

Quanten-Kontroll-Spektroskopie photochemischer Prozesse in biologischen Modellsystemen

Judith Annabella Voll



2010

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

**Quanten-Kontroll-Spektroskopie
photochemischer Prozesse in
biologischen Modellsystemen**

Judith Annabella Voll

aus Bonn

2010

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der vierten Änderungssatzung vom 26. November 2004) von Frau Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 9. Juli 2010

1. Gutachterin: Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Motzkus

Dissertation eingereicht am: 10. August 2010

Mündliche Prüfung am: 21. Oktober 2010

Abstract

Quantum control spectroscopy denotes the combination of optical quantum coherent control with femtosecond spectroscopy. The molecular response to a photo induced process, controlled by shaped ultrashort light pulses, carries information about the system and the induced chemical reaction not obtainable by unshaped pulses. In this work quantum control spectroscopy is used to investigate the photochemical process of β -carotene during its first few hundred femtoseconds, which are important in the photosynthesis of light harvesting complexes.

A special class of shaped pulses, called pulse trains, are investigated. Pulse trains are obtained from Fourier limited pulses, by modulation with a sinusoidal phase mask $\phi(\omega) = a \sin(b\omega_0 + c)$, leading to a sequence of three or more phase stabilized Gaussian shaped pulses in the time domain. The intensities of these pulses are defined by a , they are separated by equal interpulse distances b and have a distinct phase relation which is defined by c . In this work it will be shown that it is possible to draw a very unique relation between molecular properties and the molecular response to the electrical field in dependance of these parameters.

In terms of quantum coherent control, sinusoidal modulated pulse trains have attracted special attention in the context of mode selectivity. In a series of experiments it was observed that pulse train excitation can suppress spectral features in the detection signal when the interpulse distance is adjusted to molecular characteristics like vibrational frequencies. Furthermore, in many control experiments aiming to steer a chemical reaction, the use of learning loops for field optimization leads to pulse shapes that could be reduced to sequences of pulses, comparable to the pulse trains introduced.

Replacement of optimized light fields by appropriate adjusted pulse trains were successful in experiments controlling the energy flow in a light harvesting complex. Control could be obtained by variation of the phase parameter c , suggesting that the achieved effect was of coherent origin. The assumption that the

carotene units in LH2 were responsible for the successful control, was the motivation for the presented work of quantum control spectroscopy of β -carotene.

Although many efforts have been made to understand the non-linear effects induced by pulse trains, the underlying mechanism is not yet clear. Neither the background of mode selectivity nor the mechanism of chemical reaction control could be deciphered satisfactorily. For spectroscopical investigations, however, the knowledge of the underlying process and its connection to the molecular response is inevitable and are analyzed in detail.

Starting with a simple model of bound states in a diatomic molecule, the induced dynamics of the molecular system and the characteristics of the response field are analyzed. First phenomenological investigations of the pulse train induced wave packet dynamics show dependancies between the populations and coherences of the generated molecular state and the choice of the sinusoidal mask parameters. Further investigations imply a mechanism connecting the outcome of the control experiment with the pulse train parameters and the molecular properties which is confirmed by derivation of a formula based on time dependent perturbation theory. The proposed mechanism leads to results which are in accordance with many experimentally observed effects. It is found that pulse train excitation generates vibrational wave packets that can exhibit symmetric phase space structures. Comparable structures appear during long time evolution after excitation with Fourier limited pulses and are known as partial revival states. Experimentally observed effects, like annihilation of spectral signals, are attributed to temporal interference effects between phase shifted vibrational coherences of these symmetric phase space structures. Contribution of such temporal interference effects are found to be essential for the signal interpretation in the case of time limited detection periods in the femtosecond regime.

From a detailed analysis rules are extracted which serve to predict and to interpret the outcome of quantum control experiments using sinusoidally modulated pulse trains. It is found that the degree of rotational symmetry of the generated phase space pattern is determined by the ratio of the classical oscillation period of a vibrational mode to the interpulse distance b . In contrast, at a fixed value of b , the variation of the phase parameter c causes an oscillatory exchange between phase shifted components of the generated phase space structures, leading to an oscillatory disturbance of the phase space symmetry. While the phase space symmetry induced by b leads to destructive interference of spectral signals, this effect can be partially removed by c . The resulting oscillations

of the peak amplitudes with c reflect the symmetry of the b -generated phase space structures.

In a next step the model is extended towards the description of complex biological systems. Investigated are environmental effects, the model expansion to polyatomic molecules and the influence of electronic coupling elements, leading to the participation of additional electronic states. Using the density matrix description, the influence on the pulse train mechanism of elastic and inelastic environmental processes is investigated. Limits are figured out, defining the scope of the extracted rules for the two mask parameters b and c in dissipative environment. Increasing the dimensionality of the model, it is found that the derived mechanism still holds in polyatomic molecules. In accordance with experimental results, it is possible to damp spectral signals of selective vibrational modes by the mentioned destructive interference effects, adapting the interpulse distance to participating modes. By combination of the effects of b and c it is even possible to selectively damp near resonant modes. To come closer to the description of β -carotene, the model system is extended by an additional diabatically coupled electronic state. Now the spectroscopic response function after Fourier limited excitation, recording the evolution of the excited state population, comprises information exclusively of the reactive coupling modes. Thus, the electronic coupling process can be traced without disturbance of inreactive spectator modes by detection of the excited state population, acting as a window to coupling modes. Additionally it is shown, that the mechanism of pulse train excitation found for bound state potentials still holds in the presence of electronic coupling.

The described interference effects appearing in the spectroscopical signals after pulse train excitation, show that a rethinking is required in the interpretation of pulse train control experiments. On the other hand, the different aspects of pulse train control offer a manifold of new applications in various fields of spectroscopy. Parallels to experiments, applying pulse trains under different conditions, like for example nonresonant excitation, lead to the assumption, that the introduced effects are more general. Pulse trains in spectroscopy may enhance the sensitivity and the selectivity of spectral features and could be applied to achieve higher contrast in coherent microscopy. By selective damping of near-resonant modes, application of pulse trains in combination with transient spectroscopy could provide access to the direct observation of dynamical processes. Furthermore, the characteristic response to parameter variations under pulse train excitation can

serve to differentiate between vibrational and electronic origins of spectral features. It is this method, that is used in the present work to apply quantum control spectroscopy to the early steps of the photochemical process in β -carotene, i.e. the energy loss channel due to quenching via a conical intersection.

Based on experimental observations, by the described modular construction a model system for β -carotene is proposed, comprising the key components of the induced photochemical energy transfer process during the first few hundred femtoseconds. The outcome of quantum control experiments of β -carotene could be predicted and interpreted. By comparison with results of quantum control experiments on β -carotene, performed in the group of M. Motzkus (Heidelberg University), it is possible to verify the key assumptions made for the construction of the model system. Observed spectral features in dependence of the parameters b and c can be definitely assigned to vibrational coherences, indicating that a low frequency mode is responsible for the electronic coupling between the excited states S_2 and S_1 of β -carotene. The achieved agreement between simulations and experimental results allow to conclude that the process of investigation is described well within the constructed β -carotene model. The photochemical quenching process takes place on solely two excited states and no further electronic state plays a mentionable role.

Publikationen

- J. Senker, L. Seyfarth and J. Voll
Determination of rotational symmetry elements in NMR crystallography
Solid State Sci. **6** (2004) 1039-1052.
doi:10.1016/j.solidstatesciences.2004.07.001
- J. Voll, T. Kerscher, D. Geppert and R. de Vivie-Riedle
Influence of static and dynamical structural changes on ultrafast processes mediated by conical intersections
J. Photochem. Photobiol. A **190** (2007) 352-358.
doi:10.1016/j.jphotochem.2007.01.032
- J. Hauer, T. Buckup, J. Voll, R. de Vivie-Riedle and M. Motzkus
Coherent Control of Matter Waves Passing Through a Conical Intersection in β -Carotene
Ultrafast Phenomena XVI, Springer Series in chemical physics, (2009), 436.
doi:10.1007/978-3-540-95946-5_141
- J. Voll and R. de Vivie-Riedle
Pulse trains in molecular dynamics and coherent spectroscopy: a theoretical study
New J. Phys. **11** (2009) 105036.
doi:10.1088/1367-2630/11/10/105036

In Vorbereitung:

- J. Hauer, T. Buckup, J. Voll, R. de Vivie-Riedle and M. Motzkus
Understanding Photobiology with Coherently Controlled Matter Waves
- J. Voll and R. de Vivie-Riedle
Ultrafast Spectroscopy of Electronic Coupling Processes: Reactive Mode Sensitivity and Scanning of the Coupling Region

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Thematik	1
2	Grundlagen	9
2.1	Quantenmechanik	9
2.1.1	Wellenfunktionen	9
2.1.2	Quantisierung	10
2.1.3	Die Heisenberg'sche Unschärfe Relation	11
2.1.4	Kohärenz	12
2.1.5	Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung	14
2.1.6	Molekulare Systeme	17
2.1.7	Schwingungseigenfunktionen	20
2.1.8	Laserwechselwirkung	21
2.1.9	Umgebungseffekte	21
2.2	Charakterisierung der Laserfelder	24
2.2.1	Fourier limitierter Puls	26
2.2.2	Pulszüge	26
2.3	Lösung der quantendynamischen Bewegungsgleichungen	29
2.3.1	Split-Propagator	29
2.3.2	Chebyshev-Propagator	30
2.3.3	Faber-Propagator	31
2.3.4	Zeitabhängige Störungstheorie	33
2.4	Charakterisierung der Dynamik	36
2.4.1	Populationen	37
2.4.2	Kohärenzen	38
3	Dynamik in eindimensionalen Systemen	43
3.1	Modellsystem	44
3.2	Fourier limitierte Anregung	46
3.3	Pulszug Anregung	52

3.3.1	Generelle Effekte der Pulszugparameter	52
3.3.2	Einfluss des Subpulsabstandes b	58
3.3.3	Einfluss des Phasenparameters c	63
3.4	Analytische Betrachtung	71
3.4.1	Wellenpaketdynamik in der Revival Theorie	71
3.4.2	Störungstheoretische Behandlung	76
3.5	Zusammenfassung	79
4	Dynamik in dissipativer Umgebung	83
4.1	Modellsystem	84
4.2	Fourier limitierte Anregung	84
4.3	Pulszuganregung	91
4.4	Zusammenfassung	96
5	Dynamik in höher dimensional Systemen	97
5.1	Modellsystem	98
5.2	Analytische Betrachtung der Dynamik unter Fourier limitierter Anregung	99
5.3	Fourier limitierte Anregung	103
5.4	Analytische Betrachtung der Dynamik unter Pulszug Anregung	106
5.5	Pulszug Anregung	108
5.6	Zusammenfassung	112
6	Dynamik in elektronisch gekoppelten Systemen	115
6.1	Modelle eindimensionaler elektronisch gekoppelter Systeme . . .	119
6.2	Fourier limitierte Anregung	122
6.2.1	Einfluss der Systemparameter	126
6.2.2	Einfluss der Zentralfrequenz	130
6.3	Modelle zweidimensionaler elektronisch gekoppelter Systeme . .	132
6.4	Fourier limitierte Anregung	134
6.5	Analytische Betrachtung	141
6.6	Pulszug Anregung in elektronisch gekoppelten Systemen	149
6.7	Zusammenfassung	152
7	Pulszüge in nichtlinearer Spektroskopie	155
7.1	Quanten-Kontroll-Spektroskopie an β -Carotin	156
7.1.1	Darstellung des Modellsystems für β -Carotin	160

7.1.2	Simulationen der Kontrollexperimente	162
7.1.3	Darstellung der experimentellen Anordnung	168
7.1.4	Ergebnisse und Interpretation der Kontrollexperimente .	170
7.1.5	Zusammenfassung	179
7.2	Selektives Filtern nahresonanter Signale	181
7.2.1	Modellsystem nahresonanter Moden	182
7.2.2	Pulszuganregung nahresonanter Moden	182
7.2.3	Zusammenfassung	189
8	Zusammenfassung und Ausblick	191
	Literaturverzeichnis	195

1 Einführung in die Thematik

Photochemische Reaktionen sind ubiquitär. Neben Prozessen in der Atmosphärenchemie und Anwendungen in der chemischen Synthese nehmen sie insbesondere in zahlreichen biologischen Vorgängen eine bedeutende Rolle ein. Beispiele hierfür sind die lichtinduzierte Isomerisierung des Retinals, die die erste Stufe des Sehvorgangs bildet, die lichtinduzierte Synthese des Vitamin D, sowie die Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie im Rahmen des Photosyntheseprozesses [1].

