3\rangle$  sowie die lokalen Populationen  $P_{ee}(t)$  und  $P_f^D(t)$  für drei verschiedene Kombinationen des

Jumpparameters und der Intraband-Relaxationsrate vorgestellt. Das stochastische Mittel berechnet sich am Beispiel der Population der Eigenzustände folgendermaßen:

$$P_{D_n}(t) = \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} |d_{n,r}(t)|^2. \quad (4.12)$$

Die Anzahl der Trajektorien beträgt dabei  $N_{\text{run}} = 1500$ . Analog zur Berechnung des Energieerwartungswerts wird die Anregung der dreifach angeregten Eigenzustände  $|F\rangle$  nicht behandelt.

In Abbildung 4.2 sind die Populationen für den Jumpparameter  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und die Intraband-Relaxationsrate  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  abgebildet. Im oberen Teil sieht man dabei die Populationen der drei doppelt angeregten Eigenzustände  $|D_1\rangle$  (schwarze Kurve),  $|D_2\rangle$  (rote Kurve) und  $|D_3\rangle$  (blaue Kurve), im unteren Teil werden jeweils die lokalen Populationen des Zustands  $|ee\rangle$  (blaue Kurve) bzw. der Summe der Zustände  $|fg\rangle$  und  $|gf\rangle$  (schwarze Kurve) gezeigt.

Zunächst werden die Eigenzustände analysiert (obere Hälfte von Abb. 4.2): Aufgrund der gewählten Dipolgeometrie (hier:  $\beta = 0^\circ$ , H-Aggregat) werden anfänglich nur die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  angeregt, die Population des Zustands  $|D_2\rangle$  ist null. Der Zustand  $|D_2\rangle$  wird folglich lediglich dadurch besetzt, dass er als möglicher Endzustand einer Relaxation fungiert. Weiterhin ist auffällig, dass der Zustand  $|D_3\rangle$  anfangs deutlich mehr angeregt wird als  $|D_1\rangle$ , was konsistent mit der Konfiguration des H-Aggregats ist. Im zeitlichen Verlauf verhalten sich die Populationen wie folgt:  $P_{D_3}(t)$  nimmt kontinuierlich ab, da es hier zwei Relaxationsmechanismen gibt, nämlich sowohl Inter- als auch Intraband-Relaxation. Zum Zeitpunkt  $t = 150 \text{ fs}$  befindet sich keine nennenswerte Population mehr in Zustand  $|D_3\rangle$ .  $P_{D_2}(t)$  nimmt anfangs stark zu, da der Zustand mittels Intraband-Relaxation aus Zustand  $|D_3\rangle$  besetzt wird. Circa ab dem Zeitpunkt  $t = 20 \text{ fs}$  dominieren allerdings die Zerfallsprozesse und die Population sinkt. Wie auch bei  $P_{D_3}(t)$  kann ab dem Zeitpunkt  $t = 150 \text{ fs}$  keine Population mehr festgestellt werden. Die Population des Zustands  $|D_1\rangle$  steigt zu Beginn erst moderat, aber stetig, an, bis sich der Prozess ab einem Zeitpunkt von circa  $t = 70 \text{ fs}$  umkehrt. Im Vergleich zu  $|D_2\rangle$  ist der Anstieg – absolut gesehen – größer und der folgende Zerfall langsamer, da der Zustand  $|D_1\rangle$  nur einen Relaxationskanal, nämlich die Interband-Relaxation, besitzt. Ab circa  $t = 150 \text{ fs}$  ist demnach lediglich der Zustand  $|D_1\rangle$  besetzt und es liegt kein Wellenpaket mehr vor. Ab diesem Zeitpunkt findet also keine EEA mehr statt.

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

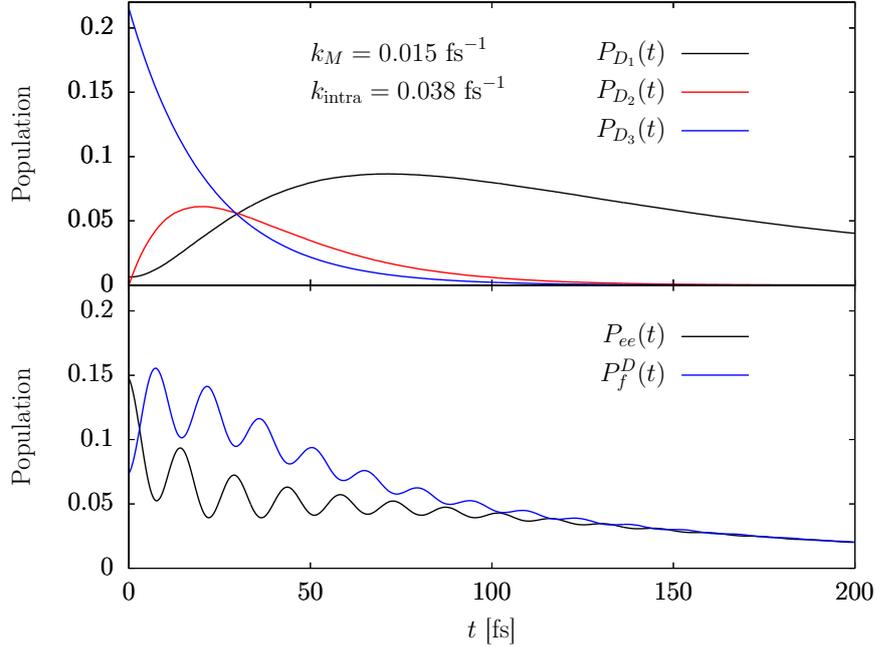


Abbildung 4.2: Populationsdynamik der doppelt angeregten Zustände. Oben: Populationen der Eigenzustände  $|D_1\rangle$  (schwarze Kurve),  $|D_2\rangle$  (rote Kurve) und  $|D_3\rangle$  (blaue Kurve). Unten: Population des lokalen Zustands  $|ee\rangle$  ( $P_{ee}(t)$ , schwarze Kurve) und der Summe der Zustände  $|fg\rangle$  und  $|gf\rangle$  ( $P_f^D(t)$ , blaue Kurve). Die Berechnungen sind für das elektrische Feld im impulsiven Limit durchgeführt. Die Dipolgeometrie ist die eines H-Aggregats ( $\beta = 0^\circ$ ) und die Relaxationsraten sind  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$ .

Betrachtet man nun die lokalen Zustände (untere Hälfte von Abb. 4.2), so sieht man die Oszillationen, die den Austausch zwischen den Zuständen  $|ee\rangle$  und  $|fg\rangle$  bzw.  $|gf\rangle$  zeigen. Diese Oszillationen haben die Periode

$$T_D = \frac{2\pi\hbar}{(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)} = 14.6 \text{ fs}, \quad (4.13)$$

die mit der analytisch berechneten Energiedifferenz zwischen den Zuständen  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  für  $K = 0.1 \text{ eV}$  korreliert. Diese beträgt  $(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D) = 0.28 \text{ eV}$ . Der zunächst rege Austausch nimmt mit zunehmender Zeit und somit zunehmender Intraband-Relaxation immer weiter ab, bis ab  $t = 150 \text{ fs}$  keine Oszillationen mehr zu erkennen sind. Weiterhin

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im  
 Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

erfahren die beiden Populationen insgesamt einen Zerfall, der mit dem Jumpparameter  $k_M$  zusammenhängt und demzufolge der Interband-Relaxation geschuldet ist. Sowohl die Populationen der Eigenzustände als auch die der lokalen Zustände zeigen folglich den Effekt, dass nur bei Vorhandensein eines Wellenpakets ein Austausch zwischen den lokalen Zuständen und somit EEA stattfinden kann. Ab dem Zeitpunkt  $t = 150$  fs kann man die Situation dementsprechend mit dem Fall  $K = 0$  vergleichen, bei dem nur noch direkte Relaxation der Zustände  $|fg\rangle$  und  $|gf\rangle$  stattfindet, aber kein Kopplungsschritt involviert ist und demnach keine Exziton-Exziton-Annihilation vorliegt.

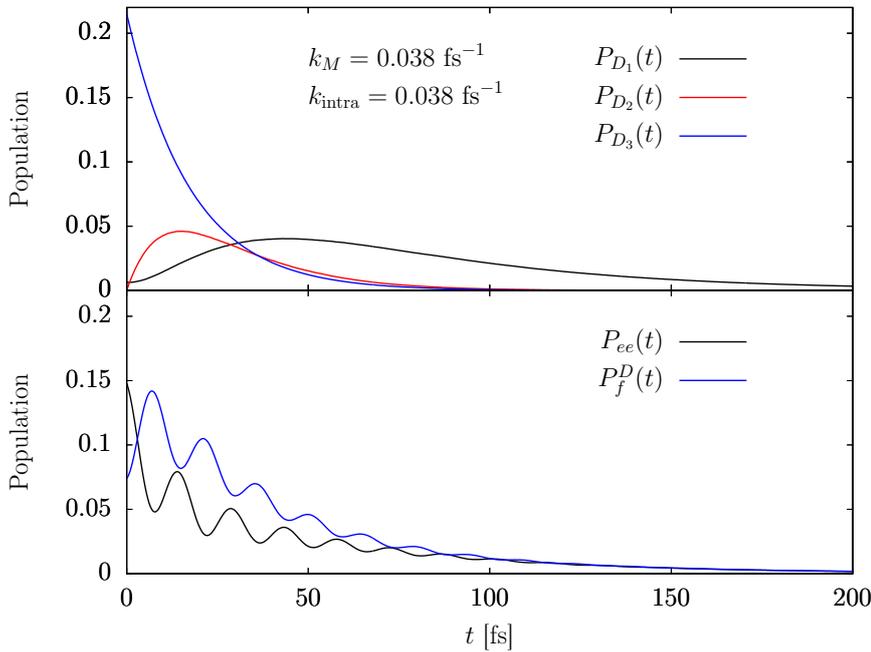


Abbildung 4.3: Populationsdynamik der doppelt angeregten Zustände. Die Berechnungen wurden analog zu Abbildung 4.2, allerdings für einen höheren Jumpparameter durchgeführt. Die Relaxationsraten sind  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$ .

In Abbildung 4.3 sind die Populationen für den Jumpparameter  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und die Intraband-Relaxationsrate  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  gezeigt, das heißt, dass im Vergleich zu Abbildung 4.2 der Jumpparameter erhöht wurde und somit die Interband-Relaxation zunimmt. Dies zeigt sich anhand der Kurven daran, dass die Populationen insgesamt einen schnelleren Zerfall aufweisen. Vor allem die Population des Zustands  $|D_1\rangle$  nimmt anfangs nicht so stark zu, da die Zerfallskanäle entgegengesetzt wirken und schließlich schneller

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilierung

dominieren als im Fall von Abbildung 4.2. Der Zeitpunkt, zu dem kein Wellenpaket mehr vorliegt, kann dennoch auch hier im Bereich von  $t = 150$  fs gefunden werden.

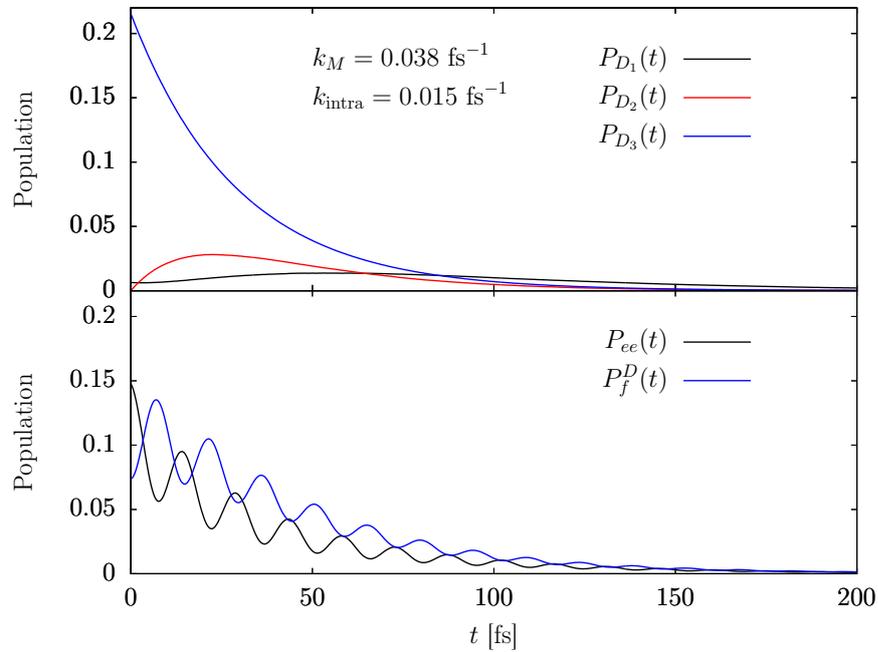


Abbildung 4.4: Populationsdynamik der doppelt angeregten Zustände. Die Berechnungen wurden analog zu Abbildung 4.3 durchgeführt, jedoch für eine reduzierte Intra-band-Relaxationsrate. Die Relaxationsraten sind  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.015 \text{ fs}^{-1}$ .

Betrachtet man schließlich Abbildung 4.4, bei der die Populationen für den Jumpparameter  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und die Intra-band-Relaxationsrate  $k_{\text{intra}} = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  abgebildet sind, sieht man folglich den Verlauf für eine geringere Intra-band-Relaxationsrate. Die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_2\rangle$  werden insgesamt weniger besetzt, da weniger Intra-band-Relaxation auftritt. Man kann feststellen, dass die Zustände schneller entvölkert sind, als der Effekt eintreten kann, dass lediglich ein Eigenzustand besetzt ist und somit kein Wellenpaket mehr vorliegt. Dies lässt sich auch daran erkennen, dass die Oszillationen selbst für spätere Zeiten noch vorhanden sind und insgesamt nicht so stark abnehmen wie in den Abbildungen 4.2 und 4.3.

### 4.3.3 Vergleich der Populationen für das H- und J-Aggregat

Der Unterschied der Populationsdynamik für das H- und J-Aggregat soll für ähnliche Anfangsbedingungen analysiert werden. Dafür wird nicht das elektrische Feld im impulsiven Limit verwendet. Im Gegensatz dazu wird eine Gaußfunktion als Einhüllende und eine zeitliche Halbwertsbreite von 10 fs verwendet. Die Zentralfrequenz liegt bei  $\omega_l = 0.8$  eV für das H-Aggregat und bei  $\omega_l = 1.2$  eV für das J-Aggregat. Durch die damit unterschiedlichen Photonenenergien für H- bzw. J-Aggregat wird sichergestellt, dass die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  anfangs ungefähr gleich angeregt werden. Bei der Betrachtung der analytischen Berechnungen in Kapitel 3.5 wurde bereits festgestellt, dass beim H-Aggregat zu Beginn nur die höher gelegenen Zustände im Band der einfach ( $|E\rangle$ ) und dreifach angeregten Zustände ( $|F\rangle$ ) besetzt werden. Beim J-Aggregat werden im Gegenzug nur die niedriger gelegenen Zustände dieser Bänder angeregt.

In Abbildung 4.5 sind die Populationen analog zu Kapitel 4.3.2 im oberen Teil für die drei doppelt angeregten Eigenzustände  $|D_n\rangle$  und im unteren Teil für die lokalen Zustände  $|ee\rangle$  und  $|fg\rangle + |gf\rangle$  im Falle des H-Aggregats gezeigt. Die Relaxationsraten sind  $k_M = 0.015$  fs<sup>-1</sup> und  $k_{\text{intra}} = 0.038$  fs<sup>-1</sup>, was den Voraussetzungen von Abbildung 4.2 entspricht. Wie bereits erwähnt, sind die Parameter des elektrischen Felds so gewählt, dass die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  zu Beginn circa dieselbe Population besitzen. Dies resultiert in anderen Anfangswerten für die Koeffizienten  $d_1(t)$  und  $d_3(t)$  im Vergleich zu den Populationen, die für das impulsive Limit berechnet wurden. Dadurch dass die Amplitude der Oszillationen der lokalen Populationen von den Koeffizienten abhängt (siehe Kapitel 4.1), sind die Amplituden in Abbildung 4.5 deutlich größer als in Abbildung 4.2. Es findet also zunächst ein größerer Austausch zwischen den lokalen doppelt angeregten Zuständen statt. Der Verlauf der Populationen der Eigenzustände ähnelt dem Verlauf in Abbildung 4.2, mit dem einzigen Unterschied, dass die Population  $P_{D_1}(t)$  bei einem höheren Startwert beginnt. Man kann wiederum feststellen, dass ab dem Zeitpunkt  $t = 150$  fs kaum noch Annihilierungsprozesse ablaufen.

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilierung

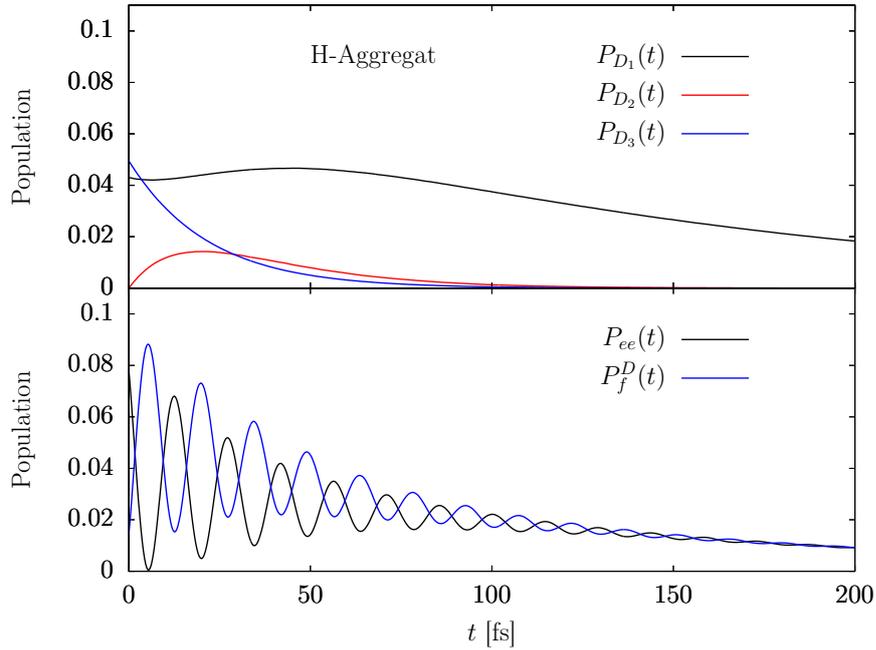


Abbildung 4.5: Populationsdynamik der doppelt angeregten Zustände für das H-Aggregat. Oben: Populationen der Eigenzustände  $|D_1\rangle$  (schwarze Kurve),  $|D_2\rangle$  (rote Kurve) und  $|D_3\rangle$  (blaue Kurve). Unten: Population des lokalen Zustands  $|ee\rangle$  ( $P_{ee}(t)$ , schwarze Kurve) und der Summe der Zustände  $|fg\rangle$  und  $|gf\rangle$  ( $P_f^D(t)$ , blaue Kurve). Das elektrische Feld ist so gewählt, dass die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$  anfangs dieselbe Population besitzen und keine Anregung der  $|F\rangle$ -Zustände stattfindet. Dafür wird eine Zentralfrequenz von  $\omega_l = 0.8$  eV verwendet. Die Relaxationsraten sind  $k_M = 0.015$  fs $^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.038$  fs $^{-1}$ .

Zieht man nun den Vergleich zum J-Aggregat (siehe Abbildung 4.6), erkennt man, dass die Populationsdynamik beinahe identisch zum H-Aggregat ist. Dies bedeutet wiederum, dass innerhalb des hier verwendeten elektronischen Dimer-Modells die Dynamik der Exziton-Exziton-Annihilierung für das H- und J-Aggregat gleich ist. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen, die in Ref. [93] gefunden wurden. Die erwähnte Arbeit legt jedoch nahe, dass sich die Dynamik für H- und J-Aggregat unterscheidet, sobald das Modell die Größe eines Dimers überschreitet. Dies wird in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im  
 Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

---

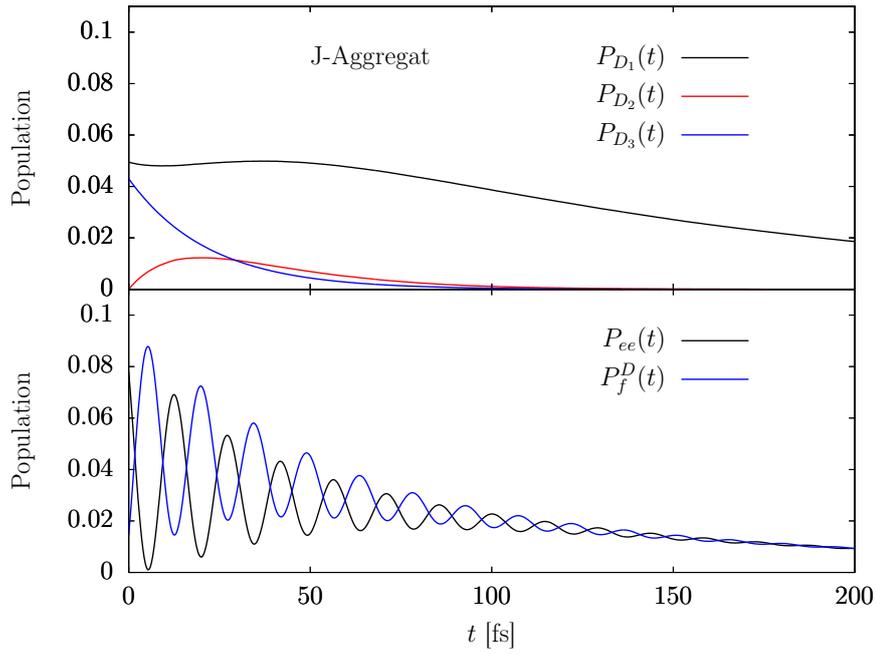


Abbildung 4.6: Populationsdynamik für das J-Aggregat. Die Berechnungen sind analog zu Abbildung 4.5 mit einer Zentralfrequenz von  $\omega_l = 1.2$  eV durchgeführt worden. Die Relaxationsraten sind  $k_M = 0.015$  fs $^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.038$  fs $^{-1}$ .

#### 4.4 Analyse des Annullierungsprozesses anhand von zweidimensionalen optischen Spektren

Im Folgenden werden die zweidimensionalen optischen Spektren des Dimers für verschiedene Relaxationsraten und für den Vergleich von H- und J-Aggregat untersucht. Die Peaks erscheinen im Bereich von  $(E_{t'}, E_{\tau}) = (\hbar\omega_l, 2\hbar\omega_l)$ , wobei  $\omega_l$  die Zentralfrequenz des elektrischen Felds ist. Die Populationszeit ist für die in diesem Kapitel gezeigten Spektren  $T = 0$  und die Berechnung der Spektren wurde in einem Zeitintervall von 0 bis 329 fs – sowohl für die Verzögerungszeit  $\tau$ , als auch die Detektionszeit  $t'$  – durchgeführt. Das elektrische Feld wird hier im impulsiven Limit angewandt. Außer für den Vergleich von H- und J-Aggregat sind alle Spektren für die Dipolgeometrie entsprechend dem H-Aggregat ( $\beta = 0^\circ$ ) berechnet. Die Kopplungskonstante  $K$  der doppelt angeregten Zustände beträgt stets  $K = 0.1$  eV. Da es sich bei der numerisch berechneten Polarisation fünfter Ordnung um eine nicht-periodische Funktion handelt, besteht die Möglichkeit, dass durch die Fouriertransformation in den energiegelösten Spektren Rauschen entsteht. Um dies zu verhindern, wird die Polarisation mit einer Fensterfunktion multipliziert, die im Rahmen dieser Arbeit die Form der rechten Hälfte einer Gaußfunktion hat. Dieses Verfahren induziert zugleich eine künstliche Peakverbreiterung, die allerdings für jeden Peak gleich groß ist und somit keinen negativen Einfluss auf die Interpretation der Daten hat. In sämtlichen hier gezeigten 2D-Spektren wird der Realteil der komplexwertigen Spektralfunktion abgebildet (vgl. Kapitel 3.3).

