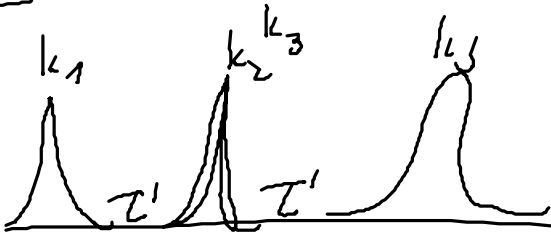


IV c) verschiedene Typen der Photonenspektroskopie

Übersichtsartikel J. Chem. Phys. 96 (8), 5618-5629

PE Photon Echo



Signal in Richtung  $k_5 = k_3 + k_2 - k_1 = 2k_2 - k_1$

$$S_{PE}(\tau') = S_{SPT}(\tau', \tau=0)$$

$\lambda$  ein Puls     $\Lambda$  zwei Pulse     $\Omega$  : Echo

SPE: Stimulated Photon Echo

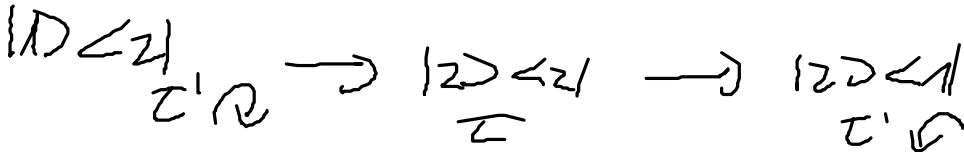


$$k_5 = k_3 + k_2 - k_1$$

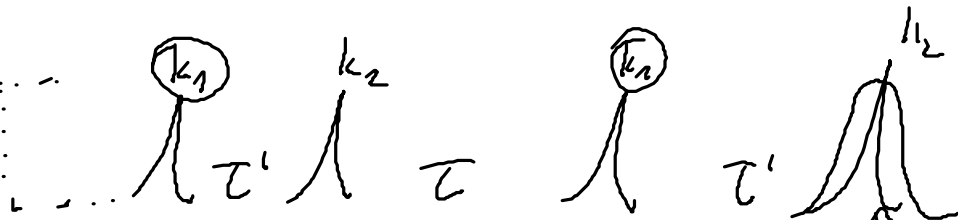
$$S_{SPE}(\tau', \tau)$$

$k_1$  der Zeit  $\tau$  liegt das System  
als Dichte vor und kann relaxieren.

Man kann Relaxationsprozesse untersuchen



# APE Accumulated Photon Echo

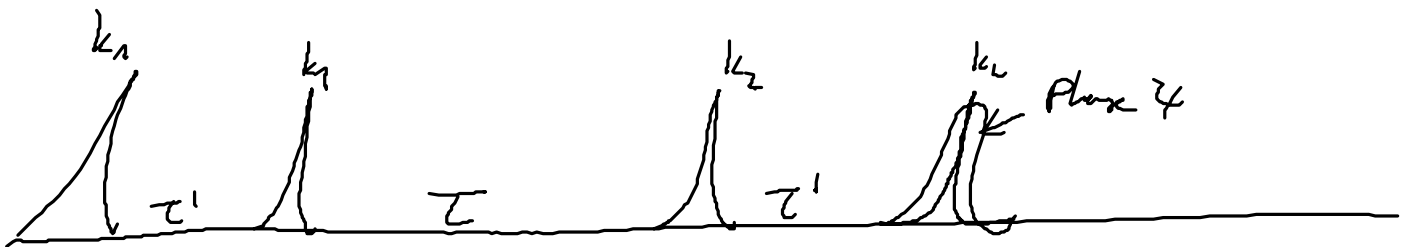


$$k_3 = k_2 + k_1 - k_1 = k_2 \quad \omega_1 = \omega_2$$

Puls wirkt als  
 0. relative heterodyne  
 Detektion

Photon echo mit zwei Pulsen mit verschiedenen Pulspausen  
 Das dient der Verstärkung.

# HSPE : heterodyne-detected stimulated photon echo



Weiterentwicklung von APE, ohne Wiederholung

$$S_{HSPE}(\tau', \tau, \varphi)$$

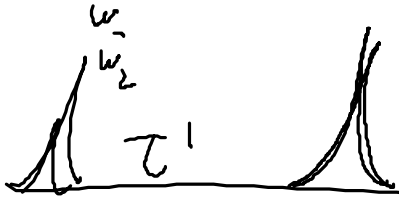
Tauschsumme

$$S_{PE}(\tau') = (S_{HSPE}(\tau', \tau=0, \varphi=0))^2 + (S_{HSPE}(\tau', \tau=0, \varphi=\frac{\pi}{2}))^2$$

$$S_{SPE}(\tau, \tau') = (S_{HSPE}(\tau', \tau, \varphi=0))^2 + (S_{HSPE}(\tau', \tau, \varphi=\frac{\pi}{2}))^2$$