Von großer Bedeutung ist dabei die enorme Geschwindigkeit vieler dieser Prozesse. Durch Lichtanregung wird das molekulare System aus seiner Gleichgewichtslage gelenkt, wodurch die Atome des Kerngerüsts zu schwingen beginnen. Je nach Beschaffenheit der energetischen Landschaft des Moleküls, die durch Zusammensetzung und geometrische Anordnung seiner Atome und Elektronen bestimmt wird, eröffnen sich unterschiedliche Reaktionswege, deren einzelne Stationen bereits innerhalb weniger Schwingungsperioden, also im Femtosekundenregime, durchlaufen werden können. Maßgeblich beteiligt an schnellen Prozessen sind sogenannte konische Durchschneidungen [2]. In Regionen energetischer Entartung entsteht durch elektronische Kopplungen die Möglichkeit eines effizienten strahlungslosen Überganges zwischen elektronischen Zuständen. Diese schnellen elektronischen Kopplungsprozesse werden auch als interne Konversion bezeichnet. Sie sind eine Besonderheit photochemischer Reaktionen und hauptsächlich verantwortlich für die auftretenden hohen Reaktionsgeschwindigkeiten. Aufgrund der kurzen Zeitskala, auf der die einzelnen Prozesse stattfinden, die Zeitauflösung photochemischer Reaktionen experimentell zunächst nicht zugänglich.

Technische Voraussetzungen für die spektroskopische Erfassung schneller Prozesse wurden erst mit der Entwicklung der Modenkopplung im Resonator des Lasers geschaffen. Hierdurch war es möglich, einzelne Moden der elektromagnetischen Strahlung eines Lasers soweit in Phase zu bringen, dass durch konstruktive

Interferenz Laserpulse mit Pulsdauern weniger Femtosekunden generiert werden konnten.

Diese Laserpulse mit einer Pulsdauer von 60 – 100 fs nutzte Achmed Zewail, um ultraschnelle photochemische Prozesse auf derselben Zeitskala, in Echtzeit, zu verfolgen. Es gelang ihm kurzlebige Übergangszustände spektroskopisch zu erfassen und dadurch Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Mechanismen entsprechender Reaktionen zu ziehen [3, 4]. Für seine umfassenden Arbeiten in der transienten Spektroskopie wurde er 1999 mit dem Nobelpreis der Chemie ausgezeichnet.

Nach diesen ersten Erfolgen zeigte die Spektroskopie im Femtosekundenregime rasante Fortschritte [5]. Wurden zunächst noch kleine Moleküle betrachtet, rückten bald auch größere molekulare Systeme in den Fokus. Experimentelle Techniken sowohl in der Laseranregung, wie auch der Detektion des molekularen Signals wurden weiter entwickelt. Viele Anwendungen wurden aus Nachbargebieten übernommen, wobei hier insbesondere die verwandte und recht weit entwickelte kernmagnetischen Resonanzspektroskopie zu nennen ist [6–8]. Mit zunehmender Komplexität experimenteller Anordnungen und molekularer Systeme wurde auch die Interpretation spektroskopischer Daten, sowie deren theoretische Beschreibung anspruchsvoller.

Eine besondere Rolle in der Entwicklung der Femtosekundenspektroskopie nimmt vor allem die kohärente Natur der beteiligten elektromagnetischen Felder ein. Neben dem Laserpuls, der für die Anregung des molekularen Systems verwendet wird, besitzt ebenfalls die induzierten Polarisation, die der systemspezifische Antwort entspricht, kohärente Eigenschaften. Diese festen Phasenbeziehungen zwischen Photonenzuständen des Signals wirken sich ebenfalls auf seine Dechiffrierung aus, durch die in der Spektroskopie Information über das molekulare System erhalten wird. Die bestehende Kohärenz kann in diesem Zusammenhang Interferenzeffekte im Systemsignal induzieren, die zur Auslöschung von Informationen führen. Genau diese Eigenschaft wird im Rahmen der nicht-linearen Spektroskopie genutzt.

Da einhergehend mit der Betrachtung immer größerer Systeme, auch die in dem Signal überlagerte Informationsvielfalt exponentiell ansteigt, ist es ein Ziel, durch Interferenzeffekte selektiv einzelne Komponenten herauszufiltern. Ein Beispiel für die Nutzung räumlicher Interferenzeffekte ist die Phasenanpassung ('phase matching'), die auch im Rahmen der konventionellen Spektroskopie Verwendung findet. In Analogie zu der kernmagnetischen Resonanzspektrosko-

pie, werden hier für die Anregung des molekularen Systems Sequenzen von Laserpulsen verwendet. Die hierdurch induzierte nichtlineare Polarisierung enthält unterschiedliche Komponenten, die sich in ihrer räumlichen Ausbreitung unterscheiden. Durch entsprechende geometrische experimentelle Anordnungen können nun einzelne Komponenten des Signals selektiv angesprochen werden. Variation der Verzögerungszeiten zwischen den Pulsen der Sequenzen führt zu zeitabhängiger transientspektroskopie. Bei Betrachtung mehrerer Zeitdelays, auch in Kombination mit Fourier-Transformation, führt dies zu zwei- und höherdimensionalen Techniken der kohärenten Korrelationsspektroskopie, mit denen Kopplungen zwischen molekularen Freiheitsgraden, sowie Lösemitteldynamik betrachtet werden können [9–20].

Neben der gebräuchlichen Manipulation von Signalen durch räumliche Interferenzeffekte besteht außerdem die Möglichkeit die Polarisierung durch zeitliche Interferenzeffekte zu beeinflussen. Durch die Entwicklung von Pulsformern wurde diese Technik experimentell realisierbar [21–24]. Mit Hilfe eines Pulsformers können einzelne Frequenzkomponenten eines Laserpulses gezielt verändert werden. Durch die definierte Zusammensetzung der resultierenden Laserpulse in Zeit- und Frequenzdomäne, die mit Hilfe des Pulsformers nahezu beliebig variiert werden kann, eröffnete sich das Gebiet der kohärenten Kontrolle [25–29].

Allgemein definiert sich der Begriff der kohärenten Kontrolle als die gesteuerte Einflussnahme auf die Dynamik von Quantensystemen. Im Speziellen wird hier das molekulare System als Quantensystem betrachtet, während das Laserfeld das Steuer bildet. Die Wirkungsweise dieser Methode ist vor allem auf Interferenzeffekten der Materie begründet, die sich aus ihrer Quantennatur ergeben. Durch Wahl der Form des Laserfeldes werden destruktive und konstruktive Interferenzen genutzt, um den induzierten Prozess in Richtung eines definierten Kontrollziels zu lenken.

Die große Variationsbandbreite der mittels Pulsformung generierten Laserfelder eröffnet eine große Mannigfaltigkeit neuer Reaktionspfade. Nicht unbedingt führen diese auch zu dem gewünschten Ziel. Ist die Kontrollierbarkeit des Quantensystems gewährleistet [30], so muss aus der Vielfalt der Möglichkeiten eine geeignete ausgewählt werden. Um Formen des Lasers zu finden, die zu Erreichen des gewünschten Kontrollziels führen, werden meist Optimierungsverfahren genutzt. Theoretische Arbeiten stützen sich dabei vor allem auf die Theorie der Optimalen Kontrolle [31–33], während in experimentellen Arbeiten sogenannte

Lernschleifen [34, 35] eingesetzt werden, die eine Optimierung über verschiedene evolutionäre Algorithmen [36–40] erreichen.

Bestand zunächst vorwiegend der Wunsch, mittels kohärenter Kontrolle chemische Synthesen zu steuern [41], so entstanden recht bald weitere Ideen für den Einsatz dieser Methode. Es wurden Konzepte für die Verwendung kohärenter Kontrolle entwickelt, die von der Anwendung in optischen Schaltern und molekularen Quantencomputern [42–46], über das Kühlen von Quantensystemen [47, 48] und gezielter räumlicher Ausrichtung von Molekülen [49–51], bis hin zu Anwendungen in der Spektroskopie und Mikroskopie [15, 16, 52–56] reichen. Unter Entwicklung verschiedenster Strategien konnten diese Ansätze in theoretischen Arbeiten erfolgreich umgesetzt werden.

Auch experimentell konnte das Konzept der kohärenten Kontrolle bereits an vielen Molekülen realisiert werden [27, 57]. Nach ersten Erfolgen an kleineren Molekülen rückten auch hier im Laufe der Zeit größere molekulare Systeme in den Fokus. Von besonderem Interesse sind dabei die Berichte über die Kontrolle biologischer Prozesse [58–68]. In ersten Arbeiten gelang es über die Form von Laserfeldern Einfluss auf die Effizienz des Energietransfers in dem Lichtsammelkomplex LH2 zu nehmen, der einen Teil des Photosyntheseapparates bildet [68, 69]. Auch die Isomerisierungsreaktion von Retinal in Bacterio-Rhodopsin konnte in Kontrollexperimenten beeinflusst werden [58].

Auf dem Anwendungsgebiet der Kontrolle für synthetische Zwecke ist die Forschung noch in den Anfängen. Für einen praktischen Einsatz müssen die Effizienzen der Steuerungen und die Produktausbeuten noch deutlich gesteigert werden. Die Anwendung kohärenter Kontrolle in der Spektroskopie führt zu dem Namen der Quanten-Kontroll-Spektroskopie. Hier treffen sich die beiden Gebiete der kohärenten Kontrolle und der Spektroskopie. Die Phasenstabilität der durch Pulsformung erhaltenen Laserfelder eröffnet hier die Möglichkeit zeitliche Interferenzeffekte zu nutzen, um die komplexe Systemantwort zu dechiffrieren. Erste Ansätze, kohärente Kontrolle für die Analyse photochemischer Prozesse zu nutzen, sind bereits sehr vielversprechend. Dies äußert sich deutlich in den jüngsten veröffentlichten Arbeiten auf dem Gebiet der kohärenten Kontrolle, deren Schwerpunkt sich auf spektroskopische Aspekte verlagert. Auch von spektroskopischer Seite wird die Verwendung geformter Laserfelder diskutiert und experimentell angewendet [15, 16, 27, 53, 55, 70–84].

Ein Ansatz Kontrollexperimente in spektroskopischer Hinsicht zu nutzen, verwendet optimierte Laserfelder, die sich aus Experimenten mit Lernschleifen er-

geben [59, 85–89]. Aus der komplexen Struktur der optimierten Laserfelder werden wesentliche Komponenten extrahiert [90], deren Einfluss auf die Kontrolle des molekularen Systems dann untersucht wird. In einem nächsten Schritt wird nach Beziehungen zwischen Pulsparametern der extrahierten Komponenten und Charakteristika des molekularen Systems gesucht. In diesem Verfahren wird insbesondere die Beobachtung genutzt, dass sich in Kontrollexperimenten häufig Laserfelder ergeben, deren Struktur sich aus einer Sequenz von zeitlich getrennten Subpulsen zusammensetzt [58, 68, 88, 91, 92].

Von Vorteil ist hier, dass sich solche Strukturen leicht mit einem Pulsformer generieren lassen. Durch Anwendung parameterisierter sinusoidaler Phasenmasken entstehen Pulszüge mit einer ungeraden Anzahl von Subpulsen, die sich durch einen konstanten Subpulsabstand, sowie eine klar definierte Phasenbeziehung zwischen den Subpulsen auszeichnen [36]. Über die Maskenparameter lassen sich Subpulsabstand und Phase dieser Pulszüge selektiv ansprechen. Die Parameterisierung erlaubt des Weiteren einen einfachen Zugang zu der Interpretation der erhaltenen Kontrollresultate. Diese Eigenschaften machten Pulszüge zu einem beliebten Werkzeug in Kontrollexperimenten [69, 93–96]. Allgemein zeigte die Anwendung von Pulszügen bereits in einer Reihe von Kontrollexperimenten sowohl theoretischer, als auch praktischer Natur deutliche Erfolge [97–99]. In theoretischen Arbeiten führte die Anwendung von Pulszügen zu einer Kontrolle über Rotationsfreiheitsgrade [51, 100]. Ersten erfolgreichen Experimenten, in denen Phononen eines Kristalls durch Pulszüge ohne Phasenbeziehungen kontrolliert wurden [101], folgten verbesserte Ansätze unter Verwendung phasenstabiler Pulssequenzen [102]. Erst kürzlich wurde von der erfolgreichen Verwendung von Pulszügen in der Kontrolle chiralitäts-selektiver Anregung in Kohlenstoff-Nanoröhren berichtet [103]. Ebenso wurde eine selektive Verstärkung oder auch Minderung molekularer Schwingungsmoden [104–106], sowie die gezielte Änderung der Besetzung molekularer Zustände [95, 96, 107, 108] durch Pulszüge mit sinusoidaler Phase erreicht.