Abbildung 4.7 zeigt das 2D-Spektrum des Dimers ohne Berücksichtigung der Dissipation, also für  $k_M = k_{\text{intra}} = 0$ . Die Energie des zweiten angeregten Monomer-Zustands liegt hierfür bei  $E_f^M = 2.2$  eV und der höchste Peak ist auf eins normiert. Die schwarzen Linien zeigen an, wo Peakpositionen anhand der aus der analytischen Berechnung der Polarisation gewonnenen Erkenntnisse über verschiedene Energiedifferenzen erwartet werden (vgl. Gleichung (3.49)). Diese Peakpositionen sind entlang der  $E_{\tau}$ -Achse  $E_{\tau} = (D_1 - G)$  und  $E_{\tau} = (D_3 - G)$ , da der Zustand  $|D_2\rangle$  infolge der gewählten Dipolgeometrie nicht besetzt und somit dunkel ist. Entlang der  $E_{t'}$ -Achse werden mehrere unterschiedliche Peakpositionen erwartet, die die Zustände  $|G\rangle$ ,  $|E_2\rangle$ ,  $|D_1\rangle$ ,  $|D_3\rangle$  und  $|F_2\rangle$  involvieren. Dem 2D-Spektrum ist zu entnehmen, dass die erwarteten Peakpositionen recht exakt mit den im Spektrum auftretenden Peaks übereinstimmen. Die Intensitätsverteilung der Peaks sieht so aus, dass die intensivsten Peaks die Energien der höher gelegenen Zustände der elektronischen Bänder enthalten, d.h.  $|E_2\rangle$ ,  $|D_3\rangle$  und  $|F_2\rangle$ .

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

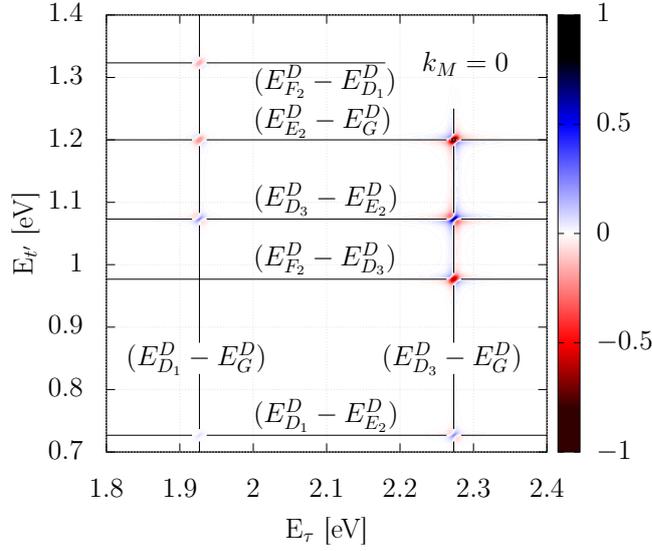


Abbildung 4.7: Zweidimensionales optisches Spektrum ohne Dissipation. Das Spektrum ist für seinen intensivsten Peak auf eins normiert. Die schwarzen Linien geben die erwarteten Peakpositionen an. Die verwendeten Parameter sind:  $K = 0.1$  eV,  $\beta = 0^\circ$ ,  $k_M = k_{\text{intra}} = 0$ .

In Abbildung 4.8 wird der Vergleich des gerade analysierten 2D-Spektrums ohne Dissipation mit dem für den Jumpsparameter  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  dargestellt. Es findet dabei keine Intraband-Relaxation statt. Für beide Spektren wurde die gleiche Normierungskonstante verwendet, d.h. beide Spektren sind für den intensivsten Peak des Spektrums ohne Dissipation auf eins normiert. Die System-Bad-Wechselwirkung bewirkt einige Unterschiede im 2D-Spektrum: Insgesamt verliert das Spektrum im direkten Vergleich mit jenem ohne Dissipation an Intensität. Das liegt daran, dass mit der Relaxation die Population in den angeregten Zuständen  $|D_n\rangle$  und  $|F_n\rangle$  abnimmt und alle Peaks auf mindestens einer Energieachse Zustände des  $|D\rangle$ - bzw.  $|F\rangle$ -Bands in die Energiedifferenzen involviert. Am stärksten vom Intensitätsverlust betroffen sind dabei die Zustände, deren Energieunterschied sowohl in  $E_\tau$ , als auch in  $E_{t'}$  einen oder mehrere der doppelt bzw. dreifach angeregten Zustände enthält. Hierbei kann beispielsweise der Peak  $(E_{t'}, E_\tau) = (E_{F_2}^D - E_{D_3}^D, E_{D_3}^D - E_G^D)$  genannt werden, da die Intensität des Peaks deutlich sichtbar abnimmt. Zusätzlich sieht man eine homogene Peakverbreiterung, die auf die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände zurückzuführen ist.

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilierung

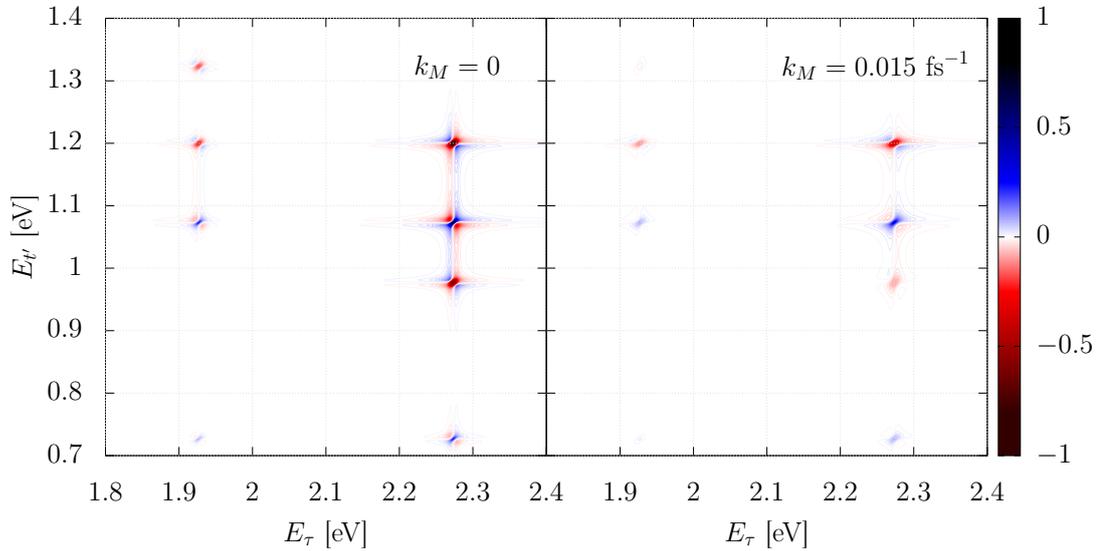


Abbildung 4.8: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren für die Jumperparameter  $k_M = 0$  (links) und  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  (rechts). Die Normierung ist dabei auf den höchsten Peak des linken Spektrums gesetzt. Weiterhin gilt:  $K = 0.1 \text{ eV}$  und  $\beta = 0^\circ$ .

Als nächstes werden die 2D-Spektren für das H- und J-Aggregat miteinander verglichen (siehe Abbildung 4.9). Hierfür wurde die Energiedifferenz  $\Delta E_D = 0$  gesetzt. Daraus resultieren eine höhere Symmetrie und leicht andere Werte für die Energiedifferenzen, vor allem entlang  $E_t$ . Die höhere Symmetrie bewirkt eine Reduktion der sichtbaren Peaks auf jeweils stets die höheren bzw. niedrigeren Niveaus in allen drei elektronisch angeregten Bändern. Dies involviert für das H-Aggregat die Zustände  $|G\rangle$ ,  $|E_2\rangle$ ,  $|D_3\rangle$  und  $|F_2\rangle$  und für das J-Aggregat die Zustände  $|G\rangle$ ,  $|E_1\rangle$ ,  $|D_1\rangle$  und  $|F_1\rangle$ . Auch hier sind die erwarteten Peakpositionen (vgl. Gleichungen (3.49) und (3.55)) anhand schwarzer Linien eingezeichnet. Diese stimmen mit den tatsächlichen Peakpositionen überein.

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im  
 Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

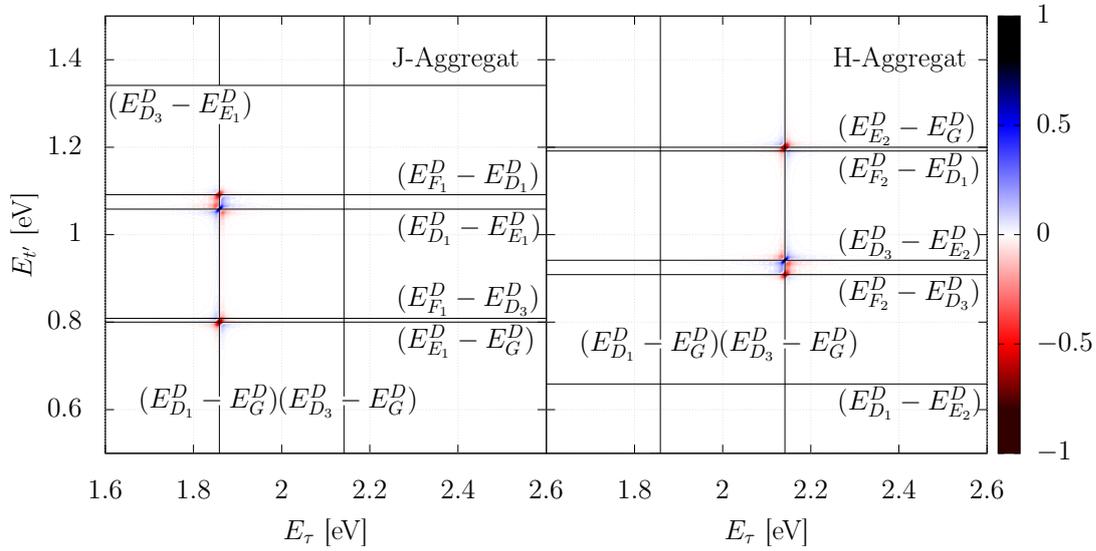


Abbildung 4.9: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren für das J-Aggregat (links,  $\beta = 180^\circ$ ) und das H-Aggregat (rechts,  $\beta = 0^\circ$ ). Es findet keine Relaxation statt ( $k_M = k_{\text{intra}} = 0$ ). Die Spektren sind jeweils für ihren intensivsten Peak auf eins normiert. Die Kopplungskonstante beträgt  $K = 0.1$  eV. Die schwarzen Linien indizieren die erwarteten Peakpositionen.

Vergleicht man für das H-Aggregat die 2D-Spektren ohne und mit Dissipation für den Jumperparameter  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$ , so sieht man analog zu Abbildung 4.8 folgende Unterschiede: den Intensitätsverlust des Gesamtspektrums mit unterschiedlicher Verteilung auf einzelne Peaks und eine homogene Peakverbreiterung. Auch hier ist dies am deutlichsten am Peak  $(E_{t'}, E_{\tau}) = (E_{F_2}^D - E_{D_3}^D, E_{D_3}^D - E_G^D)$  auszumachen. Die zugehörigen 2D-Spektren sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

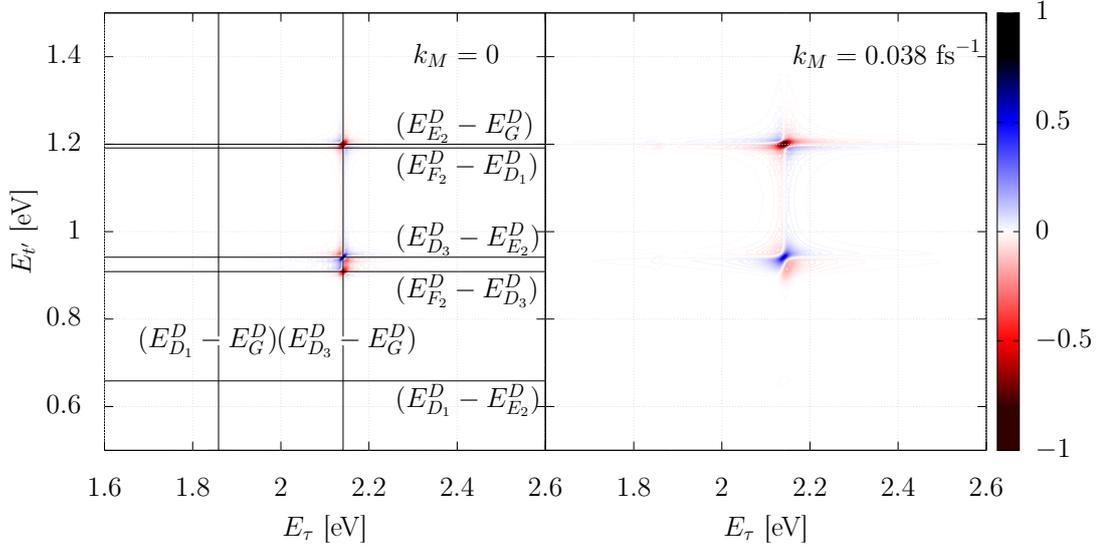


Abbildung 4.10: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren des H-Aggregats ( $\beta = 0^\circ$ ) für die Jumperparameter  $k_M = 0$  (links) und  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  (rechts). Es findet keine Intra-band-Relaxation statt ( $k_{\text{intra}} = 0$ ). Die Spektren sind jeweils für ihren höchsten Peak auf eins normiert. Die Kopplungskonstante beträgt  $K = 0.1 \text{ eV}$ .

#### 4.4.1 Einfluss der Intra-band-Relaxation

In diesem Abschnitt wird der Einfluss, den die Intra-band-Relaxation auf die 2D-Spektren hat, analysiert. Dazu sind in Abbildung 4.11 zwei Spektren gezeigt: Einerseits das Spektrum für das H-Aggregat mit einem Jumperparameter von  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$ , wie es bereits in Abbildung 4.10 zu sehen ist, und andererseits dasselbe Spektrum, das zusätzlich eine Intra-band-Relaxationsrate von  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  besitzt. Die beiden Spektren sind jeweils auf ihren intensivsten Peak normiert.

Die Intra-band-Relaxation bedingt eine noch kürzere Lebensdauer der Zustände  $|D_3\rangle$  und  $|F_2\rangle$ , als allein durch Interband-Relaxation verursacht wird, und führt folglich zu einer deutlichen Verbreiterung der Peaks im 2D-Spektrum. Der Peak  $(E_{t'}, E_\tau) = (E_{F_2}^D - E_{D_3}^D, E_{D_3}^D - E_G^D)$ , der sowohl entlang  $E_\tau$ , als auch entlang  $E_{t'}$  Energiedifferenzen mit den Zuständen  $|D_3\rangle$  und  $|F_2\rangle$  involviert, verliert im Zuge der Intra-band-Relaxation weiter an Intensität. Entlang  $E_\tau = (E_{D_1}^D - E_G^D)$  werden hingegen Peaks sichtbar, da der Zustand  $|D_1\rangle$  infolge der Intra-band-Relaxation an Population gewinnt.

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im  
Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

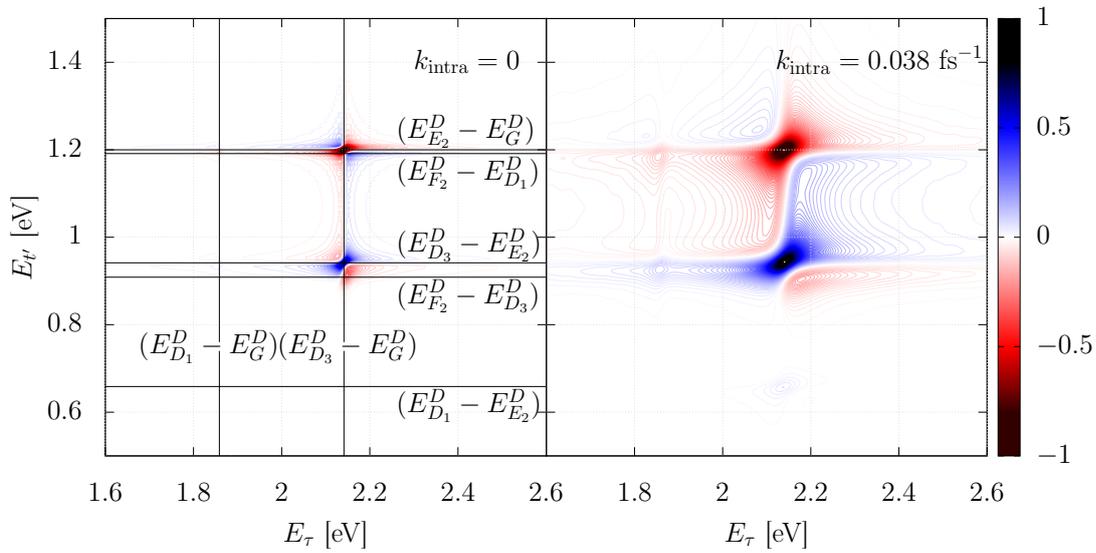


Abbildung 4.11: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren für die Intra-band-Relaxationsraten  $k_{\text{intra}} = 0$  (links) und  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  (rechts). Der Jumperparameter liegt bei  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$ . Die Spektren sind jeweils für ihren höchsten Peak auf eins normiert. Weiterhin gilt:  $K = 0.1 \text{ eV}$  und  $\beta = 0^\circ$ .

## 4.5 Auswertung des Signals fünfter Ordnung in Abhängigkeit der Populationszeit $T$

Bei der Betrachtung der 2D-Spektren wurde der qualitative Einfluss der Exziton-Exziton-Annihilierung auf die Peaks ersichtlich. Die genaue Zerfallsdynamik hingegen ist nicht direkt über die graphische Analyse der Spektren zugänglich. Hierfür muss das Signal in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$  untersucht werden [53]. Die analytischen Berechnungen der Polarisation fünfter Ordnung geben bereits einen Hinweis darauf: Hier treten Phasenfaktoren der Form  $e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)T}$  auf, die auf Kohärenzen des Signals in Abhängigkeit der Populationszeit hindeuten. Oszillationen dieser Art wurden bereits bei Photonen-Echo-Experimenten im Signal dritter Ordnung detektiert [94–99].

Um die Zerfallsdynamik aufzeigen zu können, werden die 2D-Spektren in einem Zeitintervall von 0 bis 115 fs – sowohl für die Verzögerungszeit  $\tau$  als auch die Detektionszeit  $t'$  – berechnet. Das Zeitintervall für die Populationszeit liegt bei  $T \in [0, 350]$  fs. Die Integration in den Grenzen [1.8, 2.4] eV für  $E_\tau$  und [0.6, 1.4] eV für  $E_{t'}$  für jeden Populationszeitpunkt  $T$  liefert eine Kurve, anhand derer der Anihilierungsprozess verfolgt werden kann. Es wird demnach über den gesamten Bereich des erkennbaren Spektrums integriert. Das entsprechende integrierte Signal lautet

$$\bar{\sigma}(T) = \int_{1.8}^{2.4} dE_\tau \int_{0.6}^{1.4} dE_{t'} |S(E_{t'}, T, E_\tau)|, \quad (4.14)$$

wobei der Betrag der Spektralfunktion  $S(E_{t'}, T, E_\tau)$  (vgl. Gleichung (3.39)) eingeht.

In Abbildung 4.12 ist das integrierte Signal für die beiden Fälle  $K = 0$  (oberer Teil) und  $K = 0.1$  eV (unterer Teil) gezeigt. Der Jumpparameter beträgt dabei  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$ . Zunächst wird das Signal ohne Berücksichtigung der Intraband-Relaxation untersucht. Das zugehörige Spektrum für  $T = 0$  ist in Abbildung 4.8 rechts dargestellt.

Für den Fall  $K = 0$  sieht man, dass das integrierte Signal um ein gewisses Hintergrundsignal herum oszilliert. Der Hintergrund wurde vom Signal subtrahiert, sodass die Oszillationen dann um den Wert null auftreten. Die Oszillationsperiode ist dabei:

$$T_D = \frac{2\pi\hbar}{(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)} = 20.4 \text{ fs}. \quad (4.15)$$

Diese Oszillationsperiode korreliert mit dem Energieunterschied zwischen  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$ , der bei 0.2 eV liegt. Die Amplitude der Oszillationen nimmt für größere Populationszei-

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im  
Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

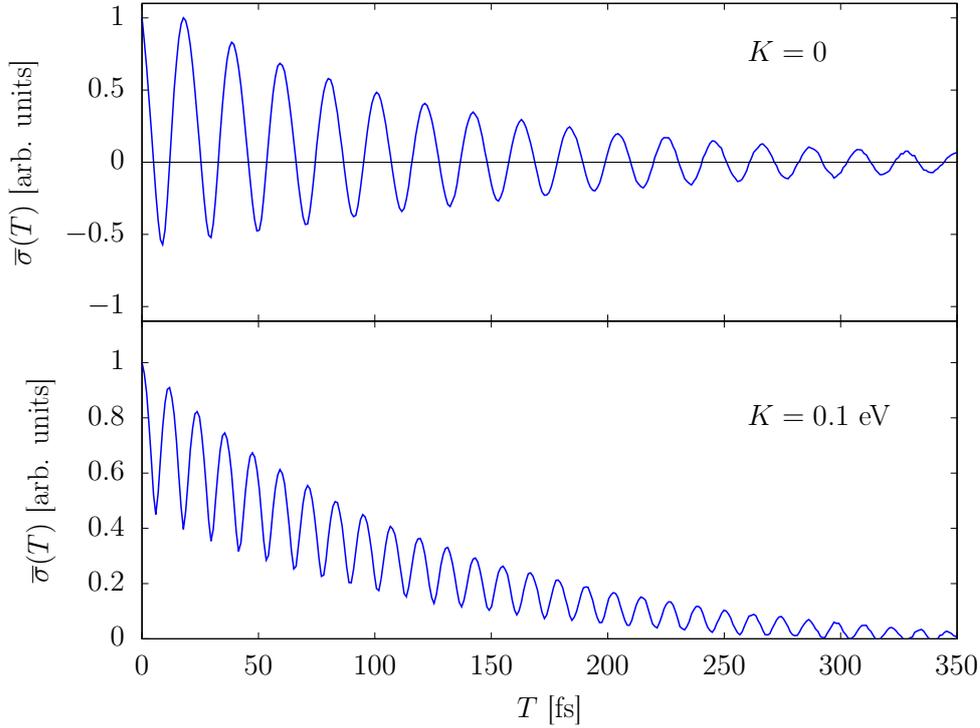


Abbildung 4.12: Vergleich der integrierten Signale  $\bar{\sigma}(T)$  für den Fall  $K = 0$  (oben) und  $K = 0.1 \text{ eV}$  (unten). Der Anfangswert ist in beiden Fällen auf eins normiert. Die Relaxationsraten sind  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0$ .<sup>2</sup>

ten immer weiter ab. Somit kann festgestellt werden, dass im Fall ohne Exziton-Exziton-Annihilation für lange Populationszeiten lediglich die Oszillationen des Signals gedämpft werden. Das Signal ist hier für den Startwert auf eins normiert.

Betrachtet man im Gegenzug das integrierte Signal für  $K = 0.1 \text{ eV}$ , so stellt man fest, dass hierbei einerseits ebenfalls die Amplitude der Oszillationen abnimmt, andererseits das Signal zusätzlich einen Zerfall erfährt. Die Oszillationsperiode ist in diesem Fall:

$$T_D = \frac{2\pi\hbar}{(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D)} = 11.9 \text{ fs.} \quad (4.16)$$

Die zum Fall  $K = 0$  unterschiedliche Oszillationsperiode resultiert daraus, dass die Kopplungskonstante in die Berechnung der Energien der doppelt angeregten Zustände eingeht.

<sup>2</sup> Reproduced from Ref. [56], with the permission of AIP Publishing.

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilierung

Für  $K = 0.1$  eV erhält man eine Energiedifferenz  $(E_{D_3}^D - E_{D_1}^D) = 0.35$  eV, daher ist die Oszillationsperiode hier kleiner.