$$S_{APE}(\tau', \tau) = S_{HSPE}(\tau', \tau, \varphi=0)$$

PP Pump-Probe

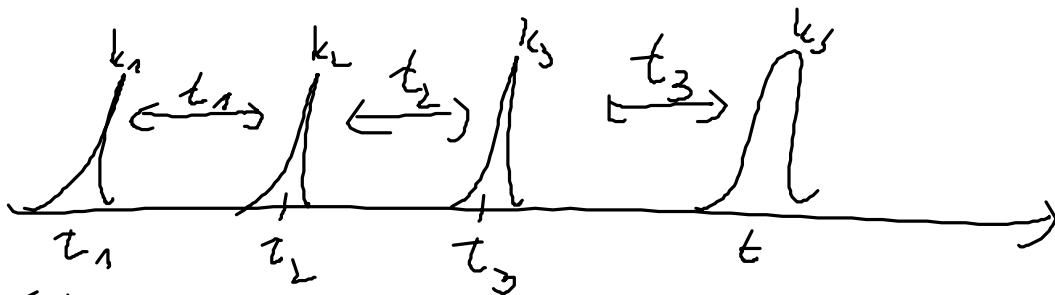


$$S_{PP}(\tau, \omega_2 - \omega_1) = \text{Re} \left( \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \left( S_{HSPE}(t, \tau, \varphi=0) - i S_{HSPE}(t, \tau, \varphi=\frac{\pi}{2}) \right) \right)$$

Zwei Peaks PP: ist Fourier-Laplace Transformierte über  $\tau'$  des HSPE Signals.

### IV.3 Zweidimensionale Photorechrospektroskopie

Puls konfiguration



Sehr gutes Review Am. Rev. Phys. Chem. 2000 51: 691-729

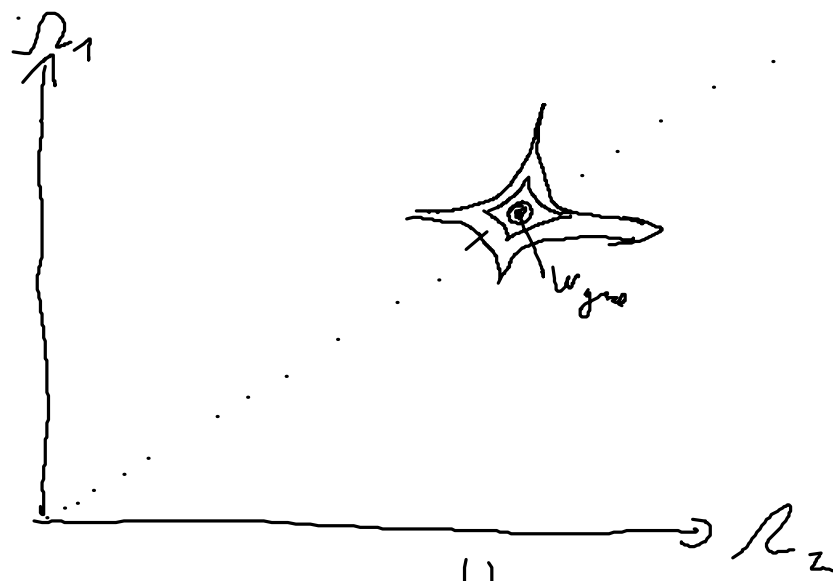
Je nach Exo  $k_s = \pm k_1 \pm k_2 \pm k_3$

Als Bsp. Photon Echo

$$k_s = k_3 + k_2 - k_1$$

Erstmal für ein TLS

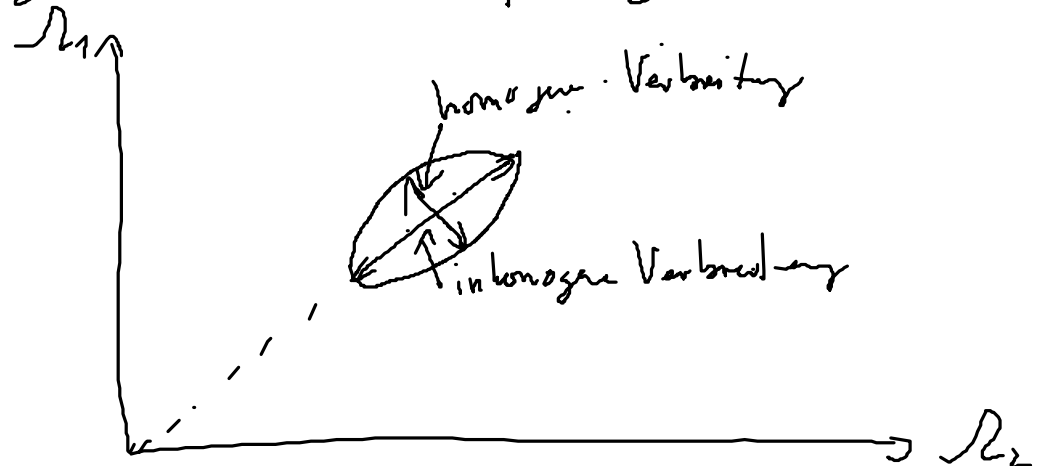
$$S(\Omega_1, \Omega_2) = \int_0^{\infty} dt_1 \int_0^{\infty} dt_2 e^{i\Omega_1 t_1 - i\Omega_2 t_2} S(t_3, t_2, t_1)$$



Breite Maß für homogene Dephasing in x, y Richtg. Im Prinzip Spalten · Spalten.