Um aus den Ergebnissen dieser Kontrollexperimente spektroskopische Informationen zu extrahieren, ist das genaue Verständnis der Pulszug induzierten Dynamik unabdingbar. In der Literatur wurden für diesen Mechanismus verschiedene Ansätze diskutiert. Die Vorstellung, in der die Anregung molekularer Freiheitsgrade durch wiederkehrenden Antrieb der Subpulse sukzessive verstärkt wird, ähnlich wie ein Kind auf der Schaukel, das durch wiederholtes Anstoßen immer höher schwingt [101], wurde von anderer Seite bald widerlegt. Die be-

obachteten Effekte wurden auf makroskopische Zusammenhänge ohne jeglichen Einfluss der quantenmechanischen Natur der Materie zurückgeführt [109]. Da in Kontrollexperimenten beobachtete Phaseneffekte jedoch auf Interferenzeffekte hindeuten, schien auch diese Erklärung nicht ausreichend zu sein. Die zahlreichen Versuche, den der Pulszugkontrolle zugrundeliegenden Mechanismus vollständig zu entziffern, führten bisher nicht zum gewünschten Erfolg.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Analyse des Kontrollmechanismus vorgestellt, der in molekularen Systemen durch Pulszüge mit sinusoidaler Phase induziert wird. Ziel ist es, die so gewonnenen Erkenntnisse zu nutzen, um mit Hilfe von Kontrollexperimenten spektroskopische Information über photochemische Prozesse komplexer biologischer Systeme zu erhalten. Der Fokus liegt dabei auf der spektroskopischen Anwendung der Pulszugkontrolle an β -Carotin, an dem zeitgleich in der Arbeitsgruppe um M. Motzkus (Universität Heidelberg) entsprechende Experimente durchgeführt wurden. Initiiert durch die erfolgreiche Kontrolle des Lichtsammelkomplexes LH2 und seiner künstlichen Analoga [68, 110], wurde β -Carotin ausgewählt, da es eines der photoreaktiven Chromophore des Antennenkomplexes darstellt [111]. Durch Aufklärung des induzierten Mechanismus können in einem Vergleich von Modellstudien und experimentellen Ergebnissen neue Erkenntnisse über diesen chemischen Prozess der Photosynthese gewonnen werden.

Die Komplexität des induzierten Prozesses, sowie des molekularen Systems erfordern ein systematisches Vorgehen bei der Analyse. Eine vollständige theoretische Erfassung ist im Falle großer Moleküle wie β -Carotin unmöglich. Die Betrachtung wird daher auf die prozessrelevanten Komponenten beschränkt. Für die Analyse der lichtinduzierten Vorgänge wird der Anregungsprozess zunächst in einem stark vereinfachten System betrachtet. Als Referenz wird hier die Dynamik unter Fourier limitierter Anregung verwendet. Durch Vergleich mit Pulszug induzierter Dynamik wird der Anregungsprozess aufgeschlüsselt, wobei verschiedene essentielle dynamische Charakteristika und deren zugehörige experimentelle Observablen untersucht werden. Unter sukzessivem Aufbau des Modells aus den molekularen Einzelkomponenten kann somit auch der Mechanismus der Pulszugkontrolle in einem komplexen biologischen System wie β -Carotin verstanden werden.

Nach dieser Strategie ist auch die vorliegende Arbeit strukturiert: In [Kapitel 2](#) wird zunächst ein Überblick über allgemeine, für die Analyse wesentliche quantenmechanische Grundlagen gegeben und diese zueinander in Beziehung gesetzt.

Desweiteren werden die quantenmechanische Betrachtung molekularer Systeme und Laserfelder, sowie technische Details bezüglich der quantendynamischen Behandlung und der Analyse der entsprechenden Vorgänge eingeführt.

Auf dieser Grundlage wird dann in [Kapitel 3](#) an einem eindimensionalen Modellsystem bestehend aus zwei gebundenen elektronischen Zuständen eine detaillierte Analyse des Pulszug-Kontrollmechanismus am Beispiel zweiatomiger Moleküle vorgestellt. In einem Vergleich mit der Anregung unter Fourier limitierten Laserpulsen wird dabei insbesondere auf den Zusammenhang zwischen molekularen Eigenschaften, induzierter Kerndynamik und spektroskopischen Signaturen eingegangen. Da die spektroskopischen Untersuchungen an β -Carotin in Lösung stattfinden, wird in [Kapitel 4](#) der Einfluß inkohärenter Umgebungseffekte untersucht. Anschließend wird in [Kapitel 5](#) das Modellsystem auf mehrere Dimensionen erweitert, um den Kontrollmechanismus in größeren Molekülen zu simulieren. Aus spektroskopischen Untersuchungen wird vermutet, dass im Falle des β -Carotin eine konische Durchschneidung eine wesentliche Komponente des photoinduzierten Prozesses darstellt. In [Kapitel 6](#) wird daher das Modellsystem um einen zusätzlichen elektronischen Zustand, sowie elektronische Kopplungselemente erweitert. Um spektroskopische Ergebnisse in β -Carotin interpretieren zu können, wird zunächst die Wirkung verschiedener Modellparameter auf die Dynamik und spektroskopischen Observablen nach Fourier limitierter Anregung analysiert und anschließend die Ergebnisse auf die Anwendung von Pulszügen erweitert. Danach werden in [Kapitel 7](#) die gewonnenen Erkenntnisse spektroskopisch angewendet: In einem Vergleich theoretischer und experimenteller Ergebnisse wird in [Abschnitt 7.1](#) die spektroskopische Interpretation der Pulszugkontrolle in β -Carotin vorgestellt. Anschließend wird ein Konzept für eine weitere spektroskopische Anwendung von Pulszügen in [Abschnitt 7.2](#) präsentiert. Abschließend in [Kapitel 8](#) werden die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und Perspektiven für die weitere Entwicklung und Anwendung der Quanten-Kontroll-Spektroskopie gegeben.

2 Grundlagen

Die vorliegende Arbeit verbindet fünf wesentliche Begriffe: Quantenmechanik, Photochemie, biologische Systeme, Spektroskopie und Kontrolle.

In Anlehnung an Kontrollexperimente wird ein ein Modellsystem für β -Carotin erstellt, an dem aufgezeigt wird, wie die spektroskopischen Informationen über den Kontrollprozess erhalten und verwendet werden können. Neben der Modellierung des Prozesses müssen zu diesem Zweck die Zusammenhänge zwischen Systemeigenschaften, Dynamik und spektroskopischen Daten genau verstanden werden. Die Grundlagen dieser Studie reichen daher von allgemeinen Begriffen der Quantenmechanik und Quantendynamik über die konkrete Modellierung von Molekülen, optischen Feldern und den Feld-Materie-Wechselwirkungen bis hin zu Charakterisierungsmöglichkeiten der induzierten Dynamik, die auch die spektroskopischen Observablen mit einschließen.

2.1 Quantenmechanik

Die Grenze zwischen klassischer und quantenmechanischer Beschreibung von Systemen wird durch das Planck'sche Wirkungsquantum $h = 4.14 \cdot 10^{-15}$ eVs definiert. Stellt h in einem System eine nicht verschwindende Größe dar, so kann sein Verhalten nicht mehr klassisch beschrieben werden. Divergenzen der Phasenraumstrukturen, verursacht durch den Welle-Teilchen Dualismus der Materie führen in diesen Größenordnungen zu Interferenzeffekten die im Rahmen der Quantenmechanik erfasst werden. Begriffe wie Quantisierung, Unschärfe und Kohärenz, die aus der klassischen Mechanik nicht bekannt sind, spielen hier eine große Rolle und sollen im Folgenden in einen Kontext gebracht werden [112].

2.1.1 Wellenfunktionen

Ein Zustand eines Systems der die vollständige Information über alle Charakteristika eines Systems enthält wird als ein reiner Zustand bezeichnet. In der klas-

sischen Mechanik wird ein solcher Zustand durch einen Punkt im Phasenraum des Systems beschrieben. Die Quantenmechanik dagegen ordnet, dem Welleilchen Dualismus entsprechend, diesen reinen Zuständen eine Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ zu. Diese Wellenfunktionen sind Elemente des Hilbert-Raumes \mathcal{H} , der als komplexer dualer Vektorraum die mathematische Grundlage der Quantenmechanik darstellt. Mit einer vollständigen Basis $|\psi_n\rangle$ von \mathcal{H} kann jeder beliebige reine Systemzustand $|\Psi\rangle$ als Linearkombination der Basiszustände mit komplexen Koeffizienten $c_n = |c|e^{i\phi}$ beschrieben werden:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (2.1)$$

Es resultieren Wellenpakete, die in der dynamischen Betrachtung zu oben erwähnten Interferenzeffekten führen können. Die Wellenfunktionen haben keine direkte physikalische Interpretation. Sie dienen lediglich dazu, den Zustand des Systems zu beschreiben. Nach physikalischer Interpretation wird jedoch der Norm eines Zustandes, die durch das Skalarprodukt in \mathcal{H} definiert wird,

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (2.2)$$

die Wahrscheinlichkeit zugeordnet, das System in dem entsprechenden Zustand anzutreffen.

2.1.2 Quantisierung

Neben Wellenfunktionen spielen Operatoren in \mathcal{H} eine große Rolle. So werden physikalischen Observablen, wie zum Beispiel Ort, Impuls und Energie hermitesche Operatoren in \mathcal{H} zugeordnet. Die Darstellung der entsprechenden Operatoren in \mathcal{H} wird nach dem Korrespondenzprinzip aus den klassischen Größen hergeleitet. In Analogie zu Gl. (2.2) wird zu einem gegebenen Systemzustand $|\Psi\rangle$ durch den Erwartungswert einer physikalischen Observablen \mathbf{O}

$$\langle\mathbf{O}\rangle = \frac{\langle\Psi|\mathbf{O}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \quad (2.3)$$

die mittlere Wahrscheinlichkeit des Messwertes der Observablen beschrieben. Die Menge der möglichen Messwerte einer Observablen kann durch Lösen ihrer Eigenwertgleichung ermittelt werden. Sie entspricht der Gesamtheit der Eigenwerte, die deswegen auch als Spektrum bezeichnet wird. Im Gegensatz zur

klassischen Mechanik kann infolge besonderer Randbedingungen eine Diskretisierung des Spektrums auftreten. Diese Quantisierung physikalischer Messwerte hat der Quantenmechanik zu ihrem Namen verholfen. Die Eigenfunktionen des Operators bilden eine vollständige Basis von \mathcal{H} , wenn durch die physikalische Observable das System vollständig charakterisiert werden kann. Man nennt diese Basis Eigenbasis des Operators.

Die Energie ist eine solche Observable, durch die ein System vollständig beschrieben wird. Der zugehörige Operator \mathbf{H} wird als Hamilton-Operator bezeichnet. Er setzt sich zusammen aus der kinetischen \mathbf{T} und der potentiellen Energie \mathbf{V} und ist damit eine Funktion der kartesischen Impuls- und Orts-Koordinaten aller Teilchen aus denen sich das System zusammensetzt.

$$\mathbf{H}(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = \mathbf{T}(\mathbf{p}) + \mathbf{V}(\mathbf{x}) \quad (2.4)$$

Die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators wird auch stationäre Schrödinger-Gleichung genannt.

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.5)$$

Sie beschreibt das energetische Spektrum eines Systems.