Vergleicht man die beiden Kurven miteinander, wird der Einfluss, den der Annihilierungsprozess hat, deutlich. Ein solches Signal fünfter Ordnung kann demnach genutzt werden, um die Anwesenheit von EEA zu bestimmen.

### 4.5.1 Einfluss der Intradband-Relaxation

Auch im Fall der Dynamik entlang der Populationszeit kann der Einfluss der Intradband-Relaxation untersucht werden. Hierfür betrachtet man zuerst ein 2D-Spektrum für eine Populationszeit  $T \neq 0$ . In Abbildung 4.13 sind zwei Spektren für die Relaxationsraten  $k_M = 0.038$  fs<sup>-1</sup> und  $k_{\text{intra}} = 0.038$  fs<sup>-1</sup> abgebildet. Links ist dabei das Spektrum für  $T = 0$ , rechts wiederum das Spektrum für  $T = 39.5$  fs gezeigt. Die Kopplungskonstante beträgt in beiden Fällen  $K = 0.1$  eV und die Spektren sind jeweils für ihren intensivsten Peak auf eins normiert.

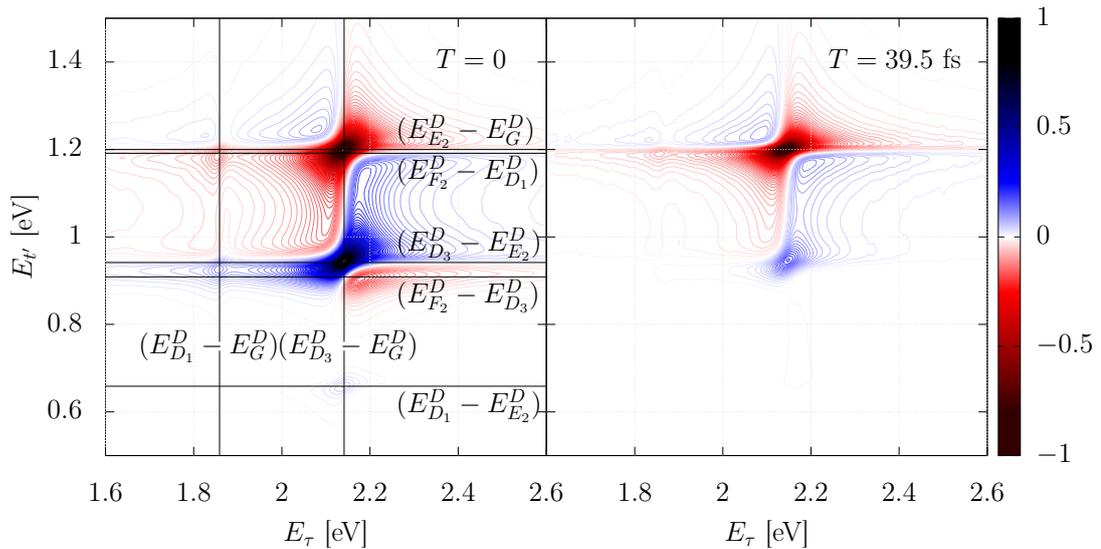


Abbildung 4.13: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren für die Populationszeiten  $T = 0$  (links) und  $T = 39.5$  fs (rechts). Die Spektren sind jeweils für ihren intensivsten Peak auf eins normiert. Die Relaxationsraten sind  $k_M = 0.038$  fs<sup>-1</sup> und  $k_{\text{intra}} = 0.038$  fs<sup>-1</sup>. Weiterhin gilt:  $K = 0.1$  eV und  $\beta = 0^\circ$ .

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

Man sieht, dass die Peaks, deren Energiedifferenzen sowohl entlang  $E_\tau$ , als auch entlang  $E_{t'}$  die doppelt angeregten Eigenzustände  $|D_n\rangle$  involvieren, den größten Intensitätsverlust erfahren. Dies wird insbesondere am positiven blauen Peak  $(E_{t'}, E_\tau) = (E_{D_3}^D - E_{E_2}^D, E_{D_3}^D - E_G^D)$  deutlich, dessen Maximum um den Faktor 5.4 abnimmt. Somit kann angenommen werden, dass der Zerfall dieses Peaks die Zerfallsdynamik dominiert.

Die integrierten Signale  $\bar{\sigma}(T)$  werden analog zu Gleichung (4.14) berechnet. Das Integrationsfenster entspricht wiederum dem gesamten signifikanten Bereich des Spektrums. In Abbildung 4.14 sind drei verschiedene Kurven für das integrierte Signal gezeigt. Dabei unterscheiden sich die gewählten Relaxationsraten. Im oberen Teil der Abbildung sind die Relaxationsraten  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$ , im mittleren Teil  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und im unteren Teil  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.015 \text{ fs}^{-1}$ . Wie bereits bei der Betrachtung des 2D-Spektrums festgestellt wurde, wird angenommen, dass die Zerfallsdynamik hauptsächlich durch den Peak  $(E_{t'}, E_\tau) = (E_{D_3}^D - E_{E_2}^D, E_{D_3}^D - E_G^D)$  bestimmt wird. Als Maß für den Zerfall des Peaks und um einen Zusammenhang zum integrierten Signal herstellen zu können, wird die folgende Amplitude berechnet und ebenfalls in Abbildung 4.14 dargestellt:

$$a(t) = \sqrt{P_{D_3}(t)P_{E_2}(t)}. \quad (4.17)$$

Dabei gehen die Populationen der Zustände  $|E_2\rangle$  und  $|D_3\rangle$  ein, die zum betrachteten Peak beitragen und somit das Zerfallsverhalten bestimmen. Die Amplituden und die integrierten Signale sind jeweils für ihren Startwert auf eins normiert. In allen drei Fällen ist ein Zerfall des integrierten Signals bis zu einem Hintergrundwert (der wiederum subtrahiert wurde) zu sehen, wobei das Signal keine Oszillationen enthält. Die Oszillationen werden durch die Intraband-Relaxation zerstört. In den drei Fällen beschreibt die berechnete Amplitude den Verlauf des integrierten Signals sehr gut. Vergleicht man die Fälle miteinander, stellt man fest, dass beim Übergang vom oberen zum mittleren Teil der Abbildung eine Erhöhung der Interband-Relaxationsrate kaum Einfluss auf den Verlauf des integrierten Signals hat. Der Zerfall verläuft lediglich im Anfangsbereich marginal schneller. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Interband-Relaxation vom Zustand  $|D_3\rangle$  in den Zustand  $|E_2\rangle$  im Mittel kaum Einfluss auf den Zerfallsverlauf hat, da die Besetzung beider Zustände ins Signal eingeht. Eine Verringerung der Intraband-Relaxationsrate beim Übergang vom mittleren zum unteren Teil der Abbildung bewirkt dagegen eine deutlichere Veränderung. Hier verläuft der Zerfall im Fall von  $k_{\text{intra}} = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  merkbar langsamer und die Kurve ist insgesamt flacher. Dies ist damit zu erklären, dass die Zustände  $|E_2\rangle$  und  $|D_3\rangle$  beide über Intraband-Relaxation zerfallen können und eine Veränderung der entsprechen-

#### 4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

---

den Relaxationsrate somit Auswirkungen auf den Gesamtverlauf der Kurve hat. Weiterhin ist Intraband-Relaxation bei Zustand  $|E_2\rangle$  die einzige Möglichkeit zu relaxieren. Zieht man nun den Vergleich des Verlaufs der integrierten Signale mit dem Verlauf der Populationen, die in Kapitel 4.3.2 vorgestellt wurden, sieht man, dass die Ergebnisse recht genau übereinstimmen. Unter der Annahme, dass der Annihilierungsprozess nur stattfinden kann, solange ein Wellenpaket in den doppelt angeregten Zustände vorhanden ist, also mehr als ein Eigenzustand aus  $|D_n\rangle$  besetzt ist, konnte festgestellt werden, dass die EEA für den oberen und den mittleren Fall bis zum Zeitpunkt von circa  $t = 150$  fs abläuft, für den unteren Fall dafür etwas länger stattfinden kann. Dies deckt sich mit den hier gefundenen Zeiten, ab denen das Signal nicht weiter abfällt, sondern ein Plateau erreicht. Dieses Plateau liegt bei den betrachteten Kurven aufgrund der Subtraktion des Hintergrundsignals bei null. Wie zuvor bei der Differenzierung der Fälle  $K = 0$  und  $K = 0.1$  eV festgestellt wurde, ist dies der Zeitpunkt, ab dem der Annihilierungsprozess nicht mehr erfolgt. Somit zeigt sich auch hier, dass das integrierte Signal fünfter Ordnung in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$  als Mittel genutzt werden kann, um die Exziton-Exziton-Annihilation zu charakterisieren.

4 Auswertung der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Dimers im  
 Hinblick auf Exziton-Exziton-Annihilation

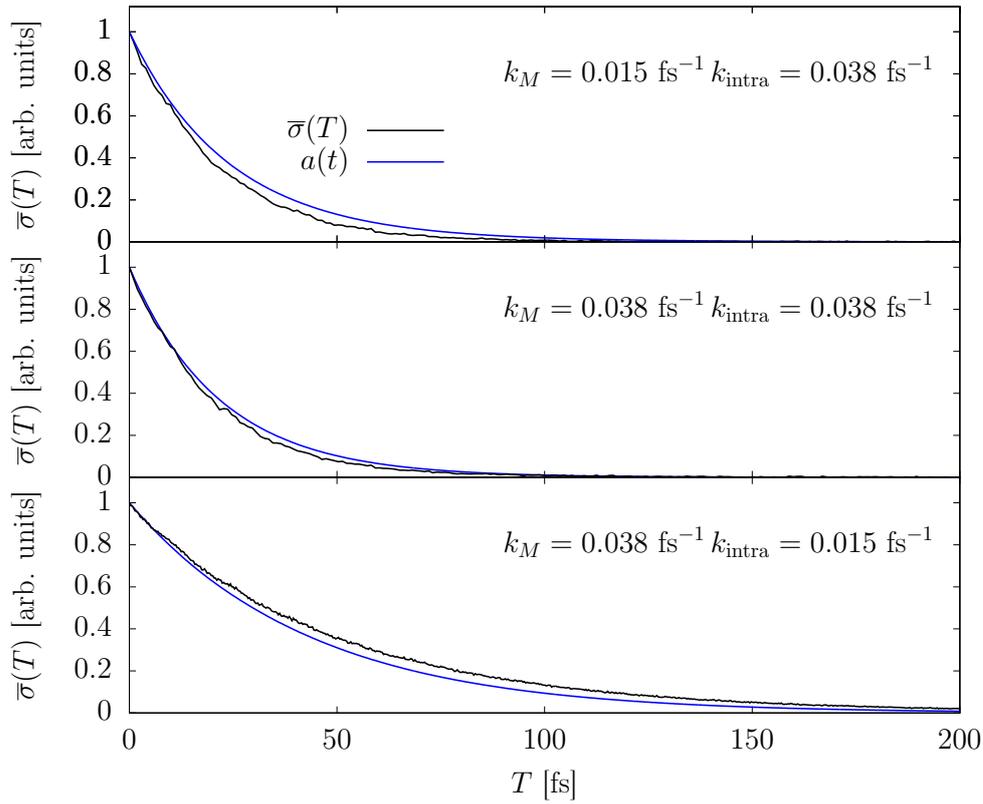


Abbildung 4.14: Vergleich der integrierten Signale  $\bar{\sigma}(T)$  für die Relaxationsraten  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  (oben),  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  (Mitte) sowie  $k_M = 0.038 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_{\text{intra}} = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  (unten). Der Anfangswert ist in allen Fällen auf eins normiert. Weiterhin sind die Amplituden  $a(t)$  entsprechend für die gleichen Parameter dargestellt.

---

# 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilierung anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

Die im vorherigen Kapitel vorgestellten Ergebnisse belegen, dass bereits anhand des Modell des kleinstmöglichen Aggregats – nämlich des Dimers – zweidimensionalen optischen Spektren Erkenntnisse über den Annihilierungsprozess entnommen werden können. Hier war vor allem die Dynamik in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$  von Bedeutung. Mit der Erweiterung auf das elektronische Trimer macht man nun eine zusätzliche Zeitskala zugänglich: die Exzitonendiffusion. Dies resultiert aus der Tatsache, dass bei dem Modell des Trimers die Möglichkeit besteht, dass die Exzitonen zu Beginn nicht, wie beim Dimer, direkt nebeneinander lokalisiert sind und der Annihilierungsprozess sofort ablaufen kann, sondern ebenso die beiden äußeren Monomere angeregt werden können. Bei dieser Situation müssen die Exzitonen zunächst zueinander diffundieren, bevor die Exziton-Exziton-Annihilierung stattfinden kann. Um die beiden Prozesse unterscheiden und untersuchen zu können, wurden in Kapitel 2.2.1 zwei Fälle definiert: der Fall *eeg*, der analog zur Situation im Dimer ist, und der Fall *ege*, der Exzitonendiffusion einschließt. Diese beiden Fälle werden als Grundlage für die Interpretation der Berechnungen genutzt. Es werden – analog zum Dimer – die Populationsdynamik und die 2D-Spektren ausgewertet, wobei bei den letzteren wiederum der Fokus auf die Abhängigkeit des Signals von der Populationszeit  $T$  gelegt wird. Im Folgenden werden allerdings zunächst die analytischen Berechnungen für das Trimer innerhalb der beiden definierten Fälle *eeg* und *ege* betrachtet.

## 5.1 Analytische Berechnung der Polarisation fünfter Ordnung

Die analytischen Berechnungen der Polarisation fünfter Ordnung des Trimers wurden mithilfe des elektrischen Felds im impulsiven Limit und ohne Berücksichtigung der Dissipation angefertigt. Dabei liegt der Fokus auf dem Pfad, der durch das Feynman-Diagramm V (sie-

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

he Kapitel 3.4) dargestellt wird, da dieser für die folgende Auswertung, insbesondere im Hinblick auf das Signal in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$ , von Relevanz ist.

Es wird zunächst der Fall *eeg* betrachtet. Der Pfad des Feynman-Diagramms V berechnet sich hier wie folgt:

$$\begin{aligned}
 V = -\frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} & \left[ \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T-E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_7}^T-E_{D_6}^T)t'} \left( (7+2\sqrt{6}) \right. \right. \\
 & \left. \left. + (7+2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T-E_{D_6}^T)T} \right) \right. \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T-E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_5}^T-E_{D_6}^T)t'} \left( 1 + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T-E_{D_6}^T)T} \right) \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T-E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_3}^T-E_{D_6}^T)t'} \left( 1 + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T-E_{D_6}^T)T} \right) \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T-E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^T-E_{D_6}^T)t'} \left( (7-2\sqrt{6}) \right. \\
 & \left. + (7-2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T-E_{D_6}^T)T} \right) \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T-E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_7}^T-E_{D_1}^T)t'} \left( (7+2\sqrt{6}) \right. \\
 & \left. + (7+2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T-E_{D_1}^T)T} \right) \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T-E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_5}^T-E_{D_1}^T)t'} \left( 1 + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T-E_{D_1}^T)T} \right) \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T-E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_3}^T-E_{D_1}^T)t'} \left( 1 + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T-E_{D_1}^T)T} \right) \\
 & + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T-E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^T-E_{D_1}^T)t'} \left( (7-2\sqrt{6}) \right. \\
 & \left. + (7-2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T-E_{D_1}^T)T} \right) \left. \right].
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Dabei liegt die blaue Markierung auf dem Summanden, der zum Peak  $(E_{t'}, E_\tau) = (E_{F_7}^T - E_{D_6}^T, E_{D_6}^T - E_G^T)$  beiträgt. Dieser Peak wird später als Grundlage für das integrierte Signal genutzt. Wie an den analytischen Berechnungen zu sehen ist, besitzt dieser Peak eine vergleichsweise hohe Intensität, weshalb er gut im Spektrum sichtbar ist. Weiterhin enthält er eine Phase in Abhängigkeit von der Populationszeit  $T$ . Das Vorhandensein der Phase ist wichtig, wenn man die zeitliche Entwicklung entlang dieser Zeit betrachten möchte. Der Faktor  $e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T-E_{D_6}^T)T}$  weist darauf hin, dass das Signal Oszillationen als Funktion der Populationszeit aufweist, die der Energiedifferenz zwischen den Zuständen  $|D_1\rangle$  und  $|D_6\rangle$  entsprechen.

Für den Fall *ege* ist der analytische Ausdruck für den Pfad des Feynman-Diagramms V ungleich länger. Daher wird hier nur der Summand gezeigt, der zum Peak  $(E_{t'}, E_{\tau}) = (E_{F_7}^T - E_{D_6}^T, E_{D_6}^T - E_G^T)$  beiträgt:

$$V = -\frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\bar{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} \left[ \left( 5 + 2\sqrt{6} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_7}^T - E_{D_6}^T)t'} \left( \frac{2}{75} \right. \right. \quad (5.2)$$

$$\left. \left. + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_6}^T)T} + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_6}^T)T} \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_6}^T)T} \right) \right.$$

$$\left. + (\dots) \right].$$

Die gesamte analytische Berechnung des Feynman-Diagramms V ist im Anhang A.3 zu finden. Analog zum Fall *eeg* besitzt der betrachtete Peak eine vergleichsweise hohe Intensität und Phasenfaktoren, die von der Populationszeit  $T$  abhängen. Hier treten neben der Energiedifferenz  $(E_{D_1}^T - E_{D_6}^T)$  auch die Energieunterschiede  $(E_{D_3}^T - E_{D_6}^T)$  und  $(E_{D_4}^T - E_{D_6}^T)$  auf.

## 5.2 Wellenpaket-Dynamik der doppelt angeregten Zustände im Hinblick auf die Fälle *eeg* und *ege*

Wie bereits bei der Diskussion des Dimers erwähnt wurde, benötigt man ein Wellenpaket der doppelt angeregten Zustände, um einen lokalen Zustand, wie im Falle des Trimers die Zustände  $|eeg\rangle$  bzw.  $|gee\rangle$  und  $|ege\rangle$ , zu erreichen. Für das Trimer lässt sich das Wellenpaket folgendermaßen formulieren:

$$|\psi_D(t)\rangle = \sum_{n=1}^6 d_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_{D_n}^T t} |D_n\rangle. \quad (5.3)$$

Dabei wird über alle sechs doppelt angeregten Eigenzustände  $|D_n\rangle$  mit ihren zeitabhängigen Koeffizienten  $d_n(t)$  summiert. Die Populationen der Eigenzustände lassen sich über das Betragsquadrat der Koeffizienten berechnen. Wechselt man in die lokale Basis (siehe dazu die Gleichungen (2.76) - (2.81)), erhält man für  $|\psi_D(t)\rangle$  folgenden Ausdruck:

$$|\psi_D(t)\rangle = \left( \frac{\sqrt{5} d_1(t)}{10} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{D_1}^T t} - \frac{d_2(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{D_2}^T t} + \frac{\sqrt{10} d_3(t)}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{D_3}^T t} \right) \quad (5.4)$$

5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

---

$$\begin{aligned}
& + \frac{d_5(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_5}^T t} + \frac{\sqrt{5} d_6(t)}{10} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_6}^T t} \Big) |f g g\rangle \\
& + \left( -\frac{d_1(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_1}^T t} + \frac{d_2(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_2}^T t} + \frac{d_5(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_5}^T t} \right. \\
& \quad \left. + \frac{d_6(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_6}^T t} \right) |e e g\rangle \\
& + \left( \frac{\sqrt{5} d_1(t)}{5} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_1}^T t} - \frac{\sqrt{10} d_3(t)}{10} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_3}^T t} - \frac{d_4(t)}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_4}^T t} \right. \\
& \quad \left. + \frac{\sqrt{5} d_6(t)}{5} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_6}^T t} \right) |e g e\rangle \\
& + \left( -\frac{d_1(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_1}^T t} - \frac{d_2(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_2}^T t} - \frac{d_5(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_5}^T t} \right. \\
& \quad \left. + \frac{d_6(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_6}^T t} \right) |g e e\rangle \\
& + \left( \frac{\sqrt{5} d_1(t)}{5} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_1}^T t} - \frac{\sqrt{10} d_3(t)}{10} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_3}^T t} + \frac{d_4(t)}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_4}^T t} \right. \\
& \quad \left. + \frac{\sqrt{5} d_6(t)}{5} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_6}^T t} \right) |g f g\rangle \\
& + \left( \frac{\sqrt{5} d_1(t)}{10} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_1}^T t} + \frac{d_2(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_2}^T t} + \frac{\sqrt{10} d_3(t)}{5} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_3}^T t} \right. \\
& \quad \left. - \frac{d_5(t)}{2} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_5}^T t} + \frac{\sqrt{5} d_6(t)}{10} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{D_6}^T t} \right) |g g f\rangle .
\end{aligned}$$

Die Population eines lokalen Zustands ist über die Projektion des Wellenpakets auf den Zustand zugänglich. Betrachtet man zunächst den Fall  $eeg$ , bei dem anfänglich lediglich die Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  besetzt sind, so bestimmt man die Population  $P_{eeg}(t)$  über die Summe der Populationen der Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$ :

$$P_{eeg}(t) = |\langle eeg | \psi_D(t) \rangle|^2 + |\langle gee | \psi_D(t) \rangle|^2. \quad (5.5)$$

Für den Fall  $eeg$  können die Koeffizienten  $d_n(0)$  auf folgende Werte festgelegt werden:

$$d_1(0) = -d, \quad d_2(0) = d_3(0) = d_4(0) = d_5(0) = 0, \quad d_6(0) = d. \quad (5.6)$$

Man erhält diese Werte durch Lösen des inhomogenen Gleichungssystems, bei dem lediglich die Anfangswerte der Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  nicht null sind. Da die Determinante der Koeffizientenmatrix ungleich null ist, sind die Koeffizienten linear unabhängig, wodurch diese Zuordnung eindeutig ist. Für den Beweis der linearen Unabhängigkeit siehe

5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik  
und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

Anhang A.4. Die Koeffizienten zeigen, dass das Wellenpaket im Fall *eeg* eine Superposition der Eigenzustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_6\rangle$  ist. Sie sind hier zunächst zeitunabhängig, da auf die Exzitonentransfer-Dynamik eingegangen wird, bei der die Relaxation vorerst vernachlässigt werden kann. Sodann ergibt sich die Population aus folgender Berechnung:

$$P_{\text{eeg}}(t) = |d|^2 (1 + \cos(\Delta_{16}t)). \quad (5.7)$$

Hierbei treten die Frequenzen

$$\Delta_{nm} = \frac{1}{\hbar} |E_{D_n}^T - E_{D_m}^T| \quad (5.8)$$

mit  $n = 1$  und  $m = 6$  auf. Dies deutet auf Oszillationen mit der Frequenz  $\Delta_{16} = \frac{2\sqrt{5}K}{\hbar}$  hin, da  $\psi_D(t)$  – wie bereits festgestellt – in diesem Fall eine Linearkombination der Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_6\rangle$  ist.

Die Population der lokalen doppelt angeregten Zustände, die den Monomierzustand  $|f\rangle$  involvieren, berechnet sich über die Summe:

$$P_f^D(t) = |\langle fgg|\psi_D(t)\rangle|^2 + |\langle gfg|\psi_D(t)\rangle|^2 + |\langle ggf|\psi_D(t)\rangle|^2. \quad (5.9)$$

Diese Population ist insofern interessant, als sie die Zustände beschreibt, die während des Annihilierungsprozesses relaxieren können.

