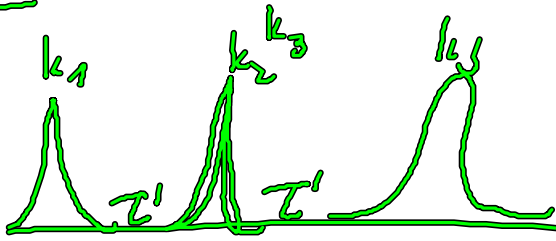


IV c) verschiedene Typen der Photon Echo Spectroscopie

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

PE Photon Echo

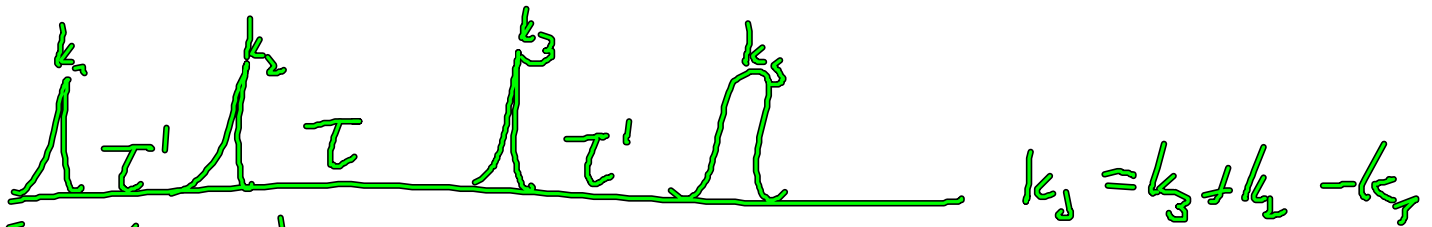


Signal in Richtung  $k_s = k_3 + k_2 - k_1 = 2k_2 - k_1$

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

1 ein Puls    2 zwei Pulse    3 : Echo

SPE: Stimulated Photon Echo

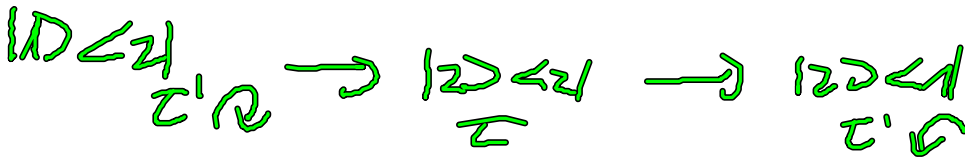


$$k_s = k_3 + k_2 - k_1$$

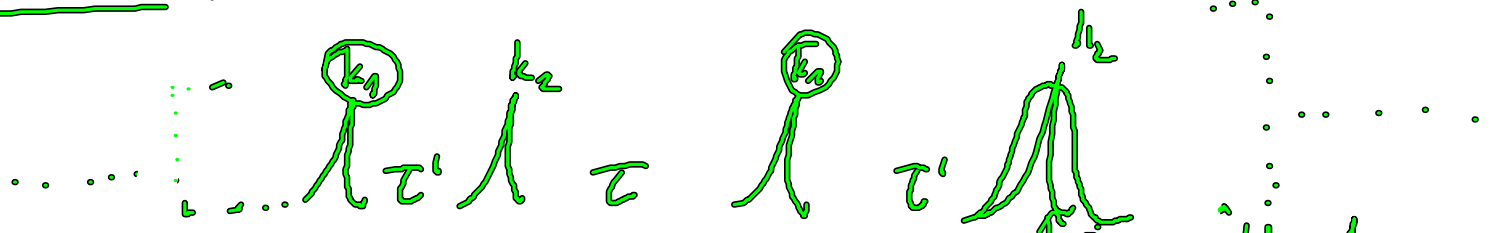
$$S_{SPE}(\tau', \tau)$$

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

Man kann Relaxationsprozesse untersuchen



# APE Accumulated Photon Echo

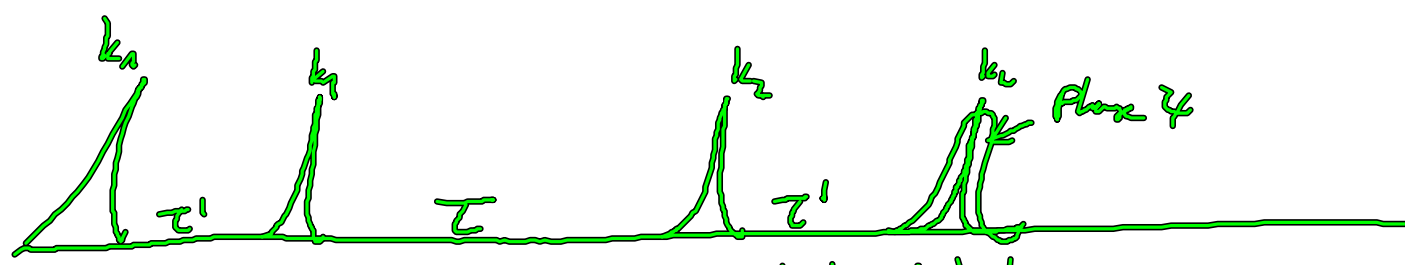


$$k_1 - k_2 + k_f - k_f = k_2 \quad \omega_1 = \omega_2$$

Photon echo mit zwei Pulsen mit sehr Pulspumpe  
Das dient der Verstärkung.