Die Messung eines Systemzustandes entspricht der Wirkung der gemessenen Observablen auf den Systemzustand und somit der Projektion des Systemzustandes auf einen konkreten Eigenzustand dieser Observablen. Der erhaltene Messwert ist der Eigenwert dieses Zustandes. Hierdurch wird der Zustand vollständig charakterisiert und auf die gemessene Eigenfunktion des Operators festgelegt. Man bezeichnet diesen Vorgang auch als Präparation eines reinen Zustandes.

2.1.3 Die Heisenberg'sche Unschärfe Relation

Bei Betrachtung unterschiedlicher physikalischer Observablen kann es vorkommen, dass sie unterschiedliche Eigenbasen haben. Sie werden dann als nicht kommutierende Observablen bezeichnet. Solche Paare von Operatoren zeichnen sich dadurch aus, dass die Hintereinanderschaltung dieser Operatoren von ihrer Reihenfolge abhängt. Diese Eigenschaft lässt sich mit Hilfe des Kommutators $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$ zweier Operatoren \mathbf{A} und \mathbf{B} ausdrücken:

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \neq 0 \quad (2.6)$$

Einer vollständigen Charakterisierung der einen Observablen bewirkt somit die Projektion auf einen Zustand, der nur nur als eine Überlagerung von Eigenzuständen der anderen Observablen beschrieben werden kann. Dies hat zur Folge, dass über die beiden Observablen nur begrenzt gleichzeitig Kenntnis erlangt werden kann. Dieser Umstand wird auch als Heisenberg'sche Unschärfe Relation bezeichnet und lässt sich für die beiden Observablen, den Ort \mathbf{x} und den Impuls \mathbf{p} , die den Phasenraum aufspannen, beschreiben durch:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.7)$$

Ein Gauss'sches Wellenpaket von Eigenzuständen mit einheitlicher Phase, beschreibt einen solchen Zustand minimaler Unschärfe zwischen \mathbf{x} und \mathbf{p} und wird auch als kohärenter Zustand bezeichnet. Während klassische Zustände im Phasenraum durch einen Punkt beschrieben werden, führt die Unschärferelation dazu, dass quantenmechanische Zustände eine Ausdehnung im Phasenraum haben. So wird zum Beispiel ein kohärenter Zustand im Phasenraum durch einen Kreis beschrieben.

2.1.4 Kohärenz

Die allgemeine Definition der Kohärenz stammt aus der Wellenlehre und beschreibt die Phasenbeziehungen von Wellen. In der Quantenmechanik bezieht sich der Kohärenzbegriff auf die Phasenbeziehung zwischen Systemzuständen. Diese lassen sich durch die Verwendung des Dichteoperators $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ erfassen. Nach Gl. (2.1) kann ρ als ein Projektionsoperator auf die einzelnen Basiszustände betrachtet werden:

$$\rho = \sum_{i,j} c_i^* c_j |\psi_j\rangle\langle\psi_i|, \quad (2.8)$$

Seine Diagonalelemente $\rho_{ii} = |c_i|^2$ beschreiben die Besetzungen der Basiszustände und werden deswegen auch Populationen genannt. Die Außerdiagonalelemente $\rho_{ij} = c_i^* c_j$ beschreiben die Phasenbeziehungen zwischen den Basiszuständen $|\psi_i\rangle$ und $|\psi_j\rangle$ und werden als Kohärenzen bezeichnet. Die Phasenraumstruktur eines quantenmechanischen Zustandes wird von den Kohärenzen bestimmt. Phasendifferenzen können Interferenzeffekte verursachen, die zu komplexen Strukturen führen. Diese spiegeln sich auch in Messungen wider. Voraussetzungen für solche Interferenzeffekte sind jedoch definierte Phasenbeziehungen, also reine Zustände,

die das System vollständig charakterisieren. Wird eine Messung an einem Ensemble durchgeführt, so kommt es häufig nicht zu einer vollständigen Erfassung des Systems. Vielmehr kann nur eine Wahrscheinlichkeit festgestellt werden, mit der sich eine Komponente des Ensembles in einem bestimmten Zustand befinden wird. Solche unvollständig charakterisierten Zustände werden als gemischt, oder auch inkohärent, bezeichnet. Sie unterscheiden sich von reinen Zuständen durch einen Informationsverlust, der sich in einem Phasenverlust zwischen den Teilkomponenten äußert. Da sie ein statistisches Mittel von reinen Zuständen darstellen, können diese Zustände nicht als Linearkombination von Hilbert-Vektoren beschrieben werden. Der Dichteoperator, der darum auch als statistischer Operator bezeichnet wird, stellt eine Möglichkeit dar, solche Ensemblezustände im Rahmen der Quantenmechanik zu erfassen. Zu diesem Zweck werden seine Elemente als Wahrscheinlichkeiten interpretiert. So lässt sich der Zustand eines Teilsystems in einem Ensemble, das sich mit den Wahrscheinlichkeiten p_m in den reinen Zuständen $|\Psi_m\rangle$ befindet, beschreiben durch:

$$\rho = \sum_m p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| \quad (2.9)$$

Für den Erwartungswert einer Observablen \mathbf{O} im gemischten Zustand gilt somit nach Gl. (2.3) und Gl. (2.9):

$$\langle \mathbf{O} \rangle = \sum_m p_m \langle \Psi_m | \mathbf{O} | \Psi_m \rangle \quad (2.10)$$

$$= \text{Tr}(\mathbf{O}\rho) \quad (2.11)$$

In der Spektral-Darstellung des Dichteoperators (2.8) äußert sich der Verlust der Phasenbeziehung eines gemischten Zustandes in einer Minderung des Betrages der Kohärenzen: $|\rho_{ij}|_{(\text{gem.})} < |\rho_{ij}|_{(\text{rein})}$. Um reine und gemischte Zustände zu unterscheiden, kann das Quadrat des Dichteoperators ρ^2 als Maß für die Kohärenz eines Zustandes verwendet werden. Für reine Zustände gilt stets: $\text{Tr}(\rho^2) = 1$, während für gemischte Zustände gilt: $\text{Tr}(\rho^2) < 1$.

Wie bereits angedeutet, geht die beschriebene statistische Mittelung ebenfalls in die Phasenraumstruktur gemischter Zustände ein. Diese entsprechen der inkohärenten Überlagerung der Phasenraumstrukturen der reinen Zustände $|\Psi_m\rangle$. Durch die fehlende Phasenbeziehungen werden Interferenzeffekte zwischen den $|\Psi_m\rangle$ ausgemittelt.

2.1.5 Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Um quantenmechanische Effekte vollständig zu erfassen, muss die bisherige statische Betrachtung um dynamische Aspekte erweitert werden. Diese werden durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar\partial_t|\Psi\rangle = \mathbf{H}|\Psi\rangle \quad (2.12)$$

Als quantenmechanische Analogon zur klassischen Hamilton'schen Bewegungsgleichung beschreibt sie die zeitliche Entwicklung der betrachteten Zustände. Ihre Lösung ist Gegenstand der Quantendynamik. Durch formale Integration der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erhält man die Vorschrift für die Berechnung der Systemzustände in Abhängigkeit der Zeit:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\mathbf{H}t}|\Psi(t_0)\rangle \quad (2.13)$$

Die Exponentialfunktion des Hamilton-Operators $\mathbf{U}(t) = e^{-i\mathbf{H}t}$ wird auch Propagator genannt. Abhängig von der gewählten Basis kann \mathbf{H} nicht kommutierende Anteile enthalten. In diesem Fall muss \mathbf{U} durch Verwendung spezieller Rechenregeln, die die Kommutatorrelationen berücksichtigen, explizit berechnet werden. Auf verwendete Berechnungen für Propagatoren wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen.

Die zeitliche Entwicklung eines Systems, die im klassischen Bild durch Phasenraumbahnen beschrieben wird, nimmt in der Quantenmechanik komplexere Gestalt an. Aufgrund der Ausdehnung der Systemzustände im Phasenraum können hier zusätzlich zeitliche Änderungen in der Phasenraumstruktur auftreten. Entscheidend hierfür ist die zeitliche Entwicklung der Populationen und Kohärenzen, die nach der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung von dem Hamilton-Operator des Systems bestimmt wird. Im Rahmen quantenmechanischer Bewegungsgleichungen können Systeme und deren beschreibende Hamilton-Operatoren, bezüglich ihrer Wirkung auf die zeitliche Entwicklung von Zuständen, generell in drei Klassen unterteilt werden ¹:

1. Konservative isolierte Systeme

Die Beschreibung erfolgt durch zeitunabhängige Hamilton-Operatoren.

¹Die Darstellung erfolgt hier im Schrödinger-Bild, in dem die zeitabhängige Entwicklung eines Systems von den Zuständen getragen wird.

2. Konservative geschlossene Systeme

Eine Wechselwirkung mit äußeren Feldern wird durch zusätzliche zeitabhängige Komponenten des Hamilton-Operators beschrieben.

3. Dissipative Systeme

Ungerichtete Wechselwirkungen mit der Umgebung werden durch nicht hermitesche Anteile im Hamilton-Operator beschrieben.

Die zeitliche Entwicklung eines Zustandes im isolierten System wird durch eine Drehung der Energie-Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ in der komplexen Ebene mit den Eigenfrequenzen $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$ beschrieben:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n e^{-i\omega_n t} c_n(t_0) |\psi_n\rangle \quad (2.14)$$

Ausgehend von einem kohärenten Zustand bewirkt die zeitliche Entwicklung der Koeffizienten die zeitliche Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Ortsraum $\|\Psi(x, t)\|$, die auch als Laufen des Wellenpaketes bezeichnet wird. Sind die Energiedifferenzen zwischen den Eigenzuständen nicht äquidistant, so tritt neben dem Laufen zusätzlich eine Dephasierung der Zustände auf, die auch als Dispersion bezeichnet wird. Die Dispersion bewirkt ein Breitfließen des Wellenpaketes, d.h. eine zeitliche Verbreiterung der Wahrscheinlichkeitsverteilung im Phasenraum. Systemsspezifische Bedingungen können dazu führen, dass die beschriebene Dephasierung reversibel ist. Dieser Effekt ist gleichzusetzen mit einer Richtungsumkehr der Impulscomponenten des Systems und führt zu Interferenzeffekten im Phasenraum. Ein Beispiel für solch ein reversibel dephasierendes System ist der anharmonische Oszillator, der häufig für die Beschreibung molekularer Schwingungen verwendet wird. In Fällen der reversiblen Dephasierung treten zeitabhängige Extrema der Wahrscheinlichkeitsamplitude auf. Die zeitliche Abfolge dieser Extrema ist systemspezifisch und lässt sich experimentell bestimmen. Aus den Messdaten lassen sich Rückschlüsse über die Charakteristik des beobachteten Systems und Prozesses ziehen. Einen Zugang zu der Entschlüsselung der experimentell erhaltenen Daten bietet die Revivaltheorie. Sie setzt die zeitabhängige Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplituden mit dem betrachteten System und der Zustandsentwicklung im Phasenraum in Zusammenhang und bietet somit eine Möglichkeit komplexe quantendynamische Prozesse zu analysieren.

In geschlossenen konservativen Systemen kann das System durch den Einfluss äußerer Felder aus seinem Gleichgewichtszustand gelenkt werden. Die Felder

bewirken sowohl einen Populationsaustausch wie auch eine Phasenänderung der Kohärenzen. Durch Wahl der Frequenz, Amplitude und Phase des Feldes können diese Effekte beeinflusst und somit der Ausgangszustand, sowie dessen zeitliche Entwicklung kontrolliert werden. Ziele der Kontrolle können dabei das Erreichen eines spezifischen Endzustandes, oder auch der Weg eines Prozesses sein. Im Bezug auf molekulare Systeme bedeutet dies im ersteren Fall die Steuerung eines chemischen Prozesses in Hinblick auf ein chemisches Produkt. Der zweite Fall bezieht sich meist auf die spektroskopische Untersuchung molekularer Systeme, die die systemspezifische Antwort auf äußere Störungen nutzen, um Information über das System zu erhalten. Durch die gezielte Steuerung des induzierten Prozesses können Interferenzeffekte genutzt werden, um die komplexe Antwort des Systems zu entschlüsseln. Speziell in der nichtlinearen Spektroskopie werden Sequenzen von Laserfeldern und Phasen feldfreier Entwicklung dazu genutzt, um aus der komplexen Vielfalt der in der Systemantwort enthaltenen Information Teilkomponenten zu selektieren. Voraussetzung hierfür ist das Verständnis des induzierten Prozesses, sowie der Zusammenhang mit dem experimentell erhaltenen Signal.