Geht man zum Fall *ege* über, so kann man die zum Zustand  $|ege\rangle$  gehörige Population ebenso über folgende Projektion berechnen:

$$P_{\text{ege}}(t) = |\langle ege|\psi_D(t)\rangle|^2. \quad (5.10)$$

Da hier anfangs nur der Zustand  $|ege\rangle$  besetzt ist, ergeben sich für die Koeffizienten folgende Werte:

$$d_1(0) = d_6(0) = d, \quad d_2(0) = d_5(0) = 0, \quad d_3(0) = -\frac{d}{\sqrt{2}}, \quad d_4(0) = -\frac{\sqrt{10}d}{2}.$$

Auch hier ist die Zuordnung aufgrund der linearen Unabhängigkeit der Koeffizienten eindeutig. Relaxation wird wiederum zunächst nicht behandelt, wodurch die Zeitabhängigkeit wegfällt. Die Population  $P_{\text{ege}}(t)$  berechnet sich dann wie folgt:

$$P_{\text{ege}}(t) = \frac{2|d|^2}{5} \left[ \frac{11}{2} + 6 \cos(\Delta_{13}t) + \cos(\Delta_{16}t) \right]. \quad (5.11)$$

Hierbei treten wiederum die Frequenzen  $\Delta_{nm}$  auf. Weiterhin wurde ausgenutzt, dass gilt:

$$\Delta_{13} = \Delta_{14} = \Delta_{36} = \Delta_{46} = \frac{\sqrt{5}K}{\hbar}, \quad \Delta_{16} = \frac{2\sqrt{5}K}{\hbar}, \quad \Delta_{34} = 0. \quad (5.12)$$

### 5.3 Parameter der Berechnungen für das elektronische Trimer

Für die Berechnungen des Trimers wird dasselbe Einheitensystem wie im Falle des Dimers verwendet. Auch die Parameter entsprechen im Wesentlichen denen des Dimers (vgl. Kapitel 4.2). Der Fall  $K = 0$  wird beim Trimer allerdings nicht untersucht und es gibt ebenso keine Intra-Band-Relaxation, sodass die entsprechende Rate  $k_{\text{intra}}$  null ist. Wie bereits bei der Vorstellung des Modells erwähnt wurde, ist die Dipolgeometrie so angelegt, dass alle Dipolvektoren parallel zueinander sind. Diese Konfiguration entspricht einem H-Aggregat. In Tabelle 5.1 sind sämtliche Parameter für die Berechnungen innerhalb des Trimer-Modells zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Parameter für die Berechnungen des Trimers.

Energie	$E_g^M$	$E_e^M$	$E_f^M$
[eV]	0.0	1.0	2.0
Kopplungen	$J$	$K$	$L$
[eV]	0.2	0.01, 0.1	0.05
Raten	$k_M$	$k_{\text{intra}}$	
[fs <sup>-1</sup> ]	0.0, 0.008, 0.015	0.0	
elektrisches Feld	$\omega_l$ [eV]	fwhm <sub><i>t</i></sub> [fs]	$ \mathcal{A}_l \vec{\mu}_{eg/f_e} $ [eV]
	1.0	10	0.3
numerische Berechnung	$N_{\text{run}}$	$dt$ [fs]	
	1500	0.3	

## 5.4 Populationsdynamik für das elektronische Trimer

Beim Betrachten der Populationsdynamik werden verschiedene Gesichtspunkte analysiert. Zunächst wird der prinzipielle Verlauf ohne Dissipation untersucht. Dann wird der Einfluss verschiedener Jumperparameter und verschiedener Werte für die Kopplungskonstante  $K$  erfasst. Dies wird jeweils für die Fälle  $eeg$  und  $ege$  durchgeführt. Schließlich werden die beiden Fälle anhand eines Parametersatzes miteinander verglichen. Bei allen Graphiken werden grundsätzlich die drei Populationen  $P_{eeg}(t)$  (schwarze Kurve),  $P_{ege}(t)$  (rote Kurve) und  $P_f^D(t)$  (blaue Kurve) zusammen aufgetragen. Dabei steht  $P_{eeg}(t)$  für die Summe der Populationen der Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$ ,  $P_{ege}(t)$  für die Population des Zustands  $|ege\rangle$  und  $P_f^D(t)$  für die Summe der Populationen der Zustände  $|fgg\rangle$ ,  $|gfg\rangle$  und  $|ggf\rangle$ . Weiterhin sind die Berechnungen für das elektrische Feld im impulsiven Limit durchgeführt, wobei die dreifach angeregten Zustände nicht besetzt werden, also der dritte Puls innerhalb des hier verwendeten Anregeschemas null gesetzt ist.

In Abbildung 5.1 ist die Populationsdynamik für den Fall  $eeg$  ohne Relaxation dargestellt. Diesen Fall charakterisiert, dass zu Beginn nur die Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  angeregt werden. Die Population der doppelt angeregten Zustände ist auf eins normiert, daher ist der Startwert der Population  $P_{eeg}(t)$  eins. Die Population oszilliert mit einer Oszillationsperiode von:

$$T_D = \frac{2\pi\hbar}{|E_{D_1}^T - E_{D_6}^T|} = 9.25 \text{ fs.} \quad (5.13)$$

Dies entspricht dem Energieabstand der beiden Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_6\rangle$  für die Kopplungskonstante  $K = 0.1$  eV. Die anderen beiden Populationen sind folglich zum Zeitpunkt  $t = 0$  null, verzeichnen allerdings direkt einen Anstieg, der sich bei  $P_f^D(t)$  etwas steiler gestaltet als bei  $P_{ege}(t)$ . Sie oszillieren mit der gleichen Frequenz und in Phase zueinander, jedoch außer Phase zur Population der Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$ . Dies kann auf die speziellen Anfangsbedingungen zurückgeführt werden.

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

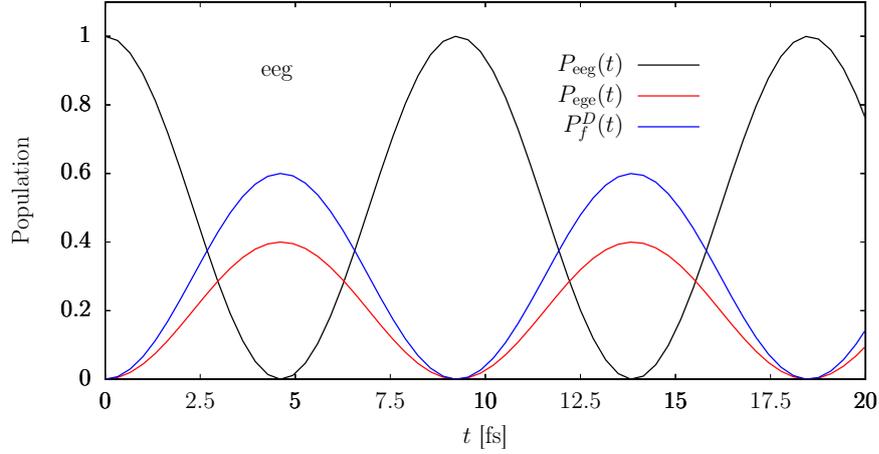


Abbildung 5.1: Populationsdynamik für den Fall *eeg*. Es werden die Populationen  $P_{eeg}(t)$  (schwarze Kurve),  $P_{ege}(t)$  (rote Kurve) und  $P_f^D(t)$  (blaue Kurve) gezeigt. Die Normierung der doppelt angeregten Zustände ist dabei eins. Die Kopplungskonstante hat den Wert  $K = 0.1$  eV und es findet keine Relaxation statt ( $k_M = 0$ ).

Die Populationsdynamik für den Fall *ege* ohne Berücksichtigung der Dissipation ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Hier liegt aufgrund der gewählten Anfangsbedingungen und der Normierung der Startwert der Population  $P_{ege}(t)$  bei eins, da zu Beginn nur der Zustand  $|ege\rangle$  angeregt wird. Die Oszillationsperiode für  $P_{ege}(t)$  liegt bei:

$$T_D = \frac{2\pi\hbar}{|E_{D_1}^T - E_{D_3}^T|} = 18.5 \text{ fs.} \quad (5.14)$$

Dies korreliert mit der Energiedifferenz der Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_3\rangle$ . Wie man der Gleichung (5.11) entnehmen kann, gibt es allerdings noch einen zweiten Beitrag zur Oszillationsperiode, nämlich die Frequenz  $\Delta_{16}$ . Da die Amplitude dieser Frequenz jedoch um den Faktor sechs kleiner ist, ist sie nicht direkt sichtbar.

Die Populationen  $P_{eeg}(t)$  und  $P_f^D(t)$  sind zu Beginn null. Die Kurven beginnen mit zunehmender Zeit  $t$  zu steigen, wobei zuerst die Population der Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  zunimmt. Die Oszillationsperioden hängen dabei mit den Frequenzen  $\Delta_{13}$  für  $P_{eeg}(t)$  und  $\Delta_{16}$  für  $P_f^D(t)$  zusammen. Dies wird anhand von Gleichung (5.4) ersichtlich, da bei der Zerlegung in Eigenzustände bei  $P_{eeg}(t)$  die Zustände  $|D_1\rangle$  und  $|D_6\rangle$  eine Rolle spielen, wohingegen es bei  $P_f^D(t)$  die Zustände  $|D_1\rangle$ ,  $|D_3\rangle$ ,  $|D_4\rangle$  und  $|D_6\rangle$  sind. Aufgrund der gewählten Dipolgeometrie haben die Zustände  $|D_3\rangle$  und  $|D_4\rangle$  dieselbe Energie und der

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

jeweilige Energieunterschied zu den Zuständen  $|D_1\rangle$  und  $|D_6\rangle$  ist ebenfalls gleich. Es gilt demnach:  $E_{D_{3,4}}^T - E_{D_1}^T = E_{D_6}^T - E_{D_{3,4}}^T$ , sodass insgesamt nur eine Frequenz resultiert. Der Verlauf der Kurven zeigt, dass der Austausch der Population vom Zustand  $|ege\rangle$  zunächst zu den Zuständen  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  stattfindet, die direkt zueinander gekoppelt sind. Mit einer Verzögerung von, in diesem Fall, wenigen Femtosekunden wird indirekt auch Population in die Zustände  $|fgg\rangle$ ,  $|gfg\rangle$  und  $|ggf\rangle$  transferiert.

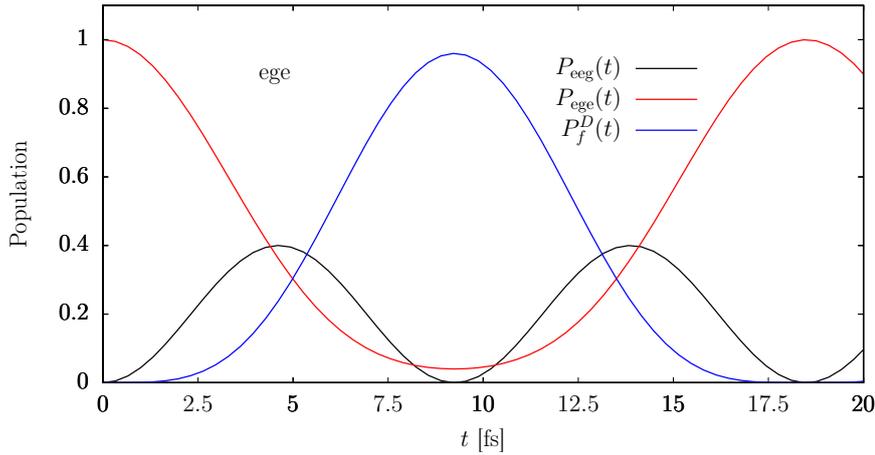


Abbildung 5.2: Populationsdynamik für den Fall  $ege$ . Es sind die Populationen  $P_{egg}(t)$  (schwarze Kurve),  $P_{ege}(t)$  (rote Kurve) und  $P_f^D(t)$  (blaue Kurve) dargestellt. Die Population der doppelt angeregten Zustände ist dabei auf eins normiert. Die Kopplungskonstante hat den Wert  $K = 0.1$  eV und es findet keine Relaxation statt ( $k_M = 0$ ).

Als nächstes wird dem System die Relaxation der angeregten Zustände erlaubt. Dazu werden die Populationen für die Jumpparameter  $k_M = 0.008$  fs<sup>-1</sup> und  $k_M = 0.015$  fs<sup>-1</sup> berechnet und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Zunächst werden die Kurven für den Fall  $eeg$  betrachtet. Für die beiden Jumpparameter  $k_M = 0.008$  fs<sup>-1</sup> und  $k_M = 0.015$  fs<sup>-1</sup> sind die Populationen in Abbildung 5.3, entsprechend oben und unten, dargestellt. Die Kopplungskonstante nimmt den Wert  $K = 0.01$  eV an. Im Vergleich zu den Kurven ohne Berücksichtigung der Dissipation ändern sich die Oszillationen und die entsprechenden Oszillationsperioden nicht.  $P_{ege}(t)$  und  $P_f^D(t)$  oszillieren weiterhin mit der doppelten Frequenz und außer Phase zu  $P_{egg}(t)$ . Allerdings werden die Amplituden der Oszillationen gedämpft. Dieser Effekt verstärkt sich erwartungsgemäß mit Zunahme der Relaxationsrate. So sind die Zustände im Bereich von  $t = 200$  fs

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

für  $k_M = 0.008 \text{ fs}^{-1}$  zu 60% im Vergleich zum nicht relaxierten Fall besetzt, wohingegen es für  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  lediglich 40% sind. Der Annihilierungsprozess ist demnach für den höheren Jumpparameter effektiver.

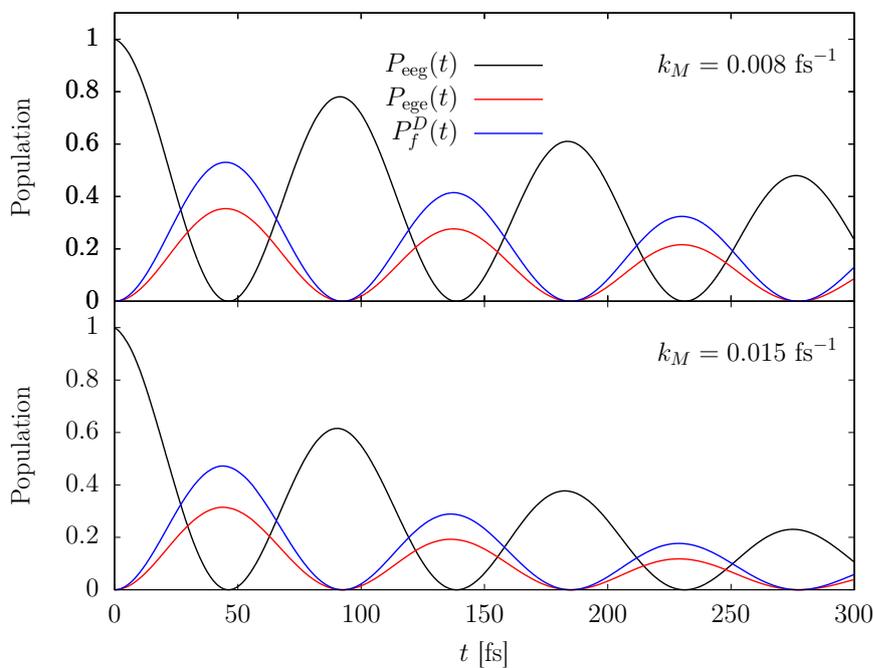


Abbildung 5.3: Populationsdynamik für den Fall *eeg*. Es werden die Populationen  $P_{eeg}(t)$  (schwarze Kurve),  $P_{ege}(t)$  (rote Kurve) und  $P_f^D(t)$  (blaue Kurve) gezeigt. Die Normierung der doppelt angeregten Zustände ist dabei eins. Die Kopplungskonstante hat den Wert  $K = 0.01 \text{ eV}$ . Die Kurven werden für die beiden Jumpparameter  $k_M = 0.008 \text{ fs}^{-1}$  (oben) und  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  (unten) verglichen.

Geht man zum Fall *ege* über, sieht man für den Vergleich der beiden Jumpparameter  $k_M = 0.008 \text{ fs}^{-1}$  und  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  ähnliche Effekte. Die zugehörigen Populationen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Auch hier nehmen die Amplituden der Populationen ab, während sich die Oszillationsperioden nicht ändern. Für die Population des Zustands  $|ege\rangle$  fällt jedoch auf, dass die Kurve für längere Zeiten, bzw. für den höheren Jumpparameter  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  während der Oszillation auch den Wert null erreicht. Dies ist für den Fall ohne Berücksichtigung der Dissipation nicht zu beobachten (vgl. Abbildung 5.2). Aufgrund des Relaxationsprozesses verlieren die stärker besetzten Zustände  $|D_3\rangle$  und  $|D_4\rangle$  im Vergleich zu den Zuständen  $|D_1\rangle$  und  $|D_6\rangle$  mehr an Population, da

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

die Sprungwahrscheinlichkeit von der Besetzung des Anfangszustands abhängt. Daraus resultiert eine Verschiebung der Amplituden der Oszillationen zugunsten der Frequenz  $\Delta_{16}$  (siehe Gleichung (5.11)). Es ist zu erwarten, dass der Effekt für längere Zeiten, bzw. höhere Relaxationsraten zunimmt, sodass schließlich beide Oszillationsperioden im Spektrum sichtbar wären.

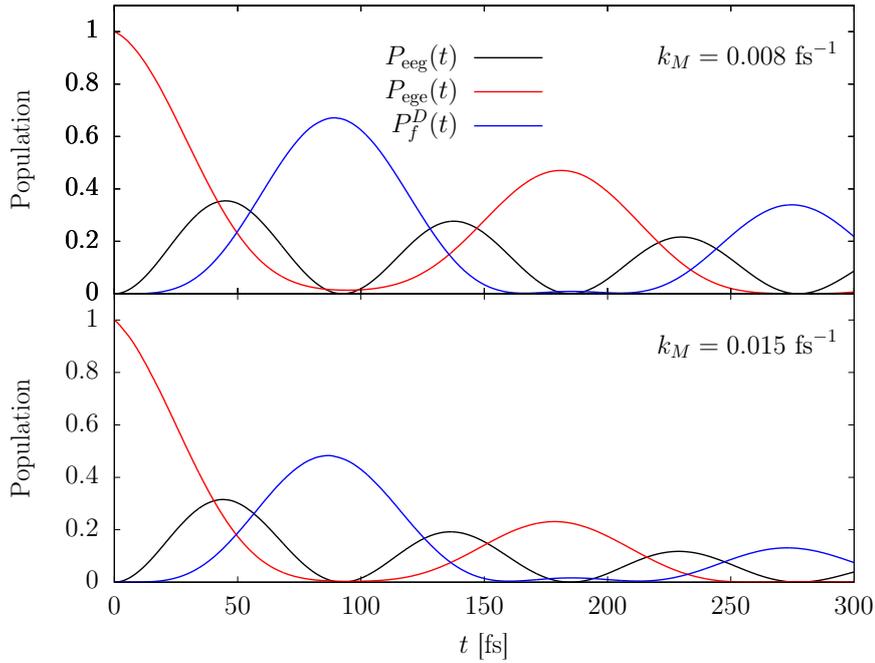


Abbildung 5.4: Populationsdynamik für den Fall *ege*. Es werden die Populationen  $P_{ee}(t)$  (schwarze Kurve),  $P_{ege}(t)$  (rote Kurve) und  $P_f^D(t)$  (blaue Kurve) gezeigt. Die Normierung der doppelt angeregten Zustände ist dabei eins. Die Kopplungskonstante hat den Wert  $K = 0.01$  eV. Die Kurven werden für die beiden Jumpparameter  $k_M = 0.008$  fs<sup>-1</sup> (oben) und  $k_M = 0.015$  fs<sup>-1</sup> (unten) verglichen.

Der Vergleich der Populationsdynamik des Falls *eeg* für verschiedene Werte der Kopplungskonstante  $K$  ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Dabei wird die Kopplungskonstante auf die Werte  $K = 0.01$  eV (Abbildung 5.5, oben) und  $K = 0.1$  eV (Abbildung 5.5, unten) gesetzt, der Jumpparameter hat in beiden Fällen den Wert  $k_M = 0.015$  fs<sup>-1</sup>. Da die Oszillationsperioden linear, allerdings indirekt proportional, mit der Kopplungskonstante  $K$  skalieren, ist die Frequenz für  $K = 0.1$  eV zehnmal so hoch und demnach der Populations-transfer entsprechend schneller. Dies trifft auf alle Populationen gleichermaßen zu. Das

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilierung anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

Zerfallsverhalten ist davon jedoch nicht beeinflusst, es ist für beide Werte von  $K$  und alle drei Populationen gleich. So liegen die Maxima der Populationen  $P_{ege}(t)$  und  $P_f^D(t)$  zum Zeitpunkt  $t \approx 50$  fs sowohl für  $K = 0.01$  eV, als auch für  $K = 0.1$  eV entsprechend bei 0.3 und 0.45. Das Maximum der Population  $P_{eeg}(t)$  beträgt zum Zeitpunkt  $t \approx 100$  fs für beide Werte von  $K$  0.6.

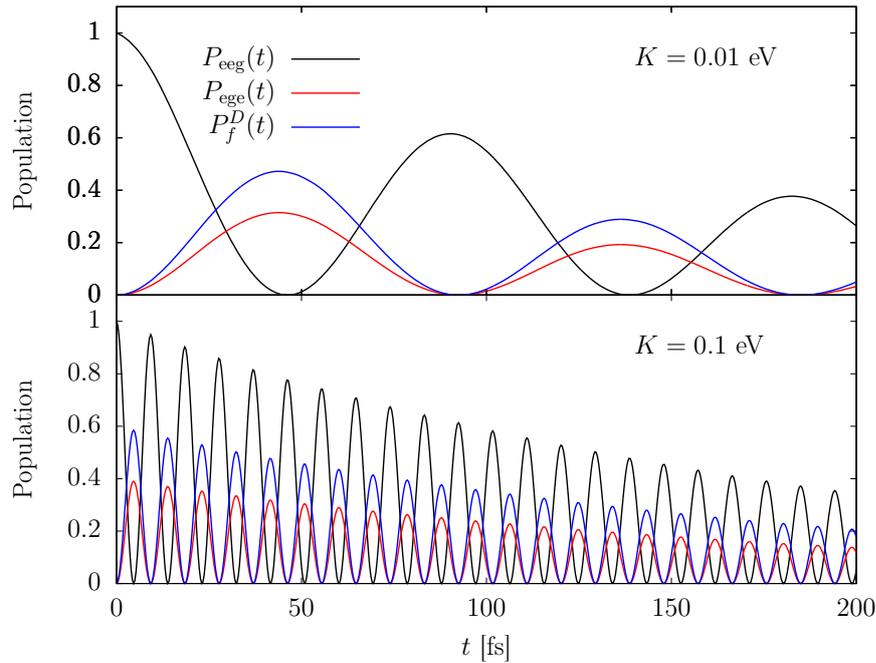


Abbildung 5.5: Populationsdynamik für den Fall *eeg*. Es werden die Populationen  $P_{eeg}(t)$  (schwarze Kurve),  $P_{ege}(t)$  (rote Kurve) und  $P_f^D(t)$  (blaue Kurve) gezeigt. Die Normierung der doppelt angeregten Zustände ist dabei eins. Der Jumperparameter hat den Wert  $k_M = 0.015$  fs $^{-1}$ . Die Kurven werden für die beiden Kopplungskonstanten  $K = 0.01$  eV (oben) und  $K = 0.1$  eV (unten) verglichen.

Für den Fall *ege* sind die Populationen für die verschiedenen Kopplungskonstanten in Abbildung 5.6 gezeigt, wobei  $K = 0.01$  eV oben und  $K = 0.1$  eV unten dargestellt ist. Auch hier sieht man den schnelleren Populationstransfer für die höhere Kopplungskonstante  $K$ . Wie im Fall *eeg* beeinflusst die Änderung der Kopplungskonstante jedoch den Zerfallsprozess nicht. Die Kurven nehmen für  $K = 0.01$  eV oben und  $K = 0.1$  eV in gleichem Maße ab.