Puls wirkt als  
0.1. nicht heterodyne  
Detektor

# HSPE : heterodyne-detected stimulated photon echo



Weiterentwicklung von APE, ohne Wiederholung

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

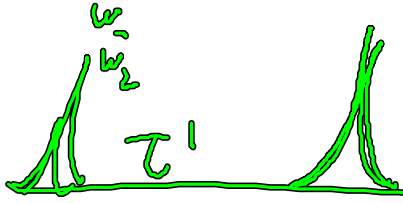
Tauschsumme

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

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

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

# PP Pump-Probe

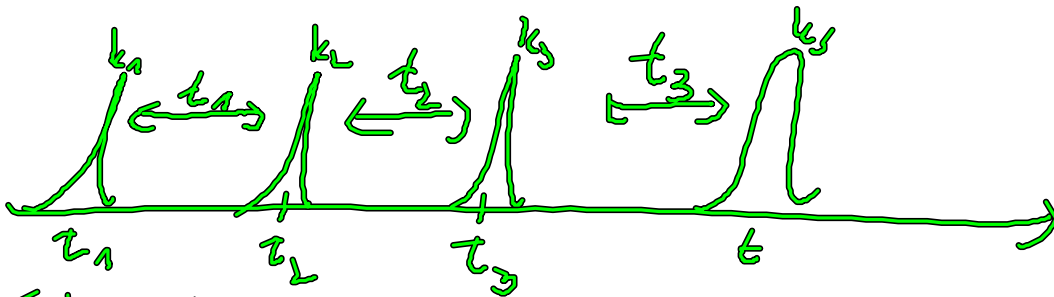


$$S_{PP}(z, \omega_2 - \omega_1) = \text{Re} \left[ \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \left( S_{ASPE}(t, z, \varphi=0) - i S_{HSPE}(t, z, \varphi=\frac{\pi}{2}) \right) \right]$$

Zwei Peaks PP: ist Fourier-Laplace Transform über  $z'$  des HSPE Signals.

### IV.3 Zweidimensionale Photorechrospektroskopie

Peak konfiguration



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

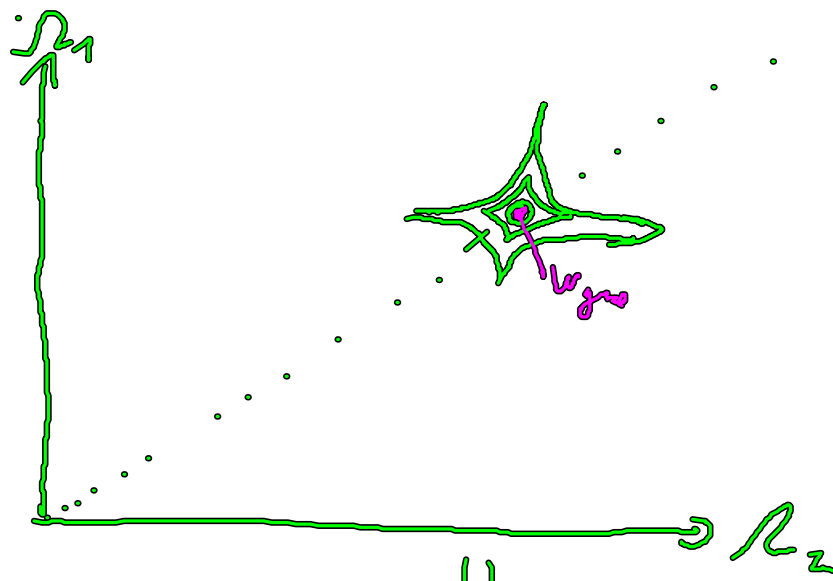
2 mal Exo  $k_4 = \pm k_1 \pm k_2 \pm k_3$