Die Dynamik eines dissipativen Systems beschreibt den Einfluss ungerichteter äußerer Felder auf quantendynamische Prozesse. Erinnerungseffekte der äußeren Freiheitsgrade werden dabei meist im Rahmen der Markov-Näherung vernachlässigt. Die erfassten Wirkungen auf das System sind rein inkohärenter Natur. Die vollständige Beschreibung der Dynamik dissipativer Systeme ist aus diesem Grund nur mit dem statistischen Operator ρ (2.9) möglich. Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators wird durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung beschrieben:

$$\partial_t \rho = \mathcal{L} \rho = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathbf{H}] + \mathcal{L}_D \rho \quad (2.15)$$

Der Liouville-Operator \mathcal{L} , der eine Funktion der Komponenten des Hamilton-Operators darstellt, erlaubt das selektive Ansprechen der Elemente des Dichteoperators, das insbesondere im Falle offener Systeme benötigt wird. Für die Beschreibung des inkohärenten Anteils des Liouville-Operators \mathcal{L}_D existieren unterschiedliche Ansätze, wobei in der vorliegenden Arbeit die Lindblad-Form verwendet wird [113]. Eine konkrete Form für \mathcal{L}_D wird in Kapitel 2.1.9 gegeben. In der Betrachtung der durch die Umgebung induzierten Prozesse wird zwischen elastischen und inelastischen Prozesse unterschieden. Diese unterscheiden sich in ihrer Wirkung auf die Elemente des Dichteoperators. Erstere besitzen einen rein

dissipativen Charakter, der lediglich eine inkohärente irreversible Dephasierung des Systems bewirkt. Dagegen besitzen Zweitere neben dem dissipativen einen zusätzlichen fluktuativen Charakter. Dieser bewirkt energetische Umverteilungen in dem System. Die beschriebenen Prozesse bewirken einen exponentiellen Abfall der Kohärenz bzw. der Energie des Systems. Die charakteristischen Zeiten dieser Prozesse werden als Relaxationszeiten T_1 für fluktuative Prozesse, und als Dephasierungszeiten T_2 für dissipative Prozesse bezeichnet. Die Dephasierungszeiten setzen sich zusammen aus denen für elastische (T_2^*) und inelastische Prozesse ($T_2' = 2T_1$) nach:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2^*} \quad (2.16)$$

Energetische Verschiebungen, wie auch der einhergehende Kohärenzverlust, haben Auswirkungen auf die gesamte Dynamik des Systems. Sowohl eine Veränderung der Steuerung des Systems durch äußere Felder, sowie eine Veränderung der Interferenzeffekte sind möglich. Die Betrachtung dissipativer Effekte ist daher wichtig für das Verständnis quantendynamischer Prozesse in reeller Umgebung, sowie die Interpretation der entsprechenden experimentellen Daten.

Die quantenmechanische Betrachtung Laser induzierter molekularer Reaktionen resultiert in einem System von gekoppelten Differentialgleichungen, dessen Lösung nur noch näherungsweise erhalten werden kann. Insbesondere bei der Betrachtung der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen ist die Behandlung nur noch in wenigen Dimensionen möglich. Um den induzierten Prozess dennoch beschreiben zu können, muss daher das molekulare System auf die wesentlichen am Prozess beteiligten Bestandteile reduziert werden. Zwar werden durch dieses Vorgehen einige Komponenten vernachlässigt, jedoch vereinfacht sich dadurch auch die Analyse des Prozesses erheblich. Im Folgenden wird ein Überblick über die Vorgehensweise zur quantenmechanischen Betrachtung photochemischer Reaktionen gegeben. Dabei werden, falls nicht anders erwähnt, von nun an atomare Einheiten verwendet, in denen $\hbar = 1$ gilt.

2.1.6 Molekulare Systeme

Der Hamilton-Operator für die quantenmechanische Betrachtung molekularer Systeme setzt sich aus den kinetischen Energien der Kerne und der Elektronen, sowie der potentiellen Energie, die die Coulomb-Kräfte zwischen den Teilchen

beschreibt, zusammen:

$$\mathbf{H}_{\text{mol}}(x_{\text{nuc}}, x_{\text{el}}) = \mathbf{T}_{\text{nuc}}(\dot{x}_{\text{nuc}}) + \mathbf{T}_{\text{el}}(\dot{x}_{\text{el}}) + \mathbf{V}(x_{\text{nuc}}, x_{\text{el}}) \quad (2.17)$$

Die molekulare Wellenfunktion Ψ_{mol} ist somit eine Funktion der kartesischen Koordinaten der Kern- (x_{nuc}) und Elektronen- (x_{el}) Koordinaten des Moleküls.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen unterscheiden sich die Zeitskalen der Kern- und Elektronen- Bewegungen deutlich. Dies ermöglicht es, bei der Betrachtung molekularer Prozesse die Dynamik von Elektronen und Kernen separat zu behandeln. Die Trennung erfolgt in einem adiabatischen Separationsansatz. Dabei wird Ψ_{mol} in Produkte aus Kernwellenfunktionen ψ_{nuc} und nur parametrisch von den Kernkoordinaten abhängigen adiabatischen Elektronenwellenfunktionen ϕ_{el} entwickelt:

$$\Psi_{\text{mol}}(x_{\text{nuc}}, x_{\text{el}}) = \sum_k \psi_{\text{nuc},k}(x_{\text{nuc}}) \phi_{\text{el},k}(x_{\text{el}}; x_{\text{nuc}}) \quad (2.18)$$

Die elektronische Schrödinger-Gleichung

Durch Integration über die Kernkoordinaten erhält man aus der stationären molekularen Schrödinger-Gleichung die elektronische Schrödinger-Gleichung:

$$(\mathbf{T}_{\text{el}} + \mathbf{V}(x_{\text{el}}; x_{\text{nuc}})) \phi_k(x_{\text{el}}; x_{\text{nuc}}) = V_k(x_{\text{nuc}}) \phi_k(x_{\text{el}}; x_{\text{nuc}}) \quad (2.19)$$

Die Lösung dieser gekoppelten Differentialgleichung ist nur näherungsweise möglich und fällt in den Bereich der Quantenchemie. Eine Vielzahl kommerzieller quantenchemischer Programme sind zugänglich, mit denen auf Basis unterschiedlicher Ansätze Lösungen gefunden werden kann. Die elektronischen Wellenfunktionen beschreiben die elektronischen Zustände in parametrischer Abhängigkeit der Kernkoordinaten. Die ebenfalls von den Kernkoordinaten abhängigen Eigenwerte $V_k(x_{\text{nuc}})$ gehen als adiabatische Potential-Hyperflächen in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung der Atomkerne ein.

Die nukleare Schrödinger-Gleichung

Diese wird auch als nukleare Schrödinger-Gleichung bezeichnet und beschreibt die Zeitabhängigkeit der Kernbewegungen im Molekül. Unter der diabatischen Näherung, die auch unter Born-Oppenheimer-Näherung bekannt ist, werden

Kopplungen zwischen elektronischen Zuständen vernachlässigt. In diesem Fall reduziert sich die nukleare Schrödinger Gleichung zu:

$$i\partial_t\psi(x_{\text{nuc}}, t) = (\mathbf{T}_{\text{nuc}}(\dot{x}_{\text{nuc}}) + V_k(x_{\text{nuc}}))\psi(x_{\text{nuc}}, t) \quad (2.20)$$

Die Born-Oppenheimer-Näherung ist gültig, solange die Energien der elektronischen Schrödinger-Gleichung klar getrennt sind. Kommen sich die Energie-Hyperflächen unterschiedlicher elektronischer Zustände (k und l) nahe, so findet eine Kopplung zwischen ihnen statt. Diese wird durch sogenannte nichtadiabatische Kopplungselemente $\mathbf{C}_{k,l}(\dot{x}_{\text{nuc}})$ beschrieben, die den nuklearen Hamilton-Operator ergänzen. Sie beschreiben die Wirkung von \mathbf{T}_{nuc} auf die elektronischen Wellenfunktionen. In großen molekularen Systemen kann es zu einer Vielzahl solcher Entartungspunkte zwischen elektronischen Zuständen kommen. Beschränkt man sich auf die Betrachtung eines Entartungspunktes zweier elektronischer Flächen k und l , so kann eine Basis von elektronischen Wellenfunktionen gefunden werden, in der der von den Impulskordinaten der Kerne abhängige Anteil des nuklearen Hamilton-Operators ($\mathbf{T}_{\text{nuc}} + \mathbf{C}_{k,l}$) diagonal ist. Diese Basis wird als diabatische Basis bezeichnet.

Durch Transformation der nuklearen Schrödinger-Gleichung in die diabatische Basis erhält der potentielle Anteil des Hamilton-Operators Anteile auf den Außerdiagonalen, $V_{kl} = V_{lk}$, die die Kopplung zwischen den elektronischen diabatischen Wellenfunktionen beschreiben und als diabatische Kopplungselemente bezeichnet werden.

$$i\partial_t \begin{pmatrix} \psi_k \\ \psi_l \end{pmatrix} = \left(\begin{pmatrix} \mathbf{T} & 0 \\ 0 & \mathbf{T} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_k & V_{kl} \\ V_{lk} & V_l \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \psi_k \\ \psi_l \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Darstellung in der diabatischen Basis verwendet.

Die nukleare Schrödinger-Gleichung beschreibt die Bewegung sämtlicher Atomkerne im Molekül, die für N Atome in $3N$ Freiheitsgraden resultieren. Die Separation der äußeren Freiheitsgrade für Translation und Rotation, führt zu den $(3N - 6)$ (im Falle linearer Moleküle: $(3N - 5)$) internen Vibrationsfreiheitsgraden. Diese beschreiben die Schwingungen der Atomkerne im Molekül. Die Potentialhyperfläche kann in eine Taylor-Reihe um ihr Minimum entwickelt werden. Durch Diagonalisierung des harmonischen Teils erhält man eine Basis der internen Koordinaten, die auch als Normalmodenbasis bezeichnet wird. Der anharmonische Charakter der einzelnen Normalmoden, sowie die Kopplungen

unter den unterschiedlichen Normalmoden werden von den höheren Termen in der Taylor-Entwicklung beschrieben. Der Einfluss der Kopplungen gewinnt erst mit zunehmendem Abstand vom Potentialminimum an Bedeutung. In erster Näherung können Kopplungen zwischen den Normalmoden daher vernachlässigt werden. Die Bewegung des molekularen Systems kann somit aus Bewegungen der einzelnen Normalkoordinaten im Produktraum zusammengesetzt werden. Unter diesen Voraussetzungen reduziert sich die nukleare Schrödinger-Gleichung zu der Bewegungsgleichung für ungekoppelte anharmonische Oszillatoren. Die Darstellung kann im Ortsraum oder auch in der Energieeigenbasis der Oszillatoren erfolgen.

In einem Separationsansatz wird die Wellenfunktion der Kerne als Produktfunktion der einzelnen Normalmoden angesetzt. Die Integration über unbeteiligte Moden erlaubt eine Reduktion der Dimensionalität auf die dynamisch relevanten Moden. Entscheidend für die Dynamik eines Prozesses sind Moden, die im Laufe des Prozesses eine starke Auslenkung aus ihrer Gleichgewichtslage erfahren. Nach dem Franck-Condon Prinzip wird elektronische Anregung durch einen senkrechten Übergang zwischen den elektronischen Potentialflächen beschrieben. Die Differenz der Minimumskordinaten von elektronischem Grund- und angeregtem Zustand bestimmt somit die Auslenkung der Moden aus der Gleichgewichtslage des elektronisch angeregten Zustands. Normalmoden, die einen großen Unterschied in den Minimumsgeometrien der beteiligten elektronischen Flächen aufweisen werden als Franck-Condon aktiv bezeichnet. Sie bestimmen die Dynamik des induzierten Prozesses sowie die experimentell erhaltenen zeitaufgelösten Messungen.