↓ Inhomogene Verbreiterung

Für ein anderes Molekül mit  $\omega_g + \Delta\omega$ , dann ändert sich die Position bei  $\Omega_1, \Omega_2$  glide  $\rightarrow \Omega_1 + \Delta\omega, \Omega_2 + \Delta\omega$

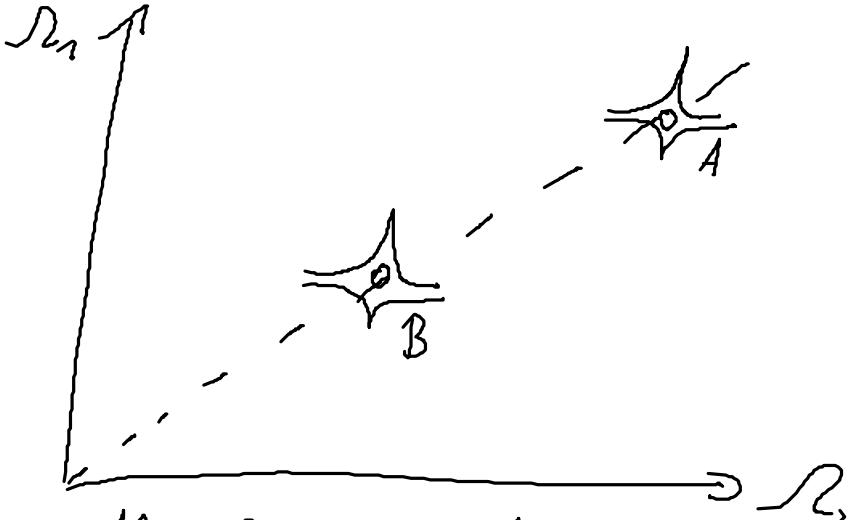


Aber du sieht es noch mehr, wir haben ein anderes Beispiel

Zwei gekoppelte zwei Niveausysteme (Vgl. A. Pistialkov et al., J. Chem. Phys. 124, 234505 (2006))

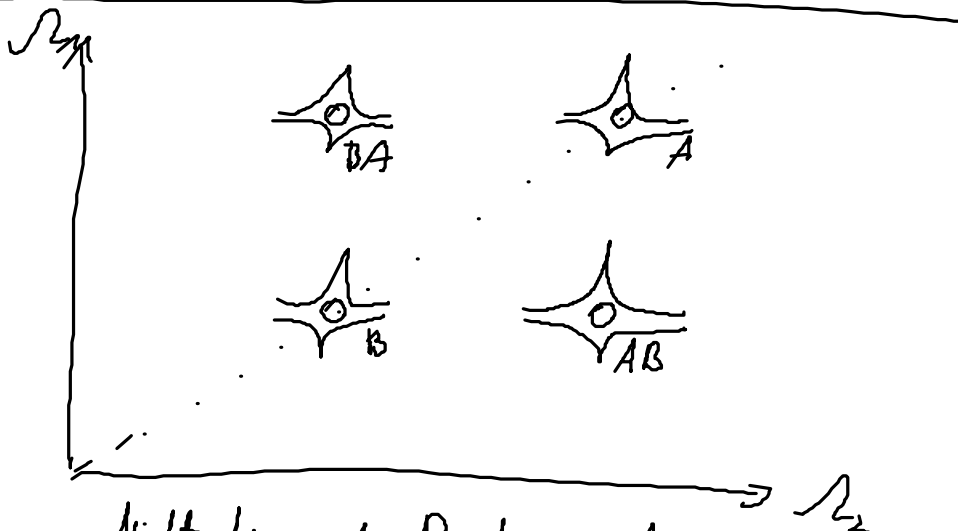
Wie fest stehen die Systeme gekoppelt.

1) Fall ungekoppelt (ohne isomeren Verteilung)



- Alle Resonanzen auf der Diagonalen, das System bei A angeregte Energie wird auch bei A wieder emittiert!

2.) Fall gekoppelte zwei Niveausysteme



- Nicht diagonale Peaks erscheinen im Fall der Kopplung
- Beschreibung Prozesse Anregung bei A bei B
- z. B. durch Relaxation von A nach B, aber auch auch durch colante Prozesse.
- Höhe der Peaks ist Maß für die Kopplung
- AB, BA versindete Relaxationsrichtungen

$\Rightarrow$  Kopplung ist nun sichtbar.

Bei Monoeziton-Monoeziton Shifts können die Peaks leicht verschoben sein!

Vorsicht vor  $z$ , kann man den Umwandlungsprozess behandeln.