5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

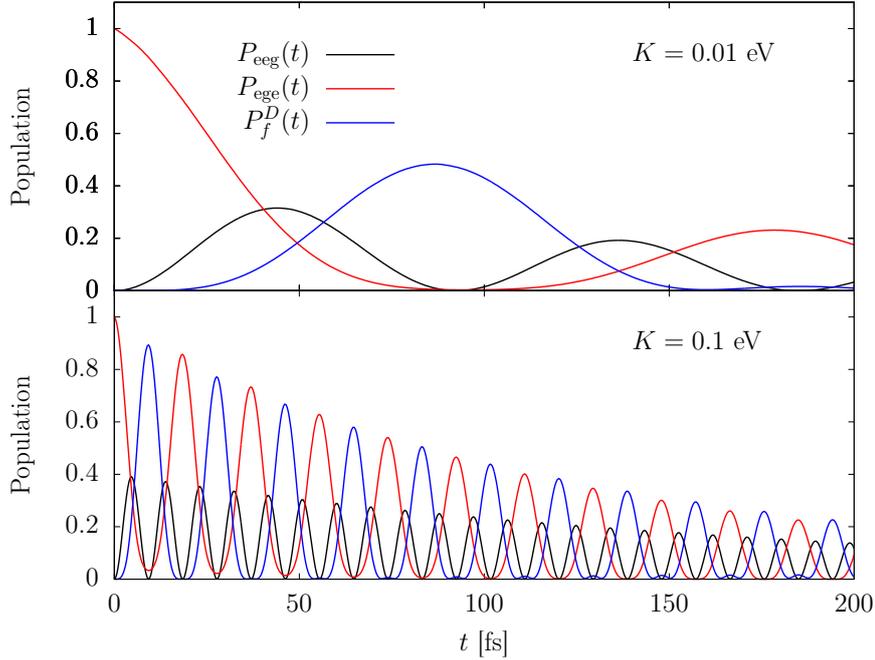


Abbildung 5.6: Populationsdynamik für den Fall *ege*. Es werden die Populationen  $P_{ee}(t)$  (schwarze Kurve),  $P_{ege}(t)$  (rote Kurve) und  $P_f^D(t)$  (blaue Kurve) gezeigt. Die Normierung der doppelt angeregten Zustände ist dabei eins. Der Jumperparameter hat den Wert  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$ . Die Kurven werden für die beiden Kopplungskonstanten  $K = 0.01 \text{ eV}$  (oben) und  $K = 0.1 \text{ eV}$  (unten) verglichen.

Schließlich werden die beiden Fälle *eeg* und *ege* direkt miteinander verglichen und der Zusammenhang zum Annihilierungsprozess erläutert. Abbildung 5.7 zeigt oben den Fall *eeg* und unten den Fall *ege*. Der Jumperparameter ist dabei  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und die Kopplungskonstante hat den Wert  $K = 0.01 \text{ eV}$ . Wie bereits zuvor erwähnt, unterscheiden sich die beiden Fälle hauptsächlich anhand der Anfangsbedingungen, die so gewählt sind, dass im Fall *eeg* anfangs die Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  angeregt sind und der Annihilierungsprozess direkt ablaufen kann. Im Fall *ege* dagegen ist zu Beginn nur der Zustand  $|ege\rangle$  besetzt, so dass ein zusätzlicher Kopplungsschritt nötig ist, bevor die Exziton-Exziton-Annihilation ablaufen kann. Betrachtet man die Populationsdynamik, so ist dies auch anhand der Populationen  $P_{ee}(t)$ ,  $P_{ege}(t)$  und  $P_f^D(t)$  zu erkennen. Im Fall *eeg* beginnen die Populationen  $P_{ege}(t)$  und  $P_f^D(t)$  direkt und gleichzeitig zu Beginn der Populationsdynamik zu steigen. Beim Fall *ege* steigt indes erst nur die Population der Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  an. Mit ei-

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

ner zeitlichen Verzögerung von – unter den betrachteten Bedingungen – circa 20 fs nimmt auch die Population  $P_f^D(t)$  zu. Das liegt daran, dass der Populationstransfer erst nur zu den Zuständen  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  stattfindet, die direkt an den Zustand  $|ege\rangle$  gekoppelt sind. Anschließend kann Population von diesen Zuständen auch in die Zustände  $|fgg\rangle$ ,  $|gfg\rangle$  und  $|ggf\rangle$  transferiert werden, die schließlich die Möglichkeit haben, im Zuge des Annihilierungsprozesses zu relaxieren. Die Exziton-Exziton-Annihilation tritt hier demnach – im Vergleich zum Fall  $eeg$  – verzögert auf.

Die unterschiedlichen Oszillationsperioden von  $P_{ege}(t)$  und  $P_f^D(t)$ , die für die Fälle  $eeg$  und  $ege$  beobachtet werden können, sind eine Folge der gewählten Anfangsbedingungen.

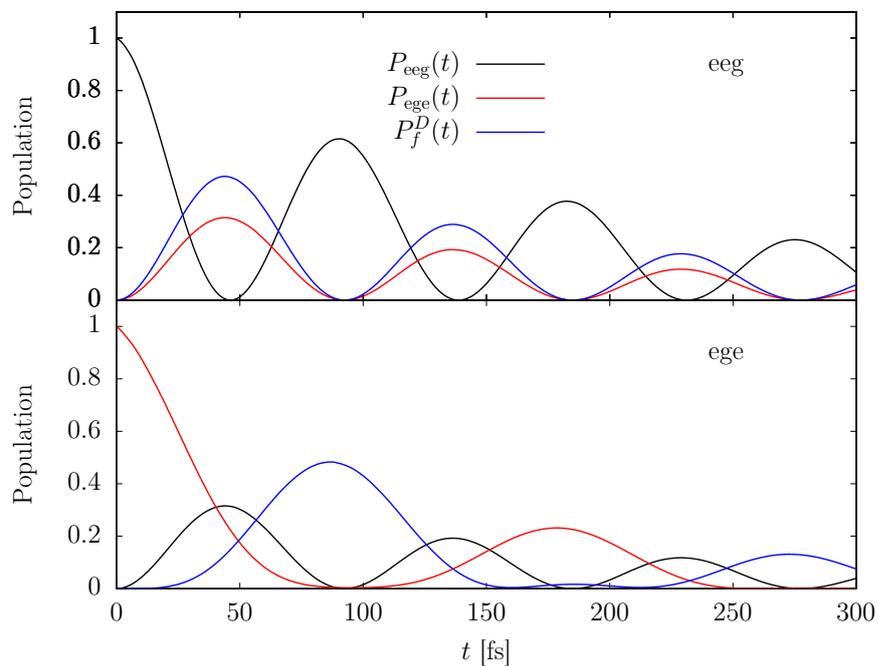


Abbildung 5.7: Vergleich der Populationsdynamik für die beiden Fälle  $eeg$  (oben) und  $ege$  (unten). Dabei hat der Jumpsparameter den Wert  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$ , die Kopplungskonstante ist auf  $K = 0.01 \text{ eV}$  festgelegt.

## 5.5 Auswertung der zweidimensionalen optischen Spektren des Trimers

Die Fälle  $eeg$  und  $ege$  werden im Folgenden anhand von zweidimensionalen optischen Spektren untersucht. Dabei findet die Berechnung der 2D-Spektren im Intervall von 0 bis 329 fs für die Verzögerungszeit  $\tau$  und die Detektionszeit  $t'$  statt. Der Einfluss der Populationszeit wird zunächst nicht betrachtet, sodass  $T = 0$  gilt. Das elektrische Feld wird sowohl im impulsiven Limit, als auch für endliche Pulse (siehe Kapitel 5.5.1) angewandt. Die Kopplungskonstante beträgt für alle 2D-Spektren  $K = 0.1$  eV. Um die Spektren rauschfrei abbilden zu können, wird die Polarisation fünfter Ordnung mit einer Fensterfunktion multipliziert, die in diesem Fall einer um  $t = 0$  zentrierten Gaußfunktion für die Werte  $t \leq 0$  entspricht. Daraus folgt eine künstliche Peakverbreiterung, die für jeden Peak in gleichem Maße vorhanden ist und somit bei der Interpretation der Daten nicht speziell berücksichtigt werden muss. In sämtlichen hier gezeigten 2D-Spektren wird der Realteil der komplexwertigen Spektralfunktion abgebildet (vgl. Kapitel 3.3).

In Abbildung 5.8 sind die 2D-Spektren ohne Einfluss der Dissipation ( $k_M = 0$ ) für die Fälle  $eeg$  (links) und  $ege$  (rechts) dargestellt. Die Spektren sind jeweils für ihren intensivsten Peak auf eins normiert. Die schwarzen Linien geben die Energiedifferenzen an, bei denen Peaks im Spektrum erwartet werden. Aufgrund der zahlreichen Zustände und somit der vielen möglichen Peakpositionen werden nur solche Peaks indiziert, die eine nicht zu vernachlässigende Intensität besitzen.

Der Fall  $eeg$  ist so definiert, dass innerhalb der doppelt angeregten Zustände nur die lokalen Zustände  $|eeg\rangle$  und  $|gee\rangle$  angeregt werden. Dies bedingt wiederum Einschränkungen in den beiden anderen Bändern der doppelt angeregten Zustände. Insgesamt sind folgende Zustände am An- und Abregeschema beteiligt:  $|ggg\rangle, |egg\rangle, |geg\rangle, |gge\rangle, |eeg\rangle, |gee\rangle, |feg\rangle, |eee\rangle, |efg\rangle, |gfe\rangle$  und  $|gef\rangle$ . Folglich müssen die Gleichungen (2.106) und (2.107) für  $\hat{\mu}_{\text{lokal}}^{\text{Trimer}}$  für die Berechnungen entsprechend angepasst werden. Durch Transformation in die Eigenzustandsbasis ergibt sich, dass die Eigenzustände  $|E_1\rangle, |E_3\rangle, |D_1\rangle, |D_6\rangle, |F_1\rangle, |F_3\rangle, |F_5\rangle$  und  $|F_7\rangle$  angeregt werden. Dadurch lässt sich erklären, dass im 2D-Spektrum (siehe Abbildung 5.8, rechts) entlang der Energieachse  $E_\tau$  zwei Peakpositionen erscheinen:  $E_\tau = (E_{D_1}^T - E_G^T)$  und  $E_\tau = (E_{D_6}^T - E_G^T)$ . Entlang  $E_{t'}$  gibt es Peaks, die mit verschiedenen Energiedifferenzen korrelieren. Dabei involvieren die intensivsten Peaks die Eigenzustände  $|E_3\rangle, |D_1\rangle, |D_6\rangle$  und  $|F_7\rangle$ . Hierbei haben die Peaks für  $E_{t'} = (E_{E_3}^T - E_G^T)$  die meiste Intensität. Der schematische Aufbau des 2D-Spektrums ähnelt dem des Dimers (vgl. Abbildung 4.7). Somit kann festgestellt werden, dass die Grundidee des Falls  $eeg$  – nämlich

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

eine vergleichbare Anfangssituation wie im Dimer zu schaffen – damit gegeben ist.

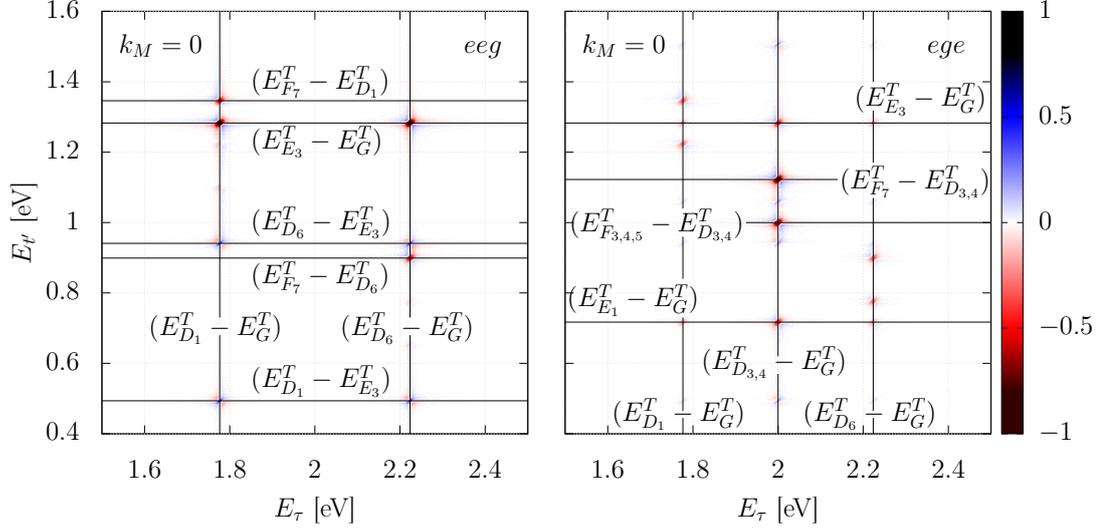


Abbildung 5.8: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren für die Fälle *eeg* (links) und *ege* (rechts). Es findet keine Relaxation statt ( $k_M = 0$ ). Die Spektren sind jeweils für ihren höchsten Peak auf eins normiert. Die Kopplungskonstante beträgt  $K = 0.1$  eV. Die schwarzen Linien geben die erwarteten Peakpositionen der intensivsten Peaks an.

Für den Fall *ege* ist im Band der lokalen doppelt angeregten Zustände nur der Zustand  $|ege\rangle$  angeregt. Dies führt im Umkehrschluss im lokalen An- und Abregeschema zu folgenden Zuständen:  $|ggg\rangle$ ,  $|egg\rangle$ ,  $|gge\rangle$ ,  $|ege\rangle$ ,  $|fge\rangle$ ,  $|eee\rangle$  und  $|egf\rangle$ . Daraus resultiert durch den Basiswechsel in die Eigenzustandsbasis eine Anregung der Eigenzustände  $|E_1\rangle$ ,  $|E_3\rangle$ ,  $|D_1\rangle$ ,  $|D_3\rangle$ ,  $|D_4\rangle$ ,  $|D_6\rangle$ ,  $|F_1\rangle$ ,  $|F_3\rangle$ ,  $|F_4\rangle$ ,  $|F_5\rangle$  und  $|F_7\rangle$ . Folglich erscheint in diesem Fall, im Gegensatz zum Fall *eeg*, entlang  $E_\tau$  zusätzlich eine Peakreihe mit der Energiedifferenz  $E_\tau = (E_{D_{3,4}}^T - E_G^T)$ , da die Zustände  $|D_3\rangle$  und  $|D_4\rangle$  dieselbe Energie besitzen. Die beiden intensivsten Peaks des Spektrums involvieren entlang  $E_{t'}$  die Energieunterschiede  $E_{t'} = (E_{F_7}^T - E_{D_{3,4}}^T)$  und  $E_{t'} = (E_{F_{3,4,5}}^T - E_{D_{3,4}}^T)$  und entlang  $E_\tau$  die Differenz  $E_\tau = (E_{D_{3,4}}^T - E_G^T)$ . Die unterschiedliche Intensitätsverteilung der Peaks und die zusätzliche Peakposition entlang  $E_\tau$  sind demnach die auffälligsten Unterschiede zwischen den Fällen *eeg* und *ege*, wenn die Spektren ohne Relaxation betrachtet werden.

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

In Abbildung 5.9 ist der Vergleich der 2D-Spektren für den Fall *eeg* mit und ohne Berücksichtigung der Relaxation dargestellt. Links ist dabei das 2D-Spektrum für  $k_M = 0$  und rechts das Spektrum für den Jumperparameter  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  gezeigt. Die Relaxation der angeregten Zustände  $|D_n\rangle$  und  $|F_n\rangle$  und demnach der Annihilierungsprozess bewirken, dass die Peaks, die Energiedifferenzen mit den angeregten Zuständen involvieren, an Intensität verlieren und leicht verbreitert werden. Die beiden intensivsten Peaks bleiben auch unter Berücksichtigung der Dissipation die Peaks mit der Energiedifferenz  $E_{t'} = (E_{E_3}^T - E_G^T)$ , nachdem die einfach angeregten Zustände  $|E_n\rangle$  nicht zerfallen können.

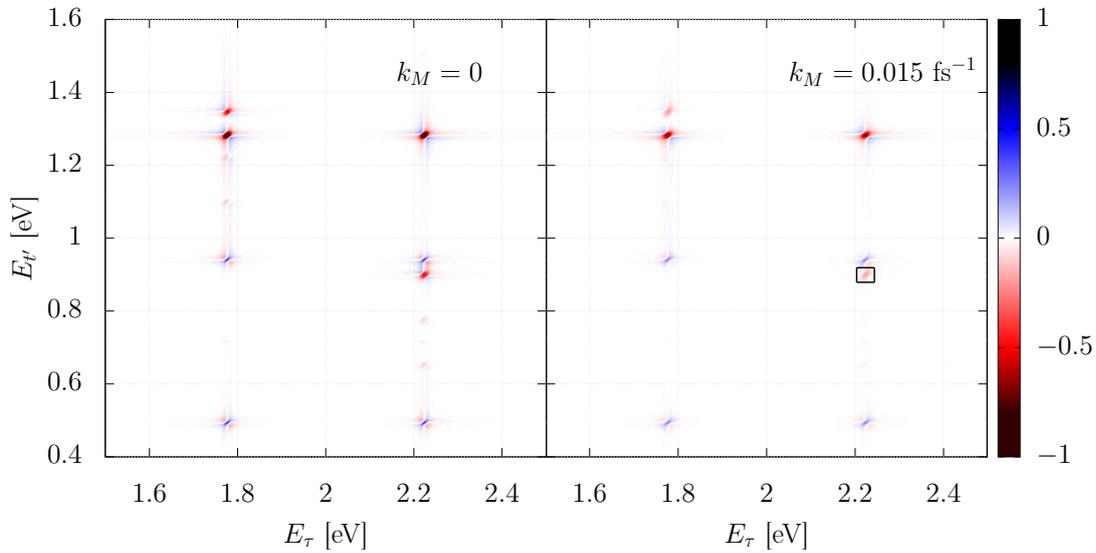


Abbildung 5.9: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren des Falls *eeg* für die Jumperparameter  $k_M = 0$  (links) und  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  (rechts). Die Normierung ist dabei auf den höchsten Peak des linken Spektrums gesetzt. Weiterhin beträgt die Kopplungskonstante  $K = 0.1 \text{ eV}$ . Der schwarze Rahmen zeigt das Integrationsfenster für die Analyse des Signals in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$  an.

Der Vergleich der 2D-Spektren des Falls *ege* mit und ohne Berücksichtigung der Dissipation ist in Abbildung 5.10 entsprechend links und rechts dargestellt. Hier sind dieselben Effekte wie im Fall *eeg* zu erkennen. Die Peaks, deren Energiedifferenzen die Zustände  $|D_n\rangle$  oder  $|F_n\rangle$  enthalten, nehmen in der Intensität ab. Dabei verlieren die Peaks die meiste Intensität, die entlang  $E_{t'}$ , sowohl die Zustände  $|D_n\rangle$ , als auch die Zustände  $|F_n\rangle$  involvieren. Anders als im Fall *eeg* verschiebt sich hier das Intensitätsmaximum von den

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

Peaks mit den Energieunterschieden  $E_{t'} = (E_{F_7}^T - E_{D_{3,4}}^T)$  und  $E_{t'} = (E_{F_{3,4,5}}^T - E_{D_{3,4}}^T)$  zu den Peaks mit den Differenzen  $E_{t'} = (E_{E_1}^T - E_G^T)$  und  $E_{t'} = (E_{E_3}^T - E_G^T)$ . Dies lässt sich mit dem Annihilationsprozess erklären, wobei die Zustände  $|E_n\rangle$  die Endzustände darstellen. Entlang  $E_\tau$  bleibt die Peakposition mit  $E_\tau = (E_{D_{3,4}}^T - E_G^T)$  die intensivste.

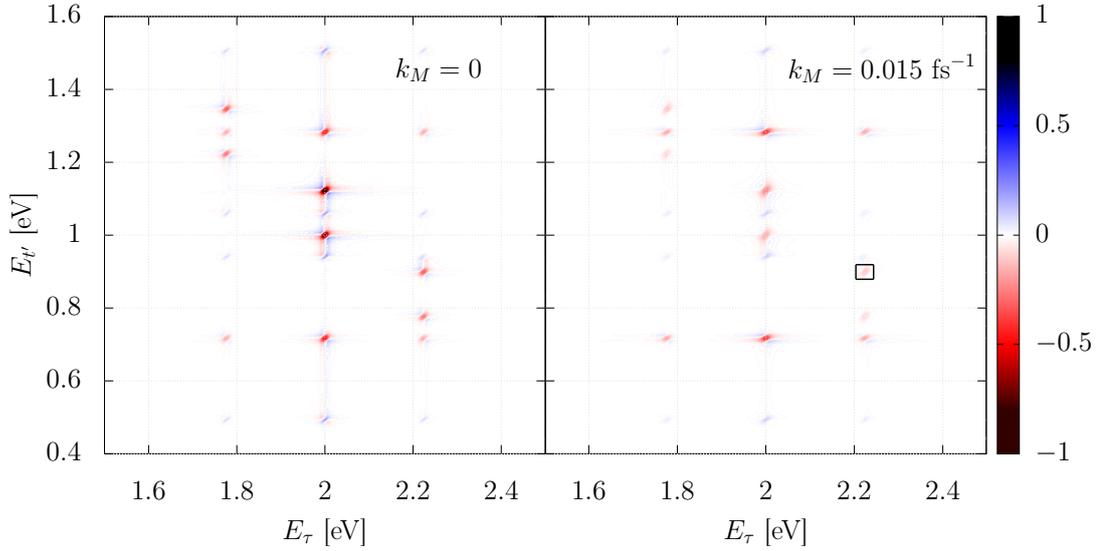


Abbildung 5.10: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren des Falls *ege* für die Jumperparameter  $k_M = 0$  (links) und  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  (rechts). Die Normierung ist dabei auf den höchsten Peak des linken Spektrums gesetzt. Weiterhin beträgt die Kopplungskonstante  $K = 0.1 \text{ eV}$ . Der schwarze Rahmen zeigt das Integrationsfenster für die Analyse des Signals in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$  an.

### 5.5.1 2D-Spektren für das elektrische Feld mit endlichen Pulsen

Bei der Berechnung der 2D-Spektren mit dem elektrischen Feld für endliche Pulse werden alle lokalen Zustände angeregt, sodass keine Unterscheidung in die Fälle *eeg* und *ege* erfolgt. Der lokale Übergangsdipolmomentoperator wird folglich so, wie er in den Gleichungen (2.105) - (2.107) definiert ist, eingesetzt. Die Zentralfrequenz von  $\omega_l = 1.0 \text{ eV}$  und die zeitliche Halbwertsbreite von  $\text{fwhm}_t = 10 \text{ fs}$  bedingen, dass im Spektrum im Vergleich zum elektrischen Feld im impulsiven Limit durch die kleinere spektrale Breite der Pulse deutlich weniger Peaks erscheinen. Hauptsächlich lassen sich zwei Peaks

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

identifizieren, die im 2D-Spektrum entsprechend markiert sind. Die beiden Peaks sind  $(E_{t'}, E_\tau) = (E_{F_7}^T - E_{D_6}^T, E_{D_6}^T - E_G^T)$  und  $(E_{t'}, E_\tau) = (E_{D_6}^T - E_{E_3}^T, E_{D_6}^T - E_G^T)$ . Die Spektren für den Vergleich der Jumpparameter  $k_M = 0$  und  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Hierbei sieht man – wie für die Fälle *eeg* und *ege* – den gleichen Einfluss der Relaxation. Durch den Zerfall der angeregten Zustände im Sinne der EEA verlieren die Peaks an Intensität und erfahren eine geringe Peakverbreiterung.