2.1.7 Schwingungseigenfunktionen

Ausgehend von der Darstellung des nuklearen Hamilton-Operators $\mathbf{H}_k = \mathbf{T}_k + \mathbf{V}_k$ eines elektronischen Zustandes im Ortsraum, können durch Filter-Diagonalisierung seine Schwingungseigenfunktionen $|\psi_n\rangle$ berechnet werden [114, 115]. Eine beliebige Ausgangswellenfunktion, $|\Psi_0\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$, die eine Superposition der Schwingungseigenfunktion darstellt, wird unter dem nuklearen Hamilton-Operator in imaginärer Zeit ($t_i = -it$) entwickelt ($\mathbf{U}(t_i) = e^{-i\mathbf{H}t_i}$). Das Einführen der imaginären Zeit kann mit nicht hermiteschen Anteilen im Hamilton-Operator verglichen werden. Hierdurch wird eine Relaxation der Ausgangswellenfunktion auf die energetisch tiefste Eigenfunktion des Hamilton-

Operators bewirkt, die in $|\Psi_0\rangle$ enthalten ist:

$$\lim_{t_i \rightarrow \infty} \frac{\mathbf{U}(t_i)|\Psi_0\rangle}{\|\mathbf{U}(t_i)|\Psi_0\rangle\|^2} = |\psi_{\min}\rangle \quad (2.22)$$

Anschließendes Anwenden des Projektionsoperators $\mathbf{P} = (\mathbf{1} - |\psi_{\min}\rangle\langle\psi_{\min}|)$ auf Ψ_0 filtert $|\psi_{\min}\rangle$ aus der Spektraldarstellung der Ausgangswellenfunktion heraus. Durch N -maliges Wiederholen der Propagations- und Filter-Schritte wird so eine N -dimensionale Basis erhalten, die bereits eine gute Näherung der Schwingungseigenfunktionen ist. Die tatsächlichen Eigenfunktionen werden durch Diagonalisierung des Hamilton-Operators in dieser Basis erzeugt. Mit der so erhaltenen Eigenbasis ($|\psi_n\rangle$) können durch die Transformationsmatrix $(\mathbf{T})_{nm} = \langle\psi_n|x_m\rangle$ Wellenfunktionen und Operatoren aus der Darstellung im Ortsraum in die Eigenbasis transformiert werden:

$$\begin{aligned} \langle\psi|\Psi\rangle &= \mathbf{T} \langle x|\Psi\rangle \\ \langle\psi|\mathbf{O}|\psi\rangle &= \mathbf{T} \langle x|\mathbf{O}|x\rangle \mathbf{T}^\dagger \end{aligned} \quad (2.23)$$

2.1.8 Laserwechselwirkung

Die Wechselwirkung molekularer Systeme mit elektrischen Feldern wird im allgemeinen semiklassisch behandelt. In die quantenmechanische Betrachtung des Moleküls fließt das Feld $\epsilon(x, t)$ als klassische Größe ein. Die Ortsabhängigkeit des Strahlungsfeldes kann dabei im Rahmen der Dipolnäherung vernachlässigt werden. Unter diesen Näherungen reduziert sich der zeitabhängige Anteil des Hamilton-Operators für die elektronische Anregung zwischen zwei Potentialflächen $\mathbf{V}_g(x)$ und $\mathbf{V}_e(x)$ zu:

$$\mathbf{H}_{\text{int}}(t) = \epsilon(t) \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\mu}_{eg}(x) \\ \boldsymbol{\mu}_{ge}(x) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Der Dipoloperator $\boldsymbol{\mu}$ für elektronische Übergänge ist in der diabatischen Basis nur geringfügig von den Kernkoordinaten abhängig und kann daher nach der Condon-Näherung als konstant angesehen werden [116, 117].

2.1.9 Umgebungseffekte

Bei der Betrachtung molekularer Prozesse in Lösemitteln müssen Umgebungseffekte berücksichtigt werden. Durch Bewegungen und Stöße werden elastische

und inelastische Prozesse induziert, die im Rahmen eines offenen Systems erfasst werden können [118, 119]. Der dissipative Anteil des Hamilton-Operators in Lindblad-Form \mathcal{L}_D ermöglicht die Beschreibung dieser Umgebungseffekte durch Kombination fluktuativer (\mathcal{L}_f) und dissipativer (\mathcal{L}_d) Anteile [113, 120–123]:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_D\rho &= \sum \{ \mathcal{L}_f\rho + \mathcal{L}_d\rho \} \\ &= \sum_i \left\{ \mathbf{C}_i\rho\mathbf{C}_i^\dagger - \frac{1}{2} [\mathbf{C}_i^\dagger\mathbf{C}_i, \rho] \right\}\end{aligned}\quad (2.25)$$

Die Lindblad-Operatoren \mathbf{C}_i beschreiben die jeweiligen dissipativen Kanäle des Systems. Für selektive dissipative Kanäle der einzelnen 2-dimensionalen Subsysteme (α, β) des Systems in der Energie-Eigenbasis können Lindblad-Operatoren mit Hilfe der Pauli-Matrizen,

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\quad (2.26)$$

und ihrer Linearkombinationen definiert werden.

$$\boldsymbol{\sigma}_+ = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_x + i\boldsymbol{\sigma}_y), \quad \boldsymbol{\sigma}_- = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_x - i\boldsymbol{\sigma}_y)\quad (2.27)$$

Damit werden inelastische Prozesse zwischen Schwingungszuständen (α, β) beschrieben durch die Lindblad-Operatoren:

$$\mathbf{C}_{\alpha\beta}^+ = \Gamma_{\alpha\beta}^+ \boldsymbol{\sigma}_+, \quad \mathbf{C}_{\alpha\beta}^- = \Gamma_{\alpha\beta}^- \boldsymbol{\sigma}_-; \quad \alpha < \beta\quad (2.28)$$

Durch den fluktuativen Anteil dieser Lindblad-Operatoren erfolgen Übergänge zwischen den Schwingungszuständen mit den Raten $\Gamma_{\alpha\beta}^\pm$. In harmonischer Näherung können die Relaxationsraten für 1-Quantenübergänge durch die Lebensdauer $T_1 = \frac{1}{\Gamma_{01}}$ der vibronischen Zustände definiert werden:

$$\Gamma_{\alpha(\alpha+1)}^- = (\alpha + 1) \Gamma_{01}^- = (\alpha + 1) \frac{1}{T_1}\quad (2.29)$$

Das Verhältnis zwischen Energieverlust ($\Gamma_{\alpha\beta}^-$) und Energiegewinn ($\Gamma_{\alpha\beta}^+$) ist durch das Prinzip der detaillierten Gleichgewichts bestimmt:

$$\Gamma_{\alpha\beta}^+ = e^{-\frac{\Delta\omega_{\alpha\beta}}{k_B T}} \Gamma_{\alpha\beta}^-\quad (2.30)$$

Der dissipative Anteil der inelastischen Prozesse bewirkt einen exponentiellen Kohärenzabfall der durch die Zeitkonstante $T_{2v}' = \frac{1}{2\Gamma_{01}}$ beschrieben wird.

Die Beschreibung elastischer Prozesse erfolgt durch die Lindblad-Operatoren:

$$\mathbf{C}_{\alpha\beta}^z = \gamma_{\alpha\beta} \boldsymbol{\sigma}_z \quad (2.31)$$

In diesem Fall heben sich die fluktuativen Anteile auf und es findet lediglich ein Kohärenzverlust statt, der durch den dissipativen Anteil erzeugt wird. Der Kohärenzverlust wird darum auch als reines Dephasieren bezeichnet und wird durch die Zeitkonstante $T_2^* = \frac{1}{\gamma_{01}}$ beschrieben. Allgemein wird angenommen, dass die Dephasierungsraten zwischen den Zuständen α und β proportional zum Quadrat des energetischen Abstandes sind:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \Delta\omega_{\alpha\beta}^2 \gamma_{01} \quad (2.32)$$

Die reinen Dephasierungszeiten elektronischer Zustände ($T_{2,e}^*$) sind in Lösung im Allgemeinen wesentlich schneller als die vibronischer Zustände ($T_{2,v}^*$). Aus elastischen und inelastischen Prozessen resultiert die gesamte Dephasierungszeit T_2 gemäß (2.16). Abhängig von dem betrachteten molekularen System und Lösemittel differieren die Lösemittelwirkungen und führen zu unterschiedlichen Zeiten für die betrachteten dissipativen Prozesse. Als grober Richtwert kann jedoch die Femtosekunden- bis untere Pikosekundenskala festgelegt werden [117, 124–126].

Unter Verwendung des dissipativen Anteils des Liouville-Operators \mathcal{L}_D wird die zeitliche Entwicklung des Systems in dissipativer Umgebung durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.15) beschrieben. Die Matrixelemente des Dichteoperators $\boldsymbol{\rho}$ in der molekularen Energie-Eigenbasis mit den Energien E_n entwickeln sich somit unter zusätzlicher Betrachtung der Laserwechselwirkung zu:

$$\partial_t \rho_{nn} = \sum_k^N -i\epsilon(t) [\boldsymbol{\mu}_{nk} \rho_{kn} - \rho_{nk} \boldsymbol{\mu}_{kn}] + \sum_k^N [\Gamma_{kn} \rho_{kk} - \Gamma_{nk} \rho_{nn}] \quad (2.33)$$

$$\partial_t \rho_{nm} = -i \left[(E_n - E_m) \rho_{nm} + \sum_k^N \epsilon(t) (\boldsymbol{\mu}_{nk} \rho_{km} - \rho_{nk} \boldsymbol{\mu}_{km}) \right] - \gamma'_{nm} \rho_{nm} \quad (2.34)$$

In der Entwicklung der Populationen ρ_{nn} (2.33) erkennt man den kohärenten Einfluss der Laserwechselwirkung, sowie den inkohärenten Energietransfer durch fluktuative Anteile inelastischer Prozesse. Der kohärente Anteil der Entwicklung der Kohärenzen ρ_{nm} (2.34) wird durch die Energiedifferenzen der beteiligten Zustände und die Laserwechselwirkung bestimmt, während die dissipativen Anteile elastischer und inelastischer Prozesse sich hier in einer Dämpfung $\gamma'_{nm} = (\gamma_{nm} + 2\Gamma_{nm})$ der Kohärenzen auswirken.

2.2 Charakterisierung der Laserfelder

Die Beschreibung elektrischer Felder kann in der Zeit- oder Frequenzdomäne erfolgen, die durch Fourier-Transformation miteinander verbunden sind.

$$\epsilon(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\epsilon}(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \mathcal{F}^{-1}(\tilde{\epsilon}(\omega)) \quad (2.35)$$

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon(t) e^{-i\omega t} dt = \mathcal{F}(\epsilon(t)) \quad (2.36)$$

Durch Definition positiver und negativer Frequenzkomponenten

$$\tilde{\epsilon}^+(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} \tilde{\epsilon}(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \mathcal{F}(\epsilon^+(t)) \quad (2.37)$$

$$\tilde{\epsilon}^-(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \tilde{\epsilon}(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \mathcal{F}(\epsilon^-(t)) \quad (2.38)$$

und unter der Voraussetzung, dass die Abweichung der spektralen Breite $\Delta\omega$ von der Zentralfrequenz ω_0 des Lasers nur gering ist (SVEA = slowly varying envelope approximation):

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \ll 1 \quad (2.39)$$

kann das reellwertige Laserfeld $\epsilon(t)$ dargestellt werden, durch das Produkt einer reellwertigen langsam variierenden Amplitudenfunktion $\mathcal{E}(t)$ und einer reellen, mit der Trägerfrequenz ω_0 des Lasers oszillierenden Phasenfunktion $\Phi(t) = \cos(\omega_0 t + \phi(t))$:

$$\begin{aligned} \epsilon(t) &= \frac{1}{2} (\epsilon^+(t) + \epsilon^-(t)) \\ &= \mathcal{E}(t) \cos(\omega_0 t + \phi(t)) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Die zeitabhängige Phase $\phi(t)$ lässt sich unter (2.39) durch eine Taylor-Reihe um den Zeitpunkt $t_0 = 0$ entwickeln:

$$\phi(t) = \phi_0 + \partial_t \phi_0 t + \partial_t^2 \phi_0 t^2 + \dots \quad (2.41)$$

Die absolute Phase des elektrischen Feldes relativ zur Einhüllenden $\mathcal{E}(t)$ wird durch den ersten Term beschrieben. Sie spielt erst bei sehr kurzen Pulsen eine Rolle. Lineare und nichtlineare Abweichungen des Feldes von der Trägerfrequenz ω_0 werden durch den zweiten, sowie durch die höheren Terme der Entwicklung erfasst.