Als Bsp. Photon Echo

$$k_4 = k_3 + k_2 - k_1$$

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

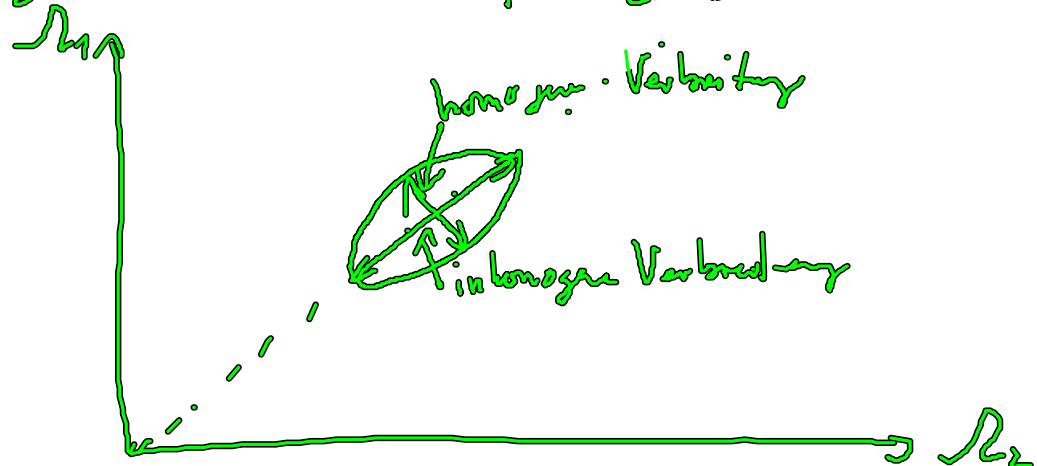
Instanz für ein TLS



Breite groß für homogene Dämpfung in x, y Richtung  
 Im Prinzip Spektrum · Spektrum.

Inhomogene Verbreiterung

Für ein anderes Molekül mit  $\omega_0 + \Delta\omega$ , dann ändert sich die Position bei  $\Omega_1, \Omega_2$  gleich  $\rightarrow \Omega_1 + \Delta\omega, \Omega_2 + \Delta\omega$

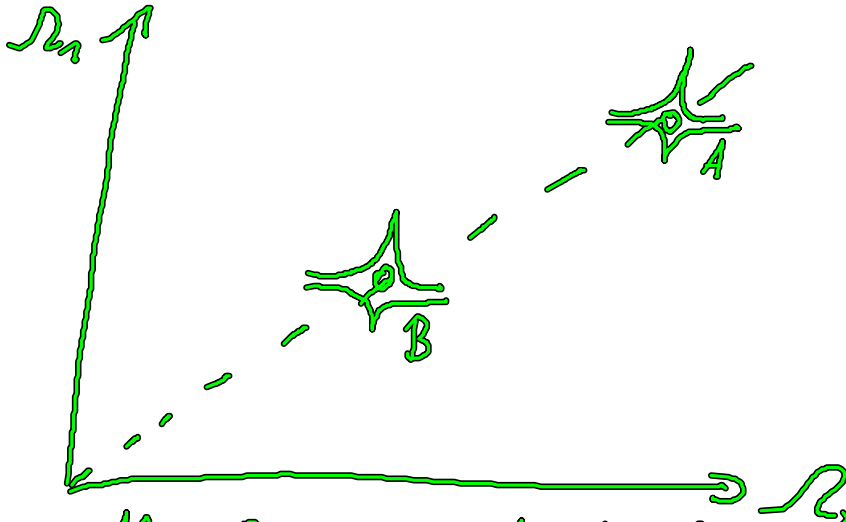


Aber da gibt es noch mehr, wie haben ein anderes Beispiel

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

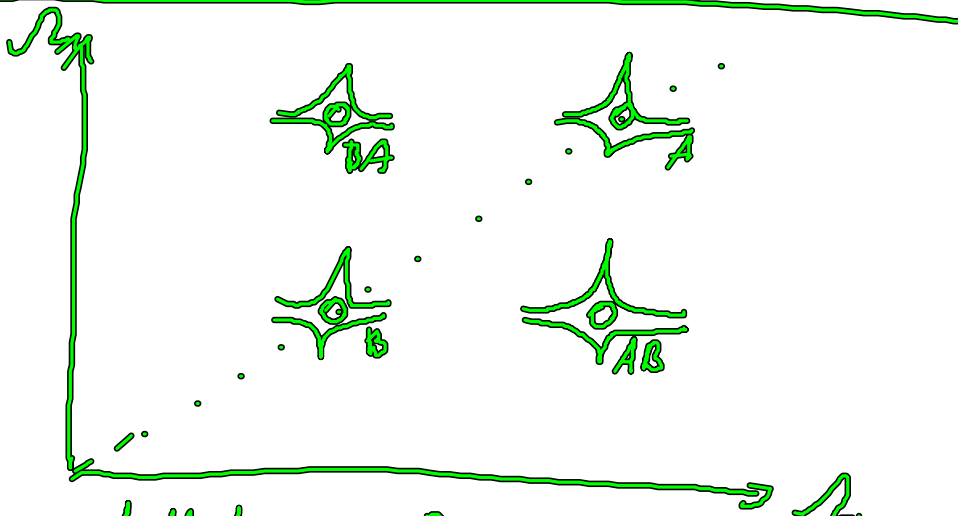
Wie fest stehen die Systeme gekoppelt.

1.) Fall ungekoppelt (ohne isomeren Verlagerung)



- Alle Prozesse auf der Diagonalen, das System bei A angeregtes Ereignis wird auch bei A wieder emittiert!

2.) Fall gekoppelte zwei Niveausysteme



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

$\Rightarrow$  Kopplung ist nun sichtbar.

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

Verein vorzuziehen, wenn die Umwandlungsprozesse ähnlich.