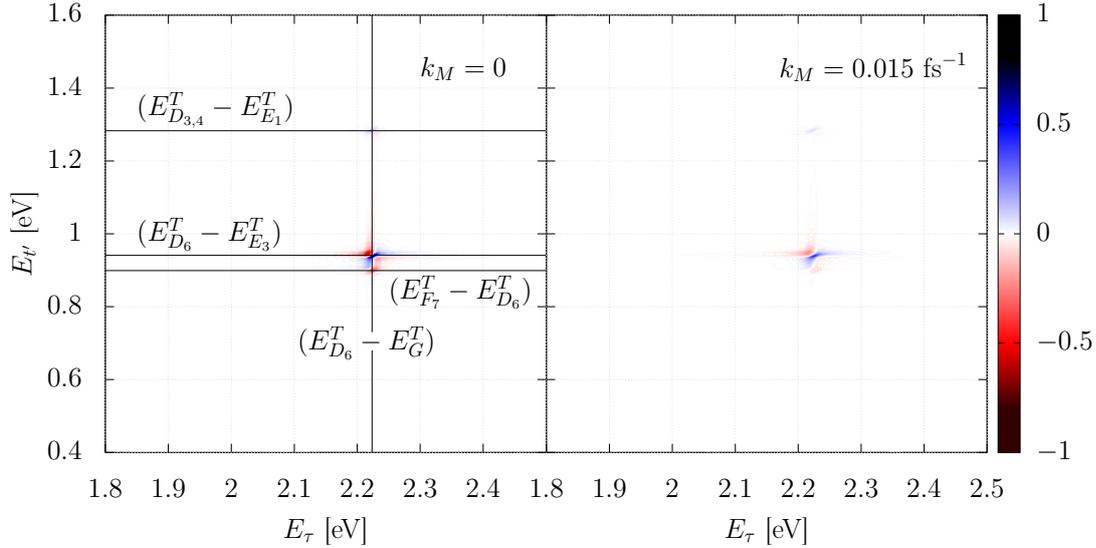


Abbildung 5.11: Vergleich der zweidimensionalen optischen Spektren für das elektrische Feld mit endlichen Pulsen für die Jumpparameter  $k_M = 0$  (links) und  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  (rechts). Die Normierung ist dabei auf den höchsten Peak des linken Spektrums gesetzt. Weiterhin beträgt die Kopplungskonstante  $K = 0.1 \text{ eV}$ .

## 5.6 Analyse des Signals fünfter Ordnung im Hinblick auf die Populationszeit $T$

Die Analyse der 2D-Spektren konnte einen Eindruck über den Effekt vermitteln, den die Exziton-Exziton-Annihilation hat. Allerdings lassen sich aus der graphischen Auftragung des Signals nur qualitative Aussagen über den Annihilierungsprozess treffen. Weiterhin zeigen die 2D-Spektren in den betrachteten Fällen keine ausgeprägten Unterschiede für die Jumpparameter  $k_M = 0$  und  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$ . Gerade im Hinblick auf die Unterscheidung der Fälle *eeg* und *ege* wird daher das Signal fünfter Ordnung in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$  untersucht. Die Spektren werden dazu im Bereich von 0 bis 115 fs – sowohl für die Verzögerungszeit  $\tau$ , als auch die Detektionszeit  $t'$  – berechnet und für einen bestimmten Energiebereich integriert, wobei der Jumpparameter  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  beträgt. Das elektrische Feld wird vorerst im impulsiven Limit angewandt. Das integrierte Signal  $\bar{\sigma}(T)$  erhält man auf folgende Weise:

$$\bar{\sigma}(T) = \int_{2.20}^{2.24} dE_\tau \int_{0.88}^{0.92} dE_{t'} |S(E_{t'}, T, E_\tau)|. \quad (5.15)$$

Die Populationszeit  $T$  wird für die Berechnungen von 0 bis 400 fs variiert. Die Integrationsgrenzen liegen dabei für  $E_\tau$  im Bereich [2.20,2.24] eV und für  $E_{t'}$  im Bereich [0.88,0.92] eV. Dieses Integrationsfenster schließt den Peak  $(E_{t'}, E_\tau) = (E_{F_7}^T - E_{D_6}^T, E_{D_6}^T - E_G^T)$  ein und ist bereits in den Spektren 5.9 und 5.10 mit einem schwarzen Rahmen markiert.

Der gewählte Peak wird durch den Pfad des Feynman-Diagramms V beschrieben. Dieses ist zur Veranschaulichung nochmals in Abbildung 5.12 dargestellt. Der Peak eignet sich deshalb gut zur Analyse des Signals in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$ , da er sowohl im 2D-Spektrum für die Fälle *eeg* und *ege*, als auch im Spektrum für das elektrische Feld mit endlichen Pulsen sichtbar ist und somit eine nicht vernachlässigbare Intensität besitzt. Außerdem zeigt das entsprechende Feynman-Diagramm eine Abhängigkeit von den doppelt angeregten Zuständen  $|D_n\rangle$  entlang  $T$ . Dies ist vor allem für eine Interpretation hinsichtlich der Exziton-Exziton-Annihilation von Bedeutung. Daraus schließt man weiterhin, dass das Signal für die Populationszeit Oszillationen in Abhängigkeit der Energiedifferenzen  $|E_{D_n}^T - E_{D_m}^T|$  aufweist.

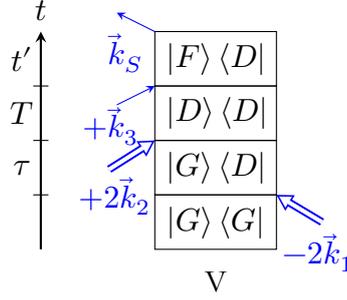


Abbildung 5.12: Doppelseitiges Feynman-Diagramm V.<sup>1</sup>

Die integrierten Signale für die beiden Fälle *eeg* und *ege* sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Kurven sind für ihren jeweiligen Startwert bei  $T = 0$  auf eins normiert. Das Hintergrundsignal wurde subtrahiert, sodass die Signale für lange Populationszeiten  $T$  gegen null konvergieren. Die blaue Kurve stellt das integrierte Signal für den Fall *eeg*,  $\bar{\sigma}_{eeg}(T)$ , dar, die schwarze Kurve steht für das Signal des Falls *ege*,  $\bar{\sigma}_{ege}(T)$ .

Betrachtet man zunächst den Fall *eeg*, so stellt man fest, dass das integrierte Signal wie erwartet Oszillationen zeigt. Dabei ist die Oszillationsperiode:

$$T_D = \frac{2\pi\hbar}{|E_{D_1}^T - E_{D_6}^T|} = 9.25 \text{ fs.} \quad (5.16)$$

Dies entspricht der Energiedifferenz zwischen den Zuständen  $|D_1\rangle$  und  $|D_6\rangle$ , die bei  $(E_{D_1}^T - E_{D_6}^T) = 0.447 \text{ eV}$  liegt. Weiterhin zeigt das Signal einen Zerfall für lange Populationszeiten, der mit dem Annihilierungsprozess korreliert.

Die Kurve für den Fall *ege* weist ebenfalls Oszillationen auf. Hier kann einerseits die Oszillationsperiode

$$T_D = \frac{2\pi\hbar}{|E_{D_1}^T - E_{D_3}^T|} = 18.5 \text{ fs} \quad (5.17)$$

identifiziert werden. Sie korreliert direkt mit der Energiedifferenz  $(E_{D_1}^T - E_{D_3}^T) = 0.224 \text{ eV}$ . Andererseits treten ab einer Populationszeit von  $T \approx 100 \text{ fs}$  weitere Oszillationen mit einer anderen Frequenz auf. Hierbei kann die Oszillationsperiode

$$T_D = \frac{2\pi\hbar}{|E_{E_3}^T - E_{E_1}^T|} = 7.31 \text{ fs} \quad (5.18)$$

<sup>1</sup> Reproduced from Ref. [55], with the permission of AIP Publishing.

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilierung anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

festgestellt werden. Diese Oszillationen können auf den Einfluss von Peaks in direkter Umgebung des betrachteten Peaks auf das Signal zurückgeführt werden. Mit fortschreitender Populationszeit nimmt die Amplitude dieser Oszillationen zu, da der betrachtete Peak aufgrund der Exziton-Exziton-Annihilierung zerfällt und somit die benachbarten Beiträge an Bedeutung gewinnen. Dieser Zerfall spiegelt sich auch in der Abnahme des Signals für lange Populationszeiten wider.

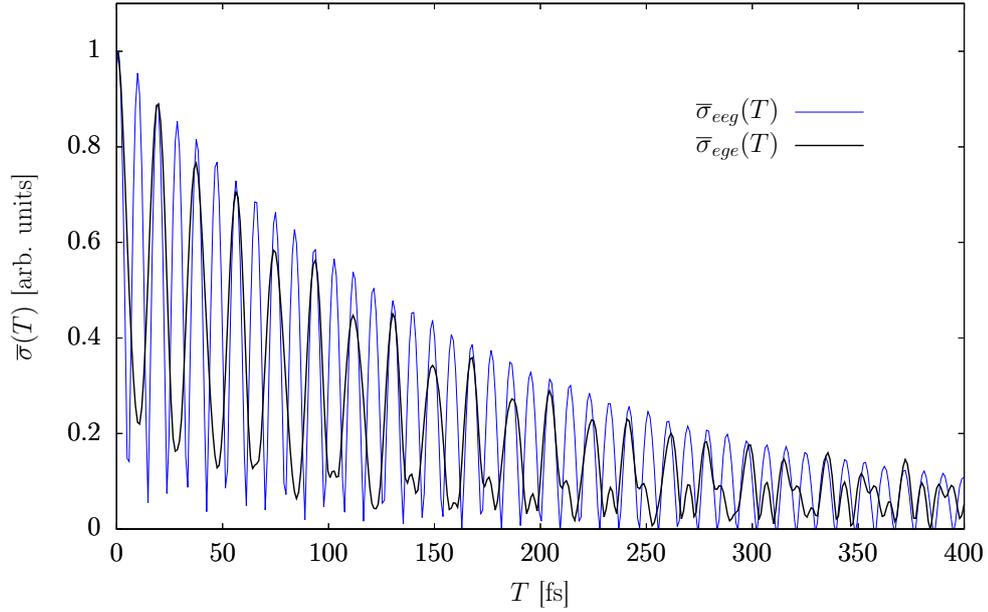


Abbildung 5.13: Vergleich der integrierten Signale  $\bar{\sigma}(T)$  für die Fälle *eeg* (blaue Kurve) und *ege* (schwarze Kurve). Der Anfangswert ist in beiden Fällen auf eins normiert. Der Jumpparameter ist  $k_M=0.015 \text{ fs}^{-1}$  und die Kopplungskonstante liegt bei  $K = 0.1 \text{ eV}$ . Das Hintergrundsignal wurde subtrahiert.

Die Population der doppelt angeregten Eigenzustände kann als eine Art Maß für den Annihilierungsprozess angesehen werden. Sie berechnet sich wie folgt:

$$P_D(t) = \sum_{n=1}^6 |d_n(t)|^2. \quad (5.19)$$

In den Abbildungen 5.14 und 5.15 sind die integrierten Signale  $\bar{\sigma}_{eeg}(T)$  und  $\bar{\sigma}_{ege}(T)$  mit den zugehörigen Populationen  $P_{eeg}^D(t)$  und  $P_{ege}^D(t)$  entsprechend für die Fälle *eeg* und *ege* dargestellt.

## 5 Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilation anhand der Populationsdynamik und der 2D-Spektren des elektronischen Trimers

In beiden Fällen stimmen der Verlauf des integrierten Signals und der Population der doppelt angeregten Eigenzustände gut überein. Dies zeigt, dass das integrierte Signal genutzt werden kann, um die Exziton-Exziton-Annihilation zu untersuchen [53].

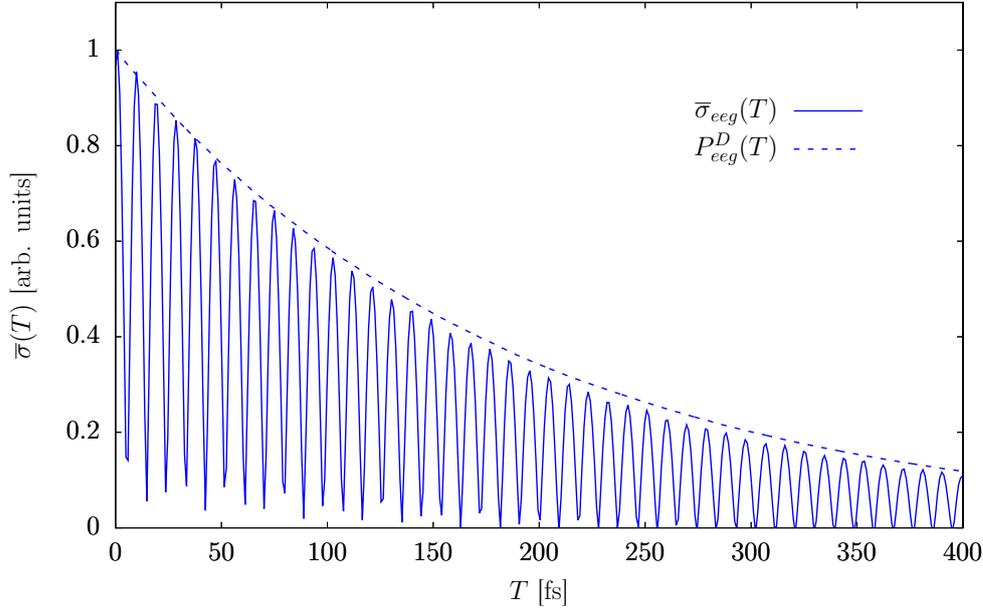


Abbildung 5.14: Vergleich des integrierten Signals  $\bar{\sigma}_{eeg}(T)$  (durchgezogene Linie) mit der Population der doppelt angeregten Zustände  $P_{eeg}^D(t)$  (gestrichelte Linie) für den Fall *eeg*. Der Jumpparameter liegt bei  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und die Kopplungskonstante beträgt  $K = 0.1 \text{ eV}$ . Die Normierung der Kurven ist dabei jeweils für den Anfangswert auf eins gesetzt.

Vergleicht man nun den Zerfall der beiden Fälle *eeg* und *ege* miteinander, so kann man feststellen, dass das Signal  $\bar{\sigma}_{ege}(T)$  schneller zerfällt als das Signal im Fall *eeg*. Dies lässt darauf schließen, dass der Annihilierungsprozess im Fall *ege* effektiver ist. Ein Blick auf die Relaxationsrate der doppelt angeregten Zustände,

$$k_D = \sum_{n=D_1}^{D_6} \sum_m k_{nm}^{\text{inter}}, \quad (5.20)$$

bestätigt diese Annahme. Für den Fall *eeg* beträgt sie  $k_D = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$ , wohingegen sie für den Fall *ege* bei dem höheren Wert von  $k_D = 2.78 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$  liegt. Dies ist dahingehend eine interessante Feststellung, da im Vorfeld erwartet wurde, dass der Fall *eeg*,

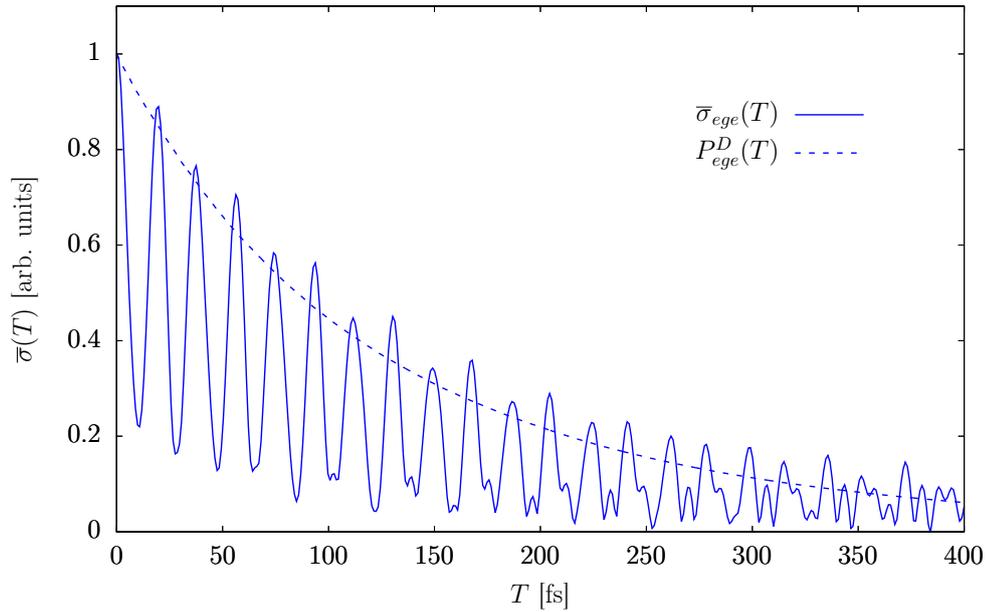


Abbildung 5.15: Vergleich des integrierten Signals  $\bar{\sigma}_{ege}(T)$  (durchgezogene Linie) mit der Population der doppelt angeregten Zustände  $P_{ege}^D(t)$  (gestrichelte Linie) für den Fall *ege*. Der Jumpsparameter liegt bei  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und die Kopplungskonstante beträgt  $K = 0.1 \text{ eV}$ . Die Normierung der Kurven ist dabei jeweils für den Anfangswert auf eins gesetzt.

bei dem die EEA direkt nach Anregung ablaufen kann, einen effektiveren Zerfall zeigen würde als der Fall *ege*, der Exzitonendiffusion einschließt. Offenbar ist dies jedoch nur zu sehr kurzen Zeiten der Fall, nachdem die Populationsdynamik für  $K = 0.1 \text{ eV}$  ebenso gezeigt hat, dass die Verzögerung des Anstiegs der Population  $P_f^D(t)$  bei wenigen Femtosekunden liegt. Der Effekt könnte demnach z.B. für ein größeres Modellsystem sichtbar werden, bei dem die Exzitonen über mehrere Monomereinheiten wandern müssen, bevor sie annihilieren können.

### 5.6.1 Das elektrische Feld mit endlichen Pulsen

Schließlich wird die Dynamik entlang der Populationszeit  $T$  für das elektrische Feld mit endlichen Pulsen betrachtet. Analog zu den Untersuchungen für das impulsive Limit wurden die Spektren im Bereich von 0 bis 115 fs für  $\tau$  und  $t'$  und für den Jumpsparameter  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  sowie die Kopplungskonstante  $K = 0.1 \text{ eV}$  berechnet.

Das integrierte Signal ergibt sich in diesem Fall folgendermaßen:

$$\bar{\sigma}(T) = \int_{2.0}^{2.4} dE_{\tau} \int_{0.8}^{1.4} dE_{t'} |S(E_{t'}, T, E_{\tau})|. \quad (5.21)$$

Dabei sind die Integrationsgrenzen auf den gesamten Bereich des 2D-Spektrums gesetzt. Dabei liegt – wie bereits erwähnt – auch der Peak, dessen Integration im Fall des impulsiven Limits untersucht wurde, innerhalb des Integrationsbereichs. Das integrierte Signal ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Man sieht, dass der Zerfallsverlauf prinzipiell dem der Fälle *eeg* und *ege* entspricht. Das Signal zeigt jedoch keine Oszillationen und weist für kurze Populationszeiten  $T$  ein transientes Verhalten auf. Dieses resultiert daraus, dass zu kurzen Zeiten die Pulse zwei und drei überlappen und demnach ein solches Verhalten im Signal induzieren können.

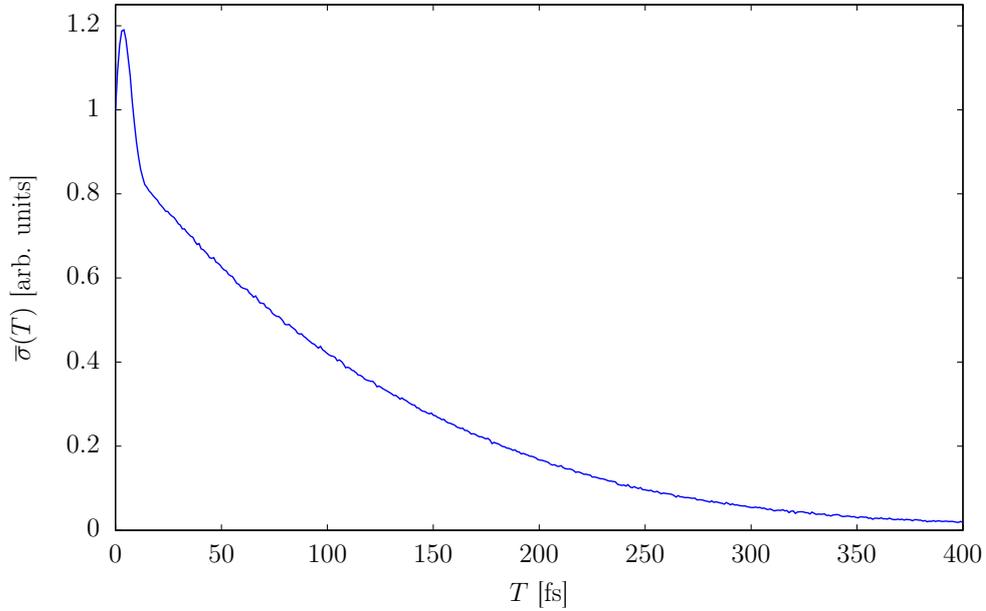


Abbildung 5.16: Integriertes Signal für das elektrische Feld mit endlichen Pulsen. Die Kurve ist für ihren Startwert auf eins normiert und das Hintergrundsignal wurde subtrahiert. Der Jumpparameter liegt bei  $k_M = 0.015 \text{ fs}^{-1}$  und die Kopplungskonstante hat den Wert  $K = 0.1 \text{ eV}^2$ .

---

## 6 Zusammenfassung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Exzitonendynamik molekularer Aggregate, die nach Mehrphotonen-Anregung auf ultrakurzer Zeitskala stattfindet. Hierbei liegt der Fokus auf der Charakterisierung der Exziton-Exziton-Annihilierung (EEA) mithilfe von zweidimensionaler optischer Spektroskopie fünfter Ordnung. Dazu werden zwei verschiedene Modellsysteme implementiert: Das elektronische Homodimer und das elektronische Homotrimer-Modell, wobei Letzteres eine Erweiterung des Dimer-Modells darstellt. Die Kopplung des quantenmechanischen Systems an die Umgebung wird mithilfe des Quantum-Jump-Ansatzes umgesetzt. Besonderes Interesse kommt der Analyse des Signals fünfter Ordnung in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$  zu.

Der Prozess der EEA kann in molekularen Aggregaten erfolgen, wenn zwei benachbarte Monomere einfach angeregt sind. Es kommt zu einer elektronischen Kopplung dieses Zustands an jenen, bei dem sich ein Monomer in seinem zweifach angeregten Zustand befindet und das benachbarte Monomer indes im Grundzustand ist. Das doppelt angeregte Monomer kann durch Wechselwirkung mit der Umgebung mittels Interband-Relaxation in den einfach angeregten Zustand zerfallen. In der Bilanz ist auf diese Weise Exzitonenergie annihilert worden.

Damit ein solcher lokaler Zustand, wie es der Startzustand der Exziton-Exziton-Annihilierung ist, eingenommen werden kann, muss ein Wellenpaket der doppelt angeregten Eigenzustände vorliegen. Denn nur eine Superposition der Eigenzustände ermöglicht es, dass sich das quantenmechanische System selbst in einem lokalisierten Zustand befindet. Im Umkehrschluss bedeutet dies wiederum, dass der Annihilierungsprozess nur ablaufen kann, wenn ein Wellenpaket existiert.

Die Berechnung der zweidimensionalen optischen Spektren wird mithilfe der Methode der Störungstheorie fünfter Ordnung durchgeführt. Mittels zweifacher Fouriertransformation der Polarisation, welche die Messgröße darstellt, wird die Spektralfunktion erhalten. Diese ergibt – graphisch aufgetragen – das zweidimensionale Spektrum. Aus dem Spektrum lassen sich qualitative Aussagen über die energetische Struktur des betrachteten molekularen Aggregats ableiten. Für eine quantitative Analyse der Zerfalldynamik wird das integrierte

Signal in Abhängigkeit der Populationszeit  $T$  betrachtet.

Anhand des Dimer-Modells als kleinstmögliches Aggregat lassen sich bereits gute Vorhersagen auch über das Verhalten größerer molekularer Aggregate treffen. Bei der Analyse der Ergebnisse werden zunächst zwei Fälle unterschieden. Einerseits gibt es den Fall der direkten Relaxation der angeregten Zustände, welcher keiner elektronischen Kopplung bedarf. Andererseits schließt man durch die elektronische Kopplung der lokalen, angeregten Zustände die EEA in die Betrachtung ein. Hierbei kann ebenso direkte Relaxation auftreten, wodurch sich die beiden Fälle nicht gänzlich voneinander trennen lassen. Jedoch kann der Einfluss des Annihilierungsprozesses im direkten Vergleich der beiden Fälle abgeschätzt werden.