Die zeitliche Intensität $I(t)$ eines Pulses in einem Medium mit Brechungsindex n ist definiert als das zeitliche Mittel von $\epsilon^2(t)$ über eine optische Schwingung der Dauer $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$:

$$I(t) = \epsilon_0 cn \frac{1}{T_0} \int_{t-\frac{T_0}{2}}^{t+\frac{T_0}{2}} \epsilon^2(t') dt' = \frac{1}{2} \epsilon_0 cn \epsilon^2(t) \quad (2.42)$$

Hier beschreibt ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Die Intensität des Feldes wird in Einheiten von $[\text{W}/\text{cm}^{-2}]$ angegeben. Mit Hilfe des Parseval-Theorems

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt |\tilde{\epsilon}(t)|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |\tilde{\epsilon}(\omega)|^2 \quad (2.43)$$

lässt sich analog zu der zeitlichen Intensität die spektrale Intensität im Frequenzraum definieren:

$$I(\omega) = 2\epsilon_0 cn \tilde{\epsilon}^2(\omega) \quad (2.44)$$

Pulsdauer τ_p und spektrale Breite $\Delta\omega_p$ eines Laserfeldes werden durch die Halbwertsbreiten (fwhm = full width at half maximum) der Intensitätsverteilungen definiert:

$$\tau_p = \text{fwhm}(I(t)), \quad \Delta\omega_p = \text{fwhm}(I(\omega)) \quad (2.45)$$

Da sie nach (2.35) und (2.36) durch die Fourier-Transformation miteinander verknüpft sind, ergibt sich eine Unschärfe für die zeitlich spektrale Bandbreite:

$$\Delta\omega_p \tau_p \leq 2\pi c_B \quad (2.46)$$

Dabei hängen der Parameter c_B von der Pulsform und die Parameter τ_p und $\Delta\omega_p$ von der Definition der Halbwertsbreite ab. Für eine Gauss-förmige Amplitudenfunktion $\mathcal{E}(t)$ mit den Definitionen (2.45) ergibt sich $c_B = \frac{4\ln(2)}{2\pi} = 0.441$.

2.2.1 Fourier limitierter Puls

Als Fourier limitierter Puls wird ein Laserfeld minimaler Zeit-Frequenz-Bandbreite bezeichnet (vgl. (2.46)). In der vorliegenden Arbeit werden Fourier limitierte Pulse mit einer Gauss-förmigen Amplitudenfunktion verwendet:

$$\epsilon_{FL}(t) = \epsilon_0 e^{-\left(\frac{(t-t_0)}{\tau_G}\right)^2} \cos(\omega_0(t - t_0)), \quad (2.47)$$

wobei ϵ_0 die maximale Feldamplitude darstellt und $\tau_G = \frac{\tau_p}{\sqrt{2 \ln 2}}$.

2.2.2 Pulszüge

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Analyse der Dynamik in molekularen Systemen, die durch Anregung mit speziellen phasenstabilen Pulszügen induziert wird.

Diese Pulszüge können in der Frequenzdomäne aus Fourier limitierten Pulsen (2.47) unter Verwendung einer sinusoidalen parameterisierten Maskenfunktion (2.48)

$$\phi_M(\omega) = a \sin(b\omega + c) \quad (2.48)$$

mit Hilfe eines Pulsformers generiert werden [21, 94]:

$$\epsilon_{PT}(\omega) = \epsilon_{FL}(\omega) e^{i\Phi_M(\omega)} \quad (2.49)$$

Die drei Parameter a, b und c beschreiben die Amplitude der Phasenmodulation, die Frequenz der Sinusoszillation und einen absoluten Phasenversatz.

Mit den Bessel-Funktionen erster Art J_n und unter Verwendung der Jacobi-Anger Identität (2.50) [127]

$$e^{ia \sin(\xi)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(a) e^{in\xi} \quad (2.50)$$

kann ein analytischer Ausdruck für diese Pulszüge in der Zeitdomäne gefunden werden, der auch für sämtliche Pulszüge in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde:

$$\epsilon_{PT}(t) = e^{i\omega_0 t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(a) \epsilon_{FL}(t + nb) e^{inc} \quad (2.51)$$

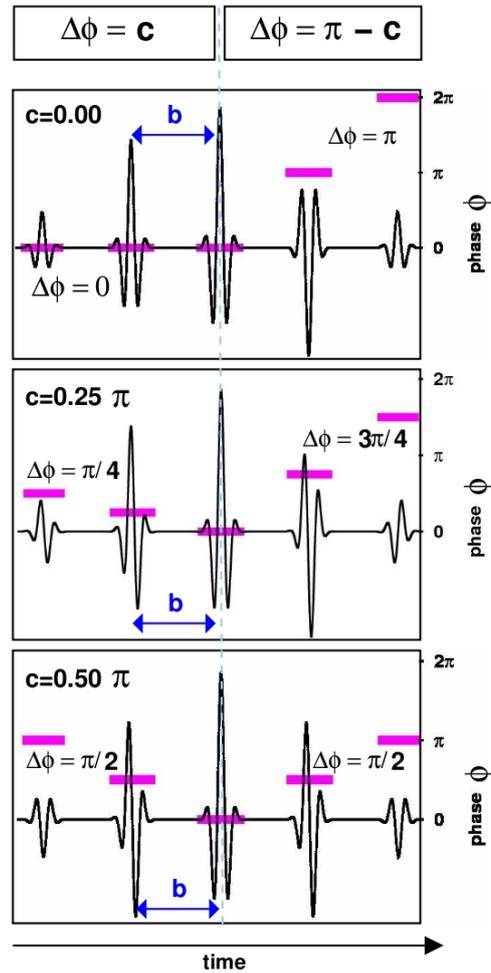


Abbildung 2.1: Durch Anwenden einer sinusoidalen Phasenmaske (2.48) werden in der Zeitdomäne Pulszüge mit definierten Phasenbeziehungen generiert. Die Anzahl der Subpulse und ihr Intensitätsverhältnis werden durch den Amplitudenparameter a und der Abstand zwischen den Subpuls durch den Parameter b bestimmt. Der Parameter c definiert den Phasensprung zwischen benachbarten Subpuls. Die Phase der Trägerwelle ist hier so gewählt, dass der zentrale Subpuls eine Phase von 0 besitzt. Die Phasendifferenz zwischen vorangehenden Subpuls beträgt $\Delta\phi = c$, während die Phasendifferenz zwischen nachfolgenden Subpuls $\Delta\phi = \pi - c$ beträgt.

Der Einfluss des Amplitudenparameters wurde bei den Untersuchungen nicht explizit behandelt, sondern konstant auf einem Wert von $a = 1.23$ gehalten, wodurch sich die Anzahl der Subpulse eines Pulszuges auf $n = 5$ beschränkt und die Subpulse eine nahezu Gauss-förmige Intensitätsverteilung erhalten. Die Gesamtenergie der Pulszüge entsprechen jeweils den Fourier limitierten Feldern, deren induzierte Dynamik zum Vergleich herangezogen wird.

Der Effekt der beiden Parameter b und c in der Zeitdomäne wird in [Abbildung 2.1](#) dargestellt. Die Zentralfrequenz ω_0 des Lasers ist hier erheblich reduziert, um die Phasenbeziehungen zeigen zu können. Deutlich lassen sich die 5 phasenverschobenen Subpulse des Pulszuges erkennen, die jeweils die Gauss-förmige Amplitudenfunktion des Ausgangspulses aufweisen. Die ebenfalls nahezu Gauss-förmige Intensitätsverteilung, die die maximalen Amplituden der einzelnen Subpulse bestimmt, ergibt sich aus dem Wert des Amplitudenparameters $a = 1.23$ und wird in [\(2.51\)](#) durch die Bessel-Funktionen beschrieben. Die einzelnen Subpulse sind zeitlich verschoben und haben eine definierte Phasenbeziehung. Die Phase zwischen Trägerfrequenz und Einhüllender ('carrier envelope phase'), wurde hier so gewählt, dass die Phase ϕ des mittleren Subpulses Null ist. Hier in der Zeitdomäne bestimmt der Parameter b den zeitlichen Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Subpulsen. Die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Subpulsen werden durch den Phasenparameter c festgelegt: Subpulse, die dem zentralen Puls vorangehen weisen eine Phasendifferenz von $\Delta\phi = c$ zu ihrem nächsten Nachbarn auf, während Subpulse, die dem zentralen folgen, Phasendifferenzen von $\Delta\phi = \pi - c$ haben. Durch diese Parameterisierung lassen sich nun Subpulsabstände und -phasen anhand der beiden Parameter b und c beliebig wählen, um die induzierte Dynamik zu kontrollieren. Vorteil dieser Pulszüge ist die Parameterisierung, die neben einem einfachen Zugriff auf Form und Phase des Pulses auch einen Weg für die Interpretation der erzielten Ergebnisse eröffnet. Neben der direkten Verwendung finden diese Pulszüge auch in vielen Experimenten mit Lernschleifen Anwendung, in denen oft die einzelnen Parameter einer Überlagerung von Pulszügen optimiert werden, um ein bestimmtes Kontrollziel zu erreichen [37, 107].

2.3 Lösung der quantendynamischen Bewegungsgleichungen

Aus den Bewegungsgleichungen (2.12) und (2.15) eines Systems ergeben sich durch formale Integration die Rechenvorschriften für die zeitliche Entwicklung der Zustände, bzw. Dichteoperatoren. Das Zeitintegral kann dabei durch eine Summe über zeitliche Perioden $\tau = (t - t_0)$ konstanter Entwicklung genähert werden. Für die zeitliche Entwicklung von Systemzuständen während einer solcher Periode ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\Psi_t = e^{-i\mathbf{H}\tau} \Psi_0 \quad (2.52)$$

Analog dazu ergibt sich aus der Liouville-von-Neumann Gleichung für die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators:

$$\rho_t = e^{\mathcal{L}\tau} \rho_0 \quad (2.53)$$

Die Exponentialfunktionen der Operatoren \mathbf{H} und \mathcal{L} werden als Propagatoren $\mathbf{U}(\tau)$ bezeichnet. Die explizite Berechnung der Propagatoren ist prinzipiell in den Eigenbasen der Operatoren \mathbf{H} und \mathcal{L} möglich. Dieses Vorgehen ist jedoch aufgrund des hohen rechnerischen Aufwands der erforderlichen Diagonalisierung insbesondere unter zeitlich veränderlichen Laserfeldern ineffizient. Es existieren jedoch unterschiedliche Ansätze, die Propagatoren ohne Diagonalisierung näherungsweise zu berechnen. In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl auf Polynomentwicklung basierende (Chebychev-, Faber-Propagator), sowie auf Exponentialzerlegung basierende (Split-Propagator) Verfahren verwendet [128, 129]. Um den Mechanismus der Pulszuanregung zu analysieren wurde außerdem die Wirkung der Laserfelder mit zeitabhängiger Störungstheorie behandelt. Im Folgenden wird ein Überblick über diese Ansätze gegeben.

2.3.1 Split-Propagator

Der Split-Propagator ist eine Methode den Propagator $\mathbf{U}(\tau)$ für kleine Zeitschritte τ zu nähern. Die Exponentialfunktion des Hamilton-Operators wird dabei durch das Produkt von Exponentialfunktionen nicht-kommutierender Anteile genähert. Exemplarisch für die Zerlegung des Hamilton-Operators in Orts- und Impuls-abhängige Komponenten gemäß $\mathbf{H}(p, x) = \mathbf{T}(p) + \mathbf{V}(x)$ ergibt sich:

$$\mathbf{U}(\tau) = e^{-i(\mathbf{T}+\mathbf{V})\tau} \approx e^{-\frac{i}{2}\mathbf{V}(x)\tau} \mathbf{F}\mathbf{T}^{-1} e^{-i\mathbf{T}(p)\tau} \mathbf{F}\mathbf{T} e^{-\frac{i}{2}\mathbf{V}(x)\tau} + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (2.54)$$

Die einzelnen Exponentialfunktionen werden in ihrer Eigenbasis explizit berechnet. Von Vorteil im Falle der Zerlegung in Orts- und Impuls- abhängige Komponenten ist dabei, dass die Transformation zwischen den jeweiligen Eigenbasen der Fourier-Transformation (**FT**) entspricht, für deren Berechnung effiziente Techniken bekannt sind.