Im Fall direkter Relaxation verhält sich das oszillierende Signal für lange Populationszeiten folgendermaßen: Die Oszillationen treten um ein sich nicht veränderndes Hintergrundsignal auf und werden mit fortschreitender Zeit und Relaxation gedämpft. Im Gegensatz dazu findet man ein anderes Verhalten des Signals, wenn der Fall analysiert wird, der zusätzlich die EEA umfasst. Hier tritt neben der Dämpfung der Oszillationen ein Zerfall des Signals auf. Das Signal konvergiert in diesem Fall folglich bis zu einem bestimmten Hintergrundsignal. Dieser Zerfall korreliert mit der EEA. Dies zeigt, dass die zweidimensionale optische Spektroskopie genutzt werden kann, um den Annihilierungsprozess zu charakterisieren.

Innerhalb des Modells des Dimers wird neben der Unterscheidung der Fälle der direkten Relaxation und der EEA zudem der Einfluss der Intraband-Relaxation untersucht. Die Intraband-Relaxation kann bekanntermaßen im Grenzfall dazu führen, dass lediglich ein einziger Eigenzustand eines elektronischen Bands besetzt ist. Dies hat zur Folge, dass innerhalb des entsprechenden Bands kein Wellenpaket mehr vorliegt. Geschieht dies innerhalb der doppelt angeregten Zustände, führt es zu einer Blockierung der EEA. Sowohl die Analyse der Populationsdynamik, als auch die Betrachtung des Signals für lange Populationszeiten zeigen diesen Effekt. Zunehmende Intraband-Relaxation verhindert den Austausch zwischen den lokalen Zuständen, der essentiell für den Annihilierungsprozess ist, und führt zu einem schnelleren Zerfall des Signals fünfter Ordnung.

Das elektronische Trimer-Modell erweitert das Dimer-Modell um eine Monomereinheit. Somit befinden sich die Exzitonen im Anschluss an die Anregung nicht mehr unvermeidlich nebeneinander, wie es im Dimer der Fall ist. Es gibt zusätzlich eine Konfiguration, bei der sich die Exzitonen zunächst zueinander bewegen müssen, bevor die Startbedin-

gung des Annihilierungsprozesses gegeben ist und somit EEA stattfinden kann. Dieser zusätzliche Schritt wird auch Exzitonendiffusion genannt.

Um diesen Aspekt eingehend untersuchen zu können, werden zwei verschiedene Fälle lokaler Monomeranregung definiert: Der Fall *eeg*, der in seinen Eigenschaften der Situation des Dimers entspricht, und der Fall *ege*, der explizit Exzitonendiffusion behandelt. In beiden Fällen resultiert ein oszillierendes Signal, das mit steigender Populationszeit an Intensität verliert. Dieser Zerfall wird mit dem Annihilierungsprozess assoziiert. Entgegengesetzt der Erwartungen zeigt sich jedoch, dass die EEA im Fall *ege* effektiver ist als im Fall *eeg* – obwohl zusätzlich Exzitonendiffusion stattfindet. Der effektivere Ablauf der EEA für den Fall *ege* kann im Fall der vorliegenden Dissertation auf das unterschiedliche Zerfallsverhalten der Eigenzustände zurückgeführt werden, die zum Wellenpaket beitragen.

Die Ergebnisse legen nahe, dass das erwartete Verhalten – im Vergleich zum tatsächlichen – nur zu sehr kurzen Zeiten im Femtosekundenbereich auftritt und somit die Zeitskala der Exzitonendiffusion im Falle des Trimers nicht sichtbar wird. Es bedarf demnach eines größeren Modellsystems, bei dem sich der Effekt der zeitverzögert eintretenden EEA deutlich in der Zerfallsdynamik manifestieren kann.

---

## 7 Summary

This work addresses the exciton dynamics of molecular aggregates which occur after femtosecond multi-photon laser excitation. Thereby, the focus is on the characterization of exciton–exciton annihilation (EEA) via fifth order two dimensional optical spectroscopy. Two model systems are employed: the electronic homodimer model and the electronic homotrimer model, where the latter one is an extension of the dimer system. The systems are coupled to the surrounding. In the numerical calculation, the system–bath interaction is realized via the quantum jump approach. Particular attention is paid to energy-integrated spectra as a function of the population time  $T$ .

In molecular aggregates, EEA can take place if two excitons reside next to each other, i.e. two neighboring monomer units are singly excited. As a result of electronic coupling, the system undergoes the time evolution into another localized state where one monomer is higher excited whereas the other one is in its ground state. The doubly excited monomer may decay into its first excited state via interband relaxation due to interaction with the surrounding. Comparing the initial and final state, one finds that there is a deficiency of excitation energy, thus one exciton is canceled on behalf of EEA.

The system evolves in its eigenstates which are naturally delocalized. To assume a localized state, a superposition of eigenstates is necessary. This linear combination is called a wave packet. The wave packet motion corresponds to a change in the probability density, and thus to the step of the electronic coupling within the annihilation process. In other words, the exciton–exciton annihilation cannot occur if there is no wave packet.

The two dimensional optical spectra are calculated via fifth order perturbation theory. By 2D Fourier transformation of the polarization, one obtains the two dimensional spectra. Qualitative statements about the electronic structure and dynamics of the considered molecular aggregate can be made when analyzing the spectra. To quantitatively study the decay mechanisms, the energy-integrated signal as a function of the population time  $T$  is regarded.

The dimer is the smallest molecular aggregate, but it is a good reference system if larger aggregates are supposed to be understood. Regarding the calculations within the dimer model, two pathways are distinguished: on one hand the direct relaxation pathway of the

doubly excited monomer states – excluding the possibility of population transfer via electronic coupling –, on the other hand the pathway that allows for electronic coupling and thus includes EEA. As the second pathway also covers direct relaxation, the two cases cannot be completely unraveled. It is nevertheless possible to get an insight into the impact of the annihilation process on the signal if the results of the two pathways are compared. The results show considerable differences. In case of the direct relaxation, the signal exhibits oscillations that appear around a value of zero if the background signal is subtracted. These oscillations are damped for increasing time and direct relaxation. On the contrary, the signal for the pathway including EEA shows a decay behavior in addition to the oscillations. In this case the signal converges to its background signal, and analogous to the direct relaxation case, the oscillations are damped. This indicates that two dimensional optical spectroscopy can be used to monitor the annihilation process.

Beside the difference between direct relaxation and EEA, the effect of intraband relaxation is studied. Intraband relaxation can drive the system into the lowest eigenstate of an electronic band. As a consequence, the wave packet character in the respective electronic band is destroyed. This hinders the EEA. For a detailed investigation, population dynamics as well as 2D spectra were calculated. The results display that increasing the intraband relaxation inhibits the population transfer between the localized states of the system. This however is a crucial part of the annihilation process. Furthermore, intraband relaxation causes a faster decay of the fifth order signal.

In extending the dimer model system by one monomer unit, one obtains the electronic trimer model system. Within this model, the situation after excitation differs from the one in the dimer model. The excitons do not exclusively reside next to each other so that EEA is immediately possible, but there is also another situation where the external monomer units are excited. In that case, the excitons have to diffuse to each other before they eventually meet and the annihilation process starts. This exciton diffusion introduces an additional time scale.

For a comprehensive analysis, two cases of initial excitation are defined: the case *eeg* which corresponds to the situation found for the dimer model, and the case *ege* which includes exciton diffusion. Both cases result in an oscillating signal that shows a decay behavior for long population times. As mentioned before, this decay is associated with the annihilation process. It was expected that the EEA is more effective for the situation *eeg* which, surprisingly, is not the case. In fact, the curves for the situation *ege* exhibit a faster decay despite exciton diffusion. The faster decay is related to the different decay behavior of the

eigenstates involved in the wave packet in one or the other case.

The results suggest that the expected properties of the case *ege* are merely correct at very short times around a few femtoseconds. Within the trimer model, the additional time scale for the exciton diffusion doesn't show in the results. In particular, it requires a larger model system for the effect of the delayed EEA to be seen in the regarded signal.

---

# A Anhang

## A.1 Diagonalisierung des System-Hamiltonoperators des Dimers

Für die Diagonalisierung wird der System-Hamiltonoperator für das Dimer  $\hat{H}^D$  (vgl. Gleichung (2.2)) in drei Teil-Hamiltonoperatoren unterteilt, die jeweils die Informationen zu den einfach angeregten Zuständen ( $\hat{H}_E$ ), den doppelt angeregten Zuständen ( $\hat{H}_D$ ) und den dreifach angeregten Zuständen ( $\hat{H}_F$ ) enthalten. Sie setzen sich wie folgt zusammen:

$$\hat{H}_E = \begin{pmatrix} E_{eg}^D & J \\ J & E_{ge}^D \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

$$\hat{H}_D = \begin{pmatrix} E_{fg}^D & K & 0 \\ K & E_{ee}^D & K \\ 0 & K & E_{gf}^D \end{pmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

$$\hat{H}_F = \begin{pmatrix} E_{fe}^D & L \\ L & E_{ef}^D \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Im nächsten Schritt müssen die charakteristischen Polynome  $p_n(\lambda^n)$  aufgestellt werden. Diese bilden sich aus der Determinante des jeweiligen Teil-Hamiltonoperators, von dessen Diagonale der Parameter für die Eigenwerte  $\lambda^n$  subtrahiert wird:

$$p_n(\lambda^n) = \det(\hat{H}_n - \lambda^n \mathbf{I}) \quad \text{mit } n \in \{E, D, F\}. \quad (\text{A.4})$$

Im Folgenden wird zuerst der Teil-Hamiltonoperator für die einfach angeregten Zustände diagonalisiert.

Das charakteristische Polynom setzt sich wie folgt zusammen und ergibt ausgeschrieben:

$$p_E(\lambda^E) = \det(\hat{H}_E - \lambda^E \mathbf{I}) = (\lambda^E)^2 - \lambda^E(E_{eg}^D + E_{ge}^D) + E_{eg}^D E_{ge}^D - J^2. \quad (\text{A.5})$$

Dadurch dass sich die vorliegende Arbeit auf das Homodimer beschränkt, gilt:  $E_{eg}^D = E_{ge}^D$ . Somit kann die quadratische Gleichung gelöst werden und man erhält die beiden Eigenenergien  $\lambda_{0,1}^E$  der einfach angeregten Zustände:

$$\lambda_{0,1}^E = E_{eg}^D \mp J. \quad (\text{A.6})$$

Um die zugehörigen Eigenvektoren  $\vec{s}_{\lambda_0^E}$  und  $\vec{s}_{\lambda_1^E}$  zu bestimmen, müssen die folgenden Gleichungen gelöst werden:

$$(\hat{H}_E - \lambda_{0,1}^E \mathbf{I})\vec{s} = 0. \quad (\text{A.7})$$

Die Eigenvektoren haben nach Lösung der jeweiligen Gleichung die Form:

$$\vec{s}_{\lambda_0^E} = a \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

und

$$\vec{s}_{\lambda_1^E} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.9})$$

Dabei ist  $a$  ein Normierungsfaktor, der aus der Normierung der Eigenvektoren auf eins resultiert:  $|a|^2(|s_1|^2 + |s_2|^2) = 1$ . Er nimmt den Wert  $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$  an.

Als Nächstes wird die Diagonalisierung des Teil-Hamiltonoperators  $\hat{H}_D$  der doppelt angeregten Zustände durchgeführt. Um die Gleichungen nicht zu unübersichtlich zu gestalten, wird sich bereits vor Bildung des charakteristischen Polynoms auf das Homodimer ( $E_{fg}^D = E_{gf}^D$ ) beschränkt.

Somit lässt sich das charakteristische Polynom  $p_D(\lambda^D)$  wie folgt schreiben und ergibt berechnet:

$$\begin{aligned} p_D(\lambda^D) &= \det(\hat{H}_D - \lambda^D \mathbf{I}) \\ &= - [(\lambda^D)^2 - \lambda^D(E_{ee}^D + E_{fg}^D) + E_{fg}^D E_{ee}^D - 2 K^2] (\lambda^D - E_{fg}^D). \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Die Lösung des Polynom dritten Grades führt zu den drei Eigenenergien der doppelt angeregten Zustände

$$\lambda_{0,2}^D = \frac{1}{2} (E_{ee}^D + E_{fg}^D \mp \sqrt{(\Delta E_D)^2 + 8 K^2}) \quad (\text{A.11})$$

und

$$\lambda_1^D = E_{fg}^D. \quad (\text{A.12})$$

Hierbei wird die Energiedifferenz zwischen den lokalen Zuständen  $|ee\rangle$  und  $|fg\rangle$  bzw.  $|gf\rangle$  als  $\Delta E_D = E_{ee}^D - E_{fg}^D$  definiert. Die folgenden Gleichungen müssen gelöst werden, um die drei den Eigenwerten zugehörigen Eigenvektoren zu erhalten:

$$(\hat{H}_D - \lambda_{0,1,2}^D \mathbf{I}) \vec{s} = 0. \quad (\text{A.13})$$

Die Eigenvektoren nehmen die folgende Form an:

$$\vec{s}_{\lambda_0^D} = b \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\Delta E_D - \sqrt{\Delta E_D^2 + 8K^2}}{2K} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.14})$$

$$\vec{s}_{\lambda_1^D} = a \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.15})$$

$$\vec{s}_{\lambda_2^D} = b \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\Delta E_D + \sqrt{\Delta E_D^2 + 8K^2}}{2K} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.16})$$

Aus der Normierung  $|a|^2(|s_1|^2 + |s_2|^2 + |s_3|^2) = 1$  bzw.  $|b|^2(|s_1|^2 + |s_2|^2 + |s_3|^2) = 1$  folgen die Normierungsfaktoren  $a$  und  $b$ . Sie haben die Werte  $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$  und  $b = \frac{1}{\sqrt{s_2^2+2}}$ .

Betrachtet man zusätzlich zum Homodimer den Fall, dass alle drei lokalen doppelt angeregten Zustände die gleiche Energie annehmen, also  $\Delta E_D = 0$  gilt, vereinfachen sich die Ausdrücke für die Eigenenergien  $\lambda_{0,2}^D$  und die Eigenvektoren  $\vec{s}_{\lambda_{0,2}^D}$ . Man erhält:

$$\lambda_{0,2}^D = E_{fg}^D \mp \sqrt{2}K, \quad (\text{A.17})$$

$$\vec{s}_{\lambda_0^D} = b \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.18})$$

und

$$\vec{s}_{\lambda_2^D} = b \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.19})$$

mit  $b = \frac{1}{2}$ .

Die Diagonalisierung des Teil-Hamiltonoperators  $\hat{H}_F$  für die dreifach angeregten Zustände ist im Ablauf sehr ähnlich jener für  $\hat{H}_E$ . Sie unterscheidet sich lediglich in der Bezeichnung der Energien und der Kopplung. So berechnet sich das charakteristische Polynom folgendermaßen:

$$p_F(\lambda^F) = \det(\hat{H}_F - \lambda^F \mathbf{I}) = (\lambda^F)^2 - \lambda^F(E_{fe}^D + E_{ef}^D) + E_{fe}^D E_{ef}^D - L^2. \quad (\text{A.20})$$

Mit der Beschränkung auf das Homodimer ( $E_{fe}^D = E_{ef}^D$ ) erhält man die Eigenenergien der beiden dreifach angeregten Eigenzustände:

$$\lambda_{0,1}^F = E_{fe}^D \mp L. \quad (\text{A.21})$$

Die Lösung der Gleichungen

$$(\hat{H}_F - \lambda_{0,1}^F \mathbf{I})\vec{s} = 0 \quad (\text{A.22})$$

führt zu den beiden Eigenvektoren

$$\vec{s}_{\lambda_0^F} = a \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.23})$$

und

$$\vec{s}_{\lambda_1^F} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.24})$$

Analog zur Berechnung der Eigenvektoren der einfach angeregten Zustände ergibt sich ein Normierungsfaktor von  $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ .

## A.2 Zusammenhang zwischen der reduzierten Dichtematrix und der stochastischen Wellenfunktion

Der in dieser Arbeit eingesetzte Quantum-Jump-Ansatz ist ein wellenfunktionsbasierter Ansatz. Hier tritt eine stochastische Wellenfunktion auf. In diesem Kapitel soll der Zusammenhang zwischen dieser Wellenfunktion und der reduzierten Dichtematrix herausgearbeitet werden [67].

Zunächst definiert man sich den Operator  $\hat{A}(t)$ . Diese Funktion lautet:

$$\hat{A}(t) \equiv \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} |\psi_r(t)\rangle \langle \psi_r(t)|. \quad (\text{A.25})$$

Dabei ist  $|\psi_r(t)\rangle$  der Zustandsvektor des quantenmechanischen Systems pro Trajektorie  $r$ . Hier soll nun gezeigt werden, dass  $A(t)$  der Dichtematrix des Systems entspricht:

$$\hat{\rho}(t) = \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} |\psi_r(t)\rangle \langle \psi_r(t)|. \quad (\text{A.26})$$

Die Spur über die System-Freiheitsgrade muss dann dem Erwartungswert eines System-Operators  $\hat{O}$  entsprechen:

$$\text{Tr}[\hat{O}\hat{\rho}(t)] = \frac{1}{N_{\text{run}}} \sum_{r=1}^{N_{\text{run}}} \langle \psi_r(t) | \hat{O} | \psi_r(t) \rangle. \quad (\text{A.27})$$

Der Operator  $\hat{A}(t)$  zum Zeitpunkt  $t + dt$  setzt sich aus der Summe der Anteile für die kohärente Propagation ( $\hat{A}_{\text{coh}}$ ) und den Sprung zwischen Energieniveaus ( $\hat{A}_{\text{jump}}$ ) zusammen:

$$\hat{A}(t + dt) = \hat{A}_{\text{coh}} + \hat{A}_{\text{jump}}. \quad (\text{A.28})$$

Dabei ist der Anteil für die kohärente Propagation folgendermaßen definiert:

$$\hat{A}_{\text{coh}} = C(t) N_{\text{run}} \frac{1}{N_{\text{run}}} |\psi_{\text{coh}}(t + dt)\rangle \langle \psi_{\text{coh}}(t + dt)|. \quad (\text{A.29})$$

Setzt man den Zustandsvektor der kohärenten Propagation  $|\psi_{\text{coh}}(t + dt)\rangle$  ein, erhält man:

$$\hat{A}_{\text{coh}} = \sum_n \sum_m |m\rangle \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)dt - \frac{1}{2}(\Gamma_m + \Gamma_n)dt} c_n^*(t) c_m(t). \quad (\text{A.30})$$

Anschließend kann eine Taylorentwicklung bis zur ersten Ordnung durchgeführt werden und man erhält:

$$\begin{aligned}\hat{A}_{\text{coh}} &= \sum_n \sum_m |m\rangle \langle n| c_n^*(t) c_m(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} dt \sum_n \sum_m |m\rangle \langle n| c_n^*(t) c_m(t) (E_m - E_n) \\ &\quad - dt \sum_n \sum_m |m\rangle \langle n| c_n^*(t) c_m(t) \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} + \mathcal{O}(dt^2).\end{aligned}\tag{A.31}$$

Der Anteil für den Sprung von einem Zustand  $|n\rangle$  in einen Zustand  $|m\rangle$  lautet:

$$\hat{A}_{nm} = p_{\text{jump}}(t) N_{\text{run}} \frac{1}{N_{\text{run}}} |\psi_{\text{jump}}(t + dt)\rangle \langle \psi_{\text{jump}}(t + dt)|.\tag{A.32}$$

Der Gesamtanteil von  $\hat{A}(t)$  für alle Sprünge ist die Summe über  $\hat{A}_{nm}$  und kann ausgeschrieben werden, wenn man den Zustandsvektor für die Sprünge  $|\psi_{\text{jump}}(t + dt)\rangle$  explizit einsetzt:

$$\begin{aligned}\hat{A}_{\text{jump}} &= \sum_n \sum_m \hat{A}_{nm} \\ &= \sum_n \sum_m |m\rangle \langle m| k_{nm} |c_n(t)|^2 dt.\end{aligned}\tag{A.33}$$

Mit den bisher erlangten Erkenntnissen lässt sich Gleichung (A.28) auch folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned}\hat{A}(t + dt) &= \sum_n \sum_m |m\rangle \langle n| \rho_{mn}(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} dt \sum_n \sum_m |m\rangle \langle n| \rho_{mn}(t) (E_m - E_n) \\ &\quad - dt \sum_{n \neq m} |m\rangle \langle n| \rho_{mn}(t) \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} \\ &\quad + \sum_n \sum_m |m\rangle \langle m| (\rho_{nn}(t) k_{nm} - \rho_{mm}(t) k_{mn}) dt + \mathcal{O}(dt^2).\end{aligned}\tag{A.34}$$

Dafür wurde Folgendes definiert

$$\rho_{mn}(t) = c_n^*(t)c_m(t) \quad (\text{A.35})$$

und der Diagonalteil des letzten Summanden von  $\hat{A}_{\text{coh}}$  geschickt umgeformt:

$$\begin{aligned} & - dt \sum_{n=m} |m\rangle \langle m| |c_m(t)|^2 \Gamma_m \\ & = - dt \sum_n \sum_m |m\rangle \langle m| \rho_{mm}(t) k_{mn}. \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Hier wurde die Definition von  $\Gamma_m$ ,

$$\Gamma_m = \sum_n k_{mn}, \quad (\text{A.37})$$

genutzt.

Wenn man die reduzierte Dichtematrix unter Vornahme einiger Vereinfachungen [73, 100] wie folgt definiert

$$\frac{d\rho_{nn}}{dt} = \sum_m (\rho_{mm} k_{mn} - \rho_{nn} k_{nm}), \quad (\text{A.38})$$

$$\frac{d\rho_{mn}}{dt} = -\frac{i}{dt} \rho_{mn} (E_m - E_n) - \rho_{mn} \frac{\Gamma_m + \Gamma_n}{2} \quad \text{für: } n \neq m \quad (\text{A.39})$$

und mit Gleichung (A.34) vergleicht, sieht man, dass der Operator  $\hat{A}(t)$  der reduzierten Dichtematrix entspricht. Dies bedeutet ebenso, dass Gleichung (A.26) erfüllt ist.

### A.3 Analytische Berechnung des Beitrags des Feynman-Diagramms V zur Polarisation für das Trimer

Der analytische Ausdruck für den Pfad des doppelseitigen Feynman-Diagramms V für den Fall *ege* lautet:

$$\begin{aligned}
V = & -\frac{i\mathcal{A}_1^2\mathcal{A}_2^2\mathcal{A}_3\vec{\mu}_\epsilon^6}{32\hbar^5} \left[ (5 + 2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_7}^T - E_{D_6}^T)t'} \left( \frac{2}{75} \right. \right. & (\text{A.40}) \\
& + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_6}^T)T} + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_6}^T)T} \\
& + \left. \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_6}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_5}^T - E_{D_6}^T)t'} \left( \frac{2}{25} + \frac{1}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_6}^T)T} \right. \\
& + \frac{1}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_6}^T)T} + \left. \frac{2}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_6}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_4}^T - E_{D_6}^T)t'} \left( \frac{4}{75} + \frac{2}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_6}^T)T} \right. \\
& + \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_6}^T)T} + \left. \frac{4}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_6}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_3}^T - E_{D_6}^T)t'} \left( \frac{2}{25} + \frac{1}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_6}^T)T} \right. \\
& + \frac{1}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_6}^T)T} + \left. \frac{2}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_6}^T)T} \right) \\
& + (5 - 2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_6}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^T - E_{D_6}^T)t'} \left( \frac{2}{75} \right. \\
& + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_6}^T)T} + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_6}^T)T} \\
& + \left. \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_6}^T)T} \right) \\
& + (5 + 2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_4}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_7}^T - E_{D_4}^T)t'} \left( \frac{1}{6} \right. \\
& + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_4}^T)T} + \frac{1}{30} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_4}^T)T} \\
& + \left. \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_4}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_4}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_5}^T - E_{D_4}^T)t'} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_4}^T)T} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{10} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_4}^T)T} + \frac{1}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_4}^T)T} \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_4}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_4}^T - E_{D_4}^T)t'} \left( \frac{1}{3} + \frac{2}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_4}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_4}^T)T} + \frac{2}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_4}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_4}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_3}^T - E_{D_4}^T)t'} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_4}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{10} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_4}^T)T} + \frac{1}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_4}^T)T} \right) \\
& + (5 - 2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_4}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^T - E_{D_4}^T)t'} \left( \frac{1}{6} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_4}^T)T} + \frac{1}{30} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_4}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_4}^T)T} \right) \\
& + (5 + 2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_3}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_7}^T - E_{D_3}^T)t'} \left( \frac{1}{150} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_3}^T)T} + \frac{1}{30} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_3}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_3}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_3}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_5}^T - E_{D_3}^T)t'} \left( \frac{1}{50} + \frac{1}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_3}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{10} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_3}^T)T} + \frac{1}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_3}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_3}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_4}^T - E_{D_3}^T)t'} \left( \frac{1}{75} + \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_3}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_3}^T)T} + \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_3}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_3}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_3}^T - E_{D_3}^T)t'} \left( \frac{1}{50} + \frac{1}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_3}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{10} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_3}^T)T} + \frac{1}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_3}^T)T} \right) \\
& + (5 - 2\sqrt{6}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_3}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^T - E_{D_3}^T)t'} \left( \frac{1}{150} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_3}^T)T} + \frac{1}{30} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_3}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_1}^T - E_{D_3}^T)T} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left( 5 + 2\sqrt{6} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_7}^T - E_{D_1}^T)t'} \left( \frac{2}{75} \right. \\
& \quad + \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_1}^T)T} + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_1}^T)T} \\
& \quad \left. + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_1}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_5}^T - E_{D_1}^T)t'} \left( \frac{2}{25} + \frac{2}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_1}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_1}^T)T} + \frac{1}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_1}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_4}^T - E_{D_1}^T)t'} \left( \frac{4}{75} + \frac{4}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_1}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_1}^T)T} + \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_1}^T)T} \right) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_3}^T - E_{D_1}^T)t'} \left( \frac{2}{25} + \frac{2}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_1}^T)T} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{5} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_1}^T)T} + \frac{1}{25} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_1}^T)T} \right) \\
& + \left( 5 - 2\sqrt{6} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_G^T - E_{D_1}^T)\tau} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{F_1}^T - E_{D_1}^T)t'} \left( \frac{2}{75} \right. \\
& \quad + \frac{2}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_6}^T - E_{D_1}^T)T} + \frac{1}{15} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_4}^T - E_{D_1}^T)T} \\
& \quad \left. + \frac{1}{75} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{D_3}^T - E_{D_1}^T)T} \right) \Big].
\end{aligned}$$

#### A.4 Beweis der linearen Unabhängigkeit der Koeffizienten $d_n$ der doppelt angeregten Zustände des Trimers

Die Koeffizienten  $d_n$  der doppelt angeregten Zustände des Trimers sind genau dann linear unabhängig, wenn die Determinante der Koeffizientenmatrix

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{5}}{10} & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{10}}{5} & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{5}}{10} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{5}}{5} & 0 & \frac{\sqrt{10}}{10} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{\sqrt{5}}{5} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{5}}{5} & 0 & \frac{\sqrt{10}}{10} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{\sqrt{5}}{5} \\ \frac{\sqrt{5}}{10} & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{10}}{5} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{5}}{10} \end{pmatrix} \quad (\text{A.41})$$

ungleich null ist.

Die Berechnung der Determinante der Koeffizientenmatrix sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \det(M) &= -\det \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{5}}{10} & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{10}}{5} & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{5}}{10} \\ 0 & \frac{1-\sqrt{5}}{2} & -\sqrt{2} & 0 & \frac{-1-\sqrt{5}}{2} & 1 \\ 0 & 0 & \frac{-\sqrt{10}-\sqrt{2}}{2} & 0 & \frac{-1-\sqrt{5}}{2} & \frac{-2}{1-\sqrt{5}} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{5}}{2} & \frac{\sqrt{5}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} \end{pmatrix} \\ &= -\frac{\sqrt{5}}{10} \cdot \frac{1-\sqrt{5}}{2} \cdot \frac{-\sqrt{10}-\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2 \cdot \sqrt{5} \\ &= -1 \neq 0 \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

Das Ergebnis zeigt demnach die lineare Unabhängigkeit der Koeffizienten  $d_n$ .

# Literatur

- [1] Dudenredaktion, *Duden, Deutsches Universalwörterbuch* (Dudenverlag, Berlin, 2015).
- [2] J. H. Jeans, „Quantendynamik“, in *Dynamische Theorie der Gase* (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1926), S. 522–566.
- [3] A. Meijerink, „Exciton dynamics and energy transfer processes in semiconductor nanocrystals“, in *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, hrsg. von A. L. Rogach (Springer Vienna, Wien, 2008), S. 277–310.
- [4] M. Kasha, „Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates“, *Radiat. Res.* **20**, 55 (1963).
- [5] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons* (Plenum, New York, 1971).
- [6] J. Singh, „Theory of Excitons“, in *Excitation Energy Transfer Processes in Condensed Matter: Theory and Applications* (Springer US, Boston, MA, 1994), S. 1–45.
- [7] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [8] A. Petersen, A. Ojala, T. Kirchartz, T. A. Wagner, F. Würthner und U. Rau, „Field-dependent exciton dissociation in organic heterojunction solar cells“, *Phys. Rev. B* **85**, 245208 (2012).
- [9] M. Kasha, „Characterization of electronic transitions in complex molecules“, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- [10] A. H. Zewail, „Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers“, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **39**, 2586 (2000).
- [11] A. H. Zewail, *Femtochemistry, Vols. I, II* (World Scientific, Singapur, 1994).
- [12] W. Kaiser, Hrsg., *Ultraschort Laser Pulses* (Springer, Heidelberg, 1993).
- [13] L. Wöste und J. Manz, Hrsg., *Femtosecond Chemistry, Vols. I, II* (VCH, Weinheim, 1995).
- [14] M. Chergui, Hrsg., *Femtochemistry - Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems* (World Scientific, Singapur, 1996).

- [15] V. Sundström, Hrsg., *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution* (Imperial College Press, London, 1996).
- [16] F. D. Schryver, S. DeFeyter und G. Schweitzer, Hrsg., *Femtochemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [17] A. Douhal und J. Santamaria, Hrsg., *Femtochemistry and Femtobiology* (World Scientific, Singapur, 2002).
- [18] M. Martin und J. T. Hynes, Hrsg., *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science* (Elsevier, Oxford, 2004).
- [19] T. Brixner et al. „Coherent spectroscopies on ultrashort time and length scales“, *EPJ Web of Conferences* **41**, 09017 (2013).
- [20] O. Bixner et al. „Ultrafast Photo-Induced Charge Transfer Unveiled by Two-Dimensional Electronic Spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **136**, 204503 (2012).
- [21] M. Kullmann, S. Ruetzel, J. Buback, P. Nuernberger und T. Brixner, „Reaction dynamics of a molecular switch unveiled by coherent two-dimensional electronic spectra“, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13074 (2011).
- [22] K. W. Stone, K. Gundogdu, D. B. Turner, X. Li, S. T. Cundiff und K. A. Nelson, „Two-Quantum 2D FT Electronic Spectroscopy of Biexcitons in GaAs Quantum Wells“, *Science* **324**, 1169 (2009).
- [23] G. Nardin, T. M. Autry, K. L. Silverman und S. T. Cundiff, „Multidimensional coherent photocurrent spectroscopy of a semiconductor nanostructure“, *Opt. Express* **21**, 28617 (2013).
- [24] J. D. Hybl, A. W. Albrecht, S. M. G. Faeder und D. M. Jonas, „Two dimensional electronic spectroscopy“, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 307 (1998).
- [25] D. M. Jonas, „Two-Dimensional Femtosecond Spectroscopy“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425 (2003).
- [26] P. Tian, D. Keusters, Y. Suzuki und W. S. Warren, „Femtosecond Phase-Coherent Two-Dimensional Spectroscopy“, *Science* **300**, 1553 (2003).
- [27] M. L. Cowan, J. P. Ogilvie und R. J. D. Miller, „Two-dimensional spectroscopy using diffractive optics based phased-locked photon echoes“, *Chem. Phys. Lett.* **386**, 184 (2004).
- [28] T. Brixner, T. Mančal, I. Stiopkin und G. R. Fleming, „Phase-stabilized two-dimensional electronic spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **121**, 4221 (2004).
- [29] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship und G. R. Fleming, „Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis“, *Nature* **434**, 625 (2005).

- [30] F. D. Fuller und J. P. Ogilvie, „Experimental Implementations of Two-Dimensional Fourier Transform Electronic Spectroscopy“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **66**, 667 (2015).
- [31] P. Nuernberger, S. Ruetzel und T. Brixner, „Multidimensional Electronic Spectroscopy of Photochemical Reactions“, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **54**, 11368 (2015).
- [32] M. Kasha, H. R. Rawls und M. A. El-Bayoumi, „The exciton model in molecular spectroscopy“, *Pure App. Chem.* **11**, 371 (1965).
- [33] N. Lu und S. Mukamel, „Polaron and size effects in optical line shapes of molecular aggregates“, *J. Chem. Phys.* **95**, 1588 (1991).
- [34] D. Abramavicius, B. Palmieri, D. V. Voronine, F. Šanda und S. Mukamel, „Coherent Multidimensional Optical Spectroscopy of Excitons in Molecular Aggregates; Quasiparticle versus Supermolecule Perspectives“, *Chem. Phys.* **109**, 2350 (2009).
- [35] Z. Zhang und S. Mukamel, „Fluorescence spectroscopy of vibronic polaritons of molecular aggregates in optical microcavities“, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 653 (2017).
- [36] M. Wubs und J. Knoester, „Optical absorption of molecular aggregates with colored noise“, *J. Lumin.* **76-77**, Proceedings of the Eleventh International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, 359 (1998).
- [37] A. S. Bondarenko, T. L. C. Jansen und J. Knoester, „Exciton localization in tubular molecular aggregates: Size effects and optical response“, *J. Chem. Phys.* **152**, 194302 (2020).
- [38] C. Chuang, J. Knoester und J. Cao, „Scaling Relations and Optimization of Excitonic Energy Transfer Rates between One-Dimensional Molecular Aggregates“, *J. Phys. Chem. B* **118**, 7827 (2014).
- [39] X. Gao und A. Eisfeld, „Near-Field Spectroscopy of Nanoscale Molecular Aggregates“, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6003 (2018).
- [40] C. Brüning, J. Wehner, J. Hausner, M. Wenzel und V. Engel, „Exciton dynamics in perturbed vibronic molecular aggregates“, *Structural Dynamics* **3**, 043201 (2016).
- [41] M. Keß, G. Worth und V. Engel, „Two-dimensional vibronic spectroscopy of molecular aggregates: Trimers, dimers, and monomers“, *J. Chem. Phys.* **145**, 084305 (2016).
- [42] H. Marciniak, X.-Q. Li, F. Würthner und S. Lochbrunner, „One-Dimensional Exciton Diffusion in Perylene Bisimide Aggregates“, *J. Phys. Chem. A* **115**, 648 (2011).
- [43] S. Wolter et al. „Size-dependent exciton dynamics in one-dimensional perylene bisimide aggregates“, *New J. Phys.* **14**, 105027 (2012).

- [44] F. Fennel und S. Lochbrunner, „Exciton-Exciton annihilation in a disordered molecular system by direct and multistep Förster transfer“, *Phys. Rev. B* **92**, 140301 (2015).
- [45] T. Brixner, R. Hildner, J. Köhler, C. Lambert und F. Würthner, „Exciton Transport in Molecular Aggregates – From Natural Antennas to Synthetic Chromophore Systems“, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700236, 1700236 (2017).
- [46] L. Tzabari, V. Zayats und N. Tessler, „Exciton annihilation as bimolecular loss in organic solar cells“, *J. Appl. Phys.* **114**, 154514 (2013).
- [47] S. Cook, H. Liyuan, A. Furube und R. Katoh, „Singlet Annihilation in Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene): Estimates for Singlet Diffusion Lengths and the Correlation between Singlet Annihilation Rates and Spectral Relaxation“, *J. Phys. Chem. C* **114**, 10962 (2010).
- [48] A. Lewis, A. Ruseckas, O. Gaudin, G. Webster, P. Burn und I. Samuel, „Singlet exciton diffusion in MEH-PPV films studied by exciton-exciton annihilation“, *Org. Electron.* **7**, 452 (2006).
- [49] S. F. Völker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, K. Renziehausen, V. Engel und C. Lambert, „Singlet-Singlet Exciton Annihilation in an Exciton-Coupled Squaraine-Squaraine Copolymer: A Model toward Hetero-J-Aggregates“, *J. Phys. Chem. C*, 17467 (2014).
- [50] K. Hader, C. Consani, T. Brixner und V. Engel, „Mapping of exciton-exciton annihilation in MEH-PPV by time-resolved spectroscopy: experiment and microscopic theory“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 31989 (2017).
- [51] K. Hader, V. May, C. Lambert und V. Engel, „Identification of effective exciton-exciton annihilation in squaraine-squaraine copolymers“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 13368 (2016).
- [52] B. Brüggemann und T. Pullerits, „Monte Carlo wave-function method in quantum optics“, *New J. Phys.* **13**, 025024 (2011).
- [53] J. Dostál, F. Fennel, F. Koch, S. Herbst, F. Würthner und T. Brixner, „Direct observation of exciton–exciton interactions“, *Nat. Commun.* **9**, 2466 (2018).
- [54] P. Malý, J. Lüttig, A. Turkin, J. Dostál, C. Lambert und T. Brixner, „From wavelike to sub-diffusive motion: exciton dynamics and interaction in squaraine copolymers of varying length“, *Chem. Sci.* **11**, 456 (2020).
- [55] J. Süß und V. Engel, „Exciton–exciton annihilation in a molecular trimer: Wave packet dynamics and 2D spectroscopy“, *The Journal of Chemical Physics* **153**, 164310 (2020).

- [56] J. Süß, J. Wehner, J. Dostál, T. Brixner und V. Engel, „Mapping of exciton–exciton annihilation in a molecular dimer via fifth-order femtosecond two-dimensional spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **150**, 104304 (2019).
- [57] J. Süß und V. Engel, „A wave packet picture of exciton–exciton annihilation: Molecular dimer dynamics“, *J. Chem. Phys.* **152**, 174305 (2020).
- [58] M. Schröter et al. „Exciton–vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of Frenkel excitons in molecular aggregates“, *Phys. Rep.* **567**, 1 (2015).
- [59] P. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- [60] E. S. Medvedev und V. I. Osherov, *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules* (Springer, Berlin, 1995).
- [61] T. Renger und V. May, „Multiple Exciton Effects in Molecular Aggregates: Application to a Photosynthetic Antenna Complex“, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3406 (1997).
- [62] B. Brüggemann, J. L. Herek, V. Sundström, T. Pullerits und V. May, „Microscopic Theory of Exciton Annihilation: Application to the LH2 Antenna System“, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11391 (2001).
- [63] V. May, „Kinetic theory of exciton–exciton annihilation“, *J. Chem. Phys.* **140**, 054103 (2014).
- [64] J. Wehner, „Wellenfunktionsbasierte Analyse zweidimensionaler Spektren: Wellenpaketbewegung in Dimeren und Quantendiffusionsdynamik“, Diss. (Julius-Maximilians Universität Würzburg, 2018).
- [65] J. Wehner und V. Engel, „Two-dimensional optical spectroscopy of homo- and heterodimers“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 32910 (2016).
- [66] D. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics* (University Science Books, 2007).
- [67] 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).
- [68] K. Mølmer, Y. Castin und J. Dalibard, „Monte Carlo wave-function method in quantum optics“, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 524 (1993).
- [69] K. Blum, „Density Matrix Formalism and Applications in Spectroscopy“, in *Progress in Atomic Spectroscopy: Part A*, hrsg. von W. Hanle und H. Kleinpoppen (Springer US, Boston, MA, 1978), S. 71–110.
- [70] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [71] W. Domcke und G. Stock, „Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time“, *Adv. Chem. Phys.* **100**, 1 (1997).

- [72] S. Mukamel, „Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 691 (2000).
- [73] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum Press, New York, 1996).
- [74] 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).
- [75] M. Keß, „Wellenfunktionsbasierte Beschreibung der zweidimensionalen vibronischen Spektroskopie von molekularen Aggregaten und Ladungstransfersystemen“, Diss. (Julius-Maximilians Universität Würzburg, 2016).
- [76] M. Keß und V. Engel, „Two-dimensional femtosecond optical spectroscopy of trapping dynamics in a charge-transfer process“, *Chem. Phys. Lett.* **650**, 41 (2016).
- [77] J. Albert et al. „Extended quantum jump description of vibronic two-dimensional spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **142**, 212440 (2015).
- [78] 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).
- [79] F. Glaab, J. G. Wehner, C. Lambert und V. Engel, „Optically Induced Electron Transfer in Mixed-Valence States: A Model Study on Electronic Transitions, Relaxation Dynamics, and Transient Absorption Spectroscopy“, *The Journal of Physical Chemistry A* **123**, 5463 (2019).
- [80] G. Marsaglia, „Random Number Generators“, *J. Mod. Appl. Stat. Methods* **2**, 2 (2003).
- [81] G. Rose, *KISS: A Bit Too Simple*, Cryptology ePrint Archive, Report 2011/007, 2011.
- [82] F. Ehlötzky, *Quantenmechanik und ihre Anwendungen* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005).
- [83] J. Steinfeld, *Molecules and radiation: an introduction to modern molecular spectroscopy* (MIT Press, Cambridge Mass, 1985).
- [84] M. Silverman, *More than one mystery: explorations in quantum interference* (Springer, New York, 1995).
- [85] 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).
- [86] P. Kjellberg, B. Brüggemann und T. Pullerits, „Two-dimensional electronic spectroscopy of an excitonically coupled dimer“, *Phys. Rev. B* **74**, 024303 (2006).

- [87] M. Frigo und S. Johnson, „The Design and Implementation of FFTW3“, *Proceedings of the IEEE* **93**, 216 (2005).
- [88] R. P. Feynman, „Space-Time Approach to Quantum Electrodynamics“, *Phys. Rev.* **76**, 769 (1949).
- [89] J. Yeazell und T. Uzer, Hrsg., *The Physics and Chemistry of Wave Packets* (Wiley, New York, 2000).
- [90] B.M.Garraway und K.-A.Suominen, „Wave packet dynamics: new physics and chemistry in femto-time“, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 365 (1995).
- [91] J. Manz, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution*, hrsg. von V. Sundström (Imperial College Press, London, 1996), S. 80–319.
- [92] J. Frenkel, „On the transformation of light into heat in solids“, *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931).
- [93] R. Tempelaar, T. L. C. Jansen und J. Knoester, „Exciton–Exciton Annihilation Is Coherently Suppressed in H-Aggregates, but Not in J-Aggregates“, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 6113 (2017).
- [94] A. Halpin et al. „Two-dimensional spectroscopy of a molecular dimer unveils the effects of vibronic coupling on exciton coherences“, *Nature Chemistry* **6**, 196 (2014).
- [95] A. Nemeth, F. Milota, T. Mančal, V. Lukes, H. F. Kauffmann und J. Sperling, „Vibronic modulation of lineshapes in two-dimensional electronic spectra“, *Chem. Phys. Lett.* **459**, 94 (2008).
- [96] T. Mančal, A. Nemeth, F. Milota, V. Lukeš, H. F. Kauffmann und J. Sperling, „Vibronic wave packet induced oscillations in two-dimensional electronic spectra. I. Experiments“, *J. Chem. Phys.* **132**, 184514 (2010).
- [97] D. B. Turner, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi und G. D. Scholes, „Comparison of Electronic and Vibrational Coherence Measure by Two-Dimensional Electronic Spectroscopy“, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1904 (2011).
- [98] K. Franstedt und G. S. Engel, „Probing vibrational dynamics in PM650 with two-dimensional electronic spectroscopy“, *Chem. Phys.* **403**, 59 (2012).
- [99] V. Tiwari, W. K. Peters und D. M. Jonas, „Electronic resonance with anticorrelated pigment vibrations drives photodynthetic energy transfer outside the adiabatic framework“, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 1203 (2013).
- [100] P. Meystre und M. Sargent, *Elements of Quantum Optics* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2007).



# Danksagung

Die folgenden Seiten möchte ich den Personen widmen, die diese Arbeit möglich gemacht haben, und mich recht herzlich bei allen bedanken.

Dabei steht allen voran Prof. Dr. Volker Engel, der die Betreuung dieser Arbeit übernommen hat und somit den Grundstein für das Gelingen dieser Dissertation gelegt hat. Volker hat diese Rolle stets äußerst ernst genommen, stand mir bei Fragen und Problemen immer zur Seite und sorgte durch seine verständnisvolle, unkomplizierte Art für eine positive Arbeitskreisatmosphäre. Durch die Ermöglichung zahlreicher Konferenz- und Workshop-teilnahmen – auch im Ausland – gab er mir die Gelegenheit, mich weiterzubilden. Ein herzliches Dankeschön dafür.

Großer Dank gebührt weiterhin meinen ehemaligen und aktuellen Kollegen aus dem Arbeitskreis Engel: Dr. Julian Albert, Dr. Christoph Brüning, Fabian Glaab, Dr. Kilian Harder, Dr. Thomas Schaupp, Paul Schmid, Peter Schürger und Dr. Johannes Wehner. Sei es bei spannenden oder abenteuerreichen Konferenz- oder Workshop-teilnahmen, in den kreativen Kaffeepausen oder bei fachlichen Fragen: auf euch war stets Verlass. Besonders ein Programmierkurs in Stuttgart, den Uwe sowie Paul einmalig gemacht haben, und die Konferenz in Tromsø werden in bester Erinnerung bleiben. Die gute Gemeinschaft wurde zweifelsfrei durch den Arbeitskreis Engels komplettiert. Hierbei möchte ich besonders Julian Erdmannsdörfer, Dustin Kaiser und Sara Wirsing hervorheben, die nicht nur Arbeitskollegen waren, sondern auch Freunde geworden sind.

Weiterhin bin ich zu Dank verpflichtet:

- Prof. Dr. Bernd Engels, der sich dieser Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 2112 als Zweitbetreuer angenommen hat und in diesem Zuge auch die Bewertung als Zweitgutachter vornimmt.
- Prof. Dr. Tobias Brixner und Dr. Jakub Dostál für konstruktive Diskussionen zum Thema der Exziton-Exziton-Annihilierung.
- Der deutschen Forschungsgemeinschaft DFG für die Finanzierung und Förderung im Rahmen der Forschergruppe FOR 1809 und des GRK 2112.

## Danksagung

---

Einen besonderen Stellenwert nimmt Ursula Rüppel ein. Sie ist ohne Zweifel die gute Seele des Hauses, in organisatorischen Angelegenheiten unschlagbar und hat dadurch nicht unerheblich dem Erfolg dieser Arbeit zugetragen. Vielen herzlichen Dank, liebe Uschi.

Besonders herausheben möchte ich an dieser Stelle noch einmal Johannes, der mich von Anfang an im Arbeitskreis unter seine Fittiche genommen hat und von dem ich unwahrscheinlich viel lernen konnte. Auch nach Austritt aus dem Arbeitskreis hatte er – wann immer es nötig war – ein offenes Ohr für Probleme und stets die passende Lösung griffbereit.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kommilitoninnen und Freundinnen Mira, Alena, Sarina, Estelle, Franzi und Moni bedanken. Ihr wart mir auf vielen unterschiedlichen Ebenen eine große Stütze.

Den wohl größten Dank möchte ich abschließend meiner Familie für die fortlaufende Unterstützung während des gesamten Studiums aussprechen, insbesondere gilt hier der Dank meinem Verlobten Robin.