2.3.2 Chebychev-Propagator

Polynomentwicklungen des Propagators stellen meist eine globale Näherung dar, die im Falle zeitunabhängiger Hamilton-Operatoren auch für größere Zeitschritte τ ihre Gültigkeit behalten. Im Chebychev-Propagator, der in erster Linie in konservativen Systemen Anwendung findet, wird die Orthogonalität der gleichnamigen komplexen Chebychev-Polynome $\phi_n(\omega)$ genutzt, um den Propagator $U(\tau)$ als Polynomentwicklung darzustellen:

$$U(\tau) = e^{-i\mathbf{H}\tau} \approx \theta_N \sum_{n=0}^N \alpha_n \left(\frac{\Delta\epsilon}{2} \tau \right) \phi_n(-i\mathbf{H}_N) \quad (2.55)$$

Da die komplexen Chebychev-Polynome auf dem Bereich $\omega \in [-i; i]$ definiert sind, muss in (2.55) der normierte Hamilton-Operator \mathbf{H}_N verwendet werden, dessen Eigenwertspektrum von dem ursprünglichen Bereich $\omega \in [\epsilon_{\min}; \epsilon_{\min} + \Delta\epsilon]$ auf das Intervall $\omega_N \in [-1; 1]$ skaliert ist:

$$\mathbf{H}_N = \frac{\mathbf{H} - \left(\frac{\Delta\epsilon}{2} + \epsilon_{\min} \right) \mathbf{1}}{\frac{\Delta\epsilon}{2}} \quad (2.56)$$

Durch den Phasenfaktor $\theta_N = e^{i\left(\frac{\Delta\epsilon}{2} + \epsilon_{\min}\right)\tau}$ wird die Normierung ausgeglichen. Die Berechnung der Chebychev-Polynome erfolgt über die Rekursionsrelationen:

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \mathbf{1} \\ \phi_1 &= -i\mathbf{H}_N \\ \phi_{n+1} &= -2i\mathbf{H}_N\phi_n + \phi_{n-1} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten α_n werden aus den Bessel-Funktionen erster Ordnung J_n bestimmt gemäß:

$$a_n \left(\frac{\Delta\epsilon}{2} \tau \right) = \xi_n J_n \left(\frac{\Delta\epsilon}{2} \tau \right) \quad , \quad \xi_n = \begin{cases} 1, & n = 0 \\ 2, & n > 0 \end{cases} \quad (2.58)$$

Der Grad N der Entwicklung kann durch $N \geq \frac{\Delta\epsilon}{2}\tau$ abgeschätzt werden.

2.3.3 Faber-Propagator

Für die quantendynamische Behandlung offener Systeme mit dem Propagator $U(\tau) = e^{\mathcal{L}\tau}$ wird der Faber-Propagator verwendet [130–132]. Ähnlich wie der Chebychev-Propagator stellt er ein polynomielles Verfahren zur Näherung des Propagators dar, das jedoch auch für Hamilton-Operatoren mit komplexen Eigenwerten anzuwenden ist. Die Polynomentwicklung des Liouville-Propagators wird durch die mit einer konformen Abbildung ψ assoziierten Faber-Polynome F_n beschrieben:

$$U(\tau) = e^{\mathcal{L}\tau} \approx \sum_{n=0}^N \gamma_n(\tau) F_n(\mathcal{L}) \quad (2.59)$$

Um die Konvergenz der Polynomentwicklung zu garantieren, muss zunächst eine konforme Abbildung $\psi(\omega) : \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}$ gewählt werden, durch die der imaginäre spektrale Bereich des Hamilton-Operators auf ein komplexes abgeschlossenes Gebiet G ausgewählter Geometrie und Größe mit dem Radius ρ abgebildet wird. Die Abbildung ψ soll dabei die Normalisierungsbedingung erfüllen:

$$\lim_{|\omega| \rightarrow \infty} \frac{\psi(\omega)}{\omega} = 1 \quad (2.60)$$

Sowohl die Faber-Polynome F_n , wie auch die Entwicklungskoeffizienten γ_n werden durch die Geometrie des Bildgebietes G von ψ bestimmt. Die Koeffizienten $\gamma_n \in \mathbb{C}$ ergeben sich aus der Laurent-Reihenentwicklung von $\psi(\omega)$ um ∞ :

$$\psi(\omega) = \omega + \gamma_0 + \gamma_1 \omega^{-1} + \gamma_2 \omega^{-2} + \dots \quad (2.61)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Entwicklung der Liouville-Propagatoren ψ gewählt als [131, 132]:

$$\psi(\omega) = \omega + m + \frac{d}{\omega} \quad , \quad m, d \in \mathbb{C} \quad (2.62)$$

Das Bildgebiet G dieser Abbildung beschreibt eine Ellipse in der komplexen Ebene mit Mittelpunkt m und den Durchmessern entlang der Haupt- und Nebenachsen $a = \left(\rho - \frac{d}{\rho}\right)$ und $b = \left(\rho + \frac{d}{\rho}\right)$. Die Ellipsenparameter m und d sind dabei durch die relative Größe der Eigenwerte des Hamilton-Operators und seiner dissipativen Anteile bestimmt. Für den Ellipsen-Mittelpunkt gelten dabei die Abschätzungen: $m = 0$ in konservativen Systemen, $m \in [-1; 0]$ in schwach dissipativen Systemen und $m \in [-2; -1]$ in stark dissipativen Systemen.

Zusätzlich muss eine Skalierung des Liouville-Operators und der Zeitschrittgröße erfolgen

$$e^{\tau \mathcal{L}} = e^{\sigma \tau \sigma^{-1} \mathcal{L}} = e^{\tau \sigma \mathcal{L} \sigma}, \quad (2.63)$$

wodurch gewährleistet wird, dass sich die Eigenwerte des Liouville-Operators in G befinden. Das Eigenwertspektrum λ_n des dissipativen Hamilton-Operators lässt sich hierfür iterativ mit Hilfe der Potenz-Methode aus der Frobenius-Norm bestimmen:

$$\lambda = \frac{\text{Tr}(\boldsymbol{\rho}_n^\dagger \boldsymbol{\rho}_{n-1})}{\sqrt{\text{Tr}(\boldsymbol{\rho}_{n-1}^\dagger \boldsymbol{\rho}_{n-1})}} \quad (2.64)$$

Aus dem Eigenwert λ_{\max} mit größtem Betrag, lassen sich die Ellipsenparameter, sowie der Skalierungsfaktor σ bestimmen aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0 &= (1 + r^2)m^3 + (6r^2 - 2)m^2 + 12r^2m + 8r^2 \\ r &= \frac{\text{Im}(\lambda_{\max})}{\text{Re}(\lambda_{\max})} \\ d &= -(m + 1) \\ \sigma &= \left| \frac{\lambda}{q} \right| \\ q &= \sqrt{1 + r^2} \frac{2rm(2 + m)^2}{(m^2 + r^2(2 + m)^2)} \end{aligned} \quad (2.65)$$

Für die Familie der Faber-Polynome F_n , die mit der konformen Abbildung (2.62) assoziiert sind, ergeben sich die Rekursionsrelationen zu:

$$\begin{aligned} F_0(\mathcal{L}_\sigma) &= \mathbf{1} \\ F_1(\mathcal{L}_\sigma) &= (\mathcal{L}_\sigma - m\mathbf{1}) \\ F_2(\mathcal{L}_\sigma) &= (\mathcal{L}_\sigma - m\mathbf{1})F_1(\mathcal{L}_\sigma) - 2d \\ F_{k+1}(\mathcal{L}_\sigma) &= (\mathcal{L}_\sigma - m\mathbf{1})F_k(\mathcal{L}_\sigma) - dF_{k-1}(\mathcal{L}_\sigma) \quad , \quad k > 1 \end{aligned} \quad (2.66)$$

Die entsprechenden skalierten Koeffizienten $\gamma_n(\tau_\sigma)$ für die konforme Abbildung (2.62) lassen sich berechnen durch:

$$\gamma_n(\tau_\sigma) = \left(-\frac{i}{\sqrt{-d}} \right)^n e^{\tau_\sigma m} J_n(2\tau_\sigma \sqrt{-d}) \quad (2.67)$$

wobei J_n die Besselfunktionen erster Ordnung bezeichnen. Die Konvergenz der Faber-Polynomentwicklung kann abgeschätzt werden durch die Frobenius-Norm (2.64) des letzten Terms F_n der Entwicklung.

2.3.4 Zeitabhängige Störungstheorie

Der Einfluss zeitabhängiger Laserfelder geringer Intensität kann im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie beschrieben werden [133, 134]. Insbesondere im Rahmen kohärenter nichtlinearer Spektroskopie wird diese Methode häufig angewendet um Spektren zu interpretieren und vorherzusagen. Zwar werden einige Komponenten der Laserwechselwirkung nicht in Betracht gezogen, jedoch lassen sich die komplexen Vorgänge durch Entwicklung analytischer Formeln besser verstehen.

Für die störungstheoretische Behandlung der Laserwechselwirkung wird zunächst ein Ordnungsparameter λ eingeführt:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}_{\text{int}}(t) \quad (2.68)$$

Die Wellenfunktion wird dann als Potenzreihe des Ordnungsparameters entwickelt:

$$\Psi(t) = \Psi^{(0)}(t) + \lambda \Psi^{(1)}(t) + \dots = \sum_n \lambda^n \Psi^{(n)}(t) \quad (2.69)$$

Einsetzen in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2.12) und Gleichsetzen von Termen äquivalenter Potenz in λ ergibt ein Differentialgleichungssystem der einzelnen Terme der Entwicklung für die Korrekturterme der Wellenfunktion n -ter Ordnung $\Psi^{(n)}$:

$$\begin{aligned} i\partial_t \Psi^{(0)} &= \mathbf{H}_0 \Psi^{(0)} \\ i\partial_t \Psi^{(1)} &= \mathbf{H}_0 \Psi^{(1)} + \mathbf{H}_{\text{int}} \Psi^{(0)} \\ i\partial_t \Psi^{(2)} &= \mathbf{H}_0 \Psi^{(2)} + \mathbf{H}_{\text{int}} \Psi^{(1)} \\ &\vdots \\ i\partial_t \Psi^{(n)} &= \mathbf{H}_0 \Psi^{(n)} + \mathbf{H}_{\text{int}} \Psi^{(n-1)} \end{aligned} \quad (2.70)$$

Durch Integration können die Lösungen der einzelnen Gleichungen bestimmt werden, wobei sich die ungestörte Entwicklung (2.13) aus dem Term 0-ter Ordnung ergibt. Unter der Annahme, dass vor Beginn der Störung, zum Zeitpunkt $t_0 = 0$, die Wellenfunktion noch keine Anteile höherer Ordnung enthält ($\Psi(t_0) = \Psi^{(0)}(t_0) \Leftrightarrow \Psi^{(n)}(t_0) = 0, \forall n > 0$) lassen sich die Lösungen rekursiv

beschreiben durch:

$$\begin{aligned}
 \Psi^{(0)}(t) &= e^{-i\mathbf{H}_0(t-t_0)}\Psi^{(0)}(t_0) \\
 \Psi^{(1)}(t) &= -i \int_{t_0}^t e^{-i\mathbf{H}_0(t-t')} \mathbf{H}_{\text{int}}(t') \Psi^{(0)}(t') dt' \\
 \Psi^{(2)}(t) &= -i \int_{t_0}^t e^{-i\mathbf{H}_0(t-t')} \mathbf{H}_{\text{int}}(t') \Psi^{(1)}(t') dt' \\
 &\vdots \\
 \Psi^{(n)}(t) &= -i \int_{t_0}^t e^{-i\mathbf{H}_0(t-t')} \mathbf{H}_{\text{int}}(t') \Psi^{(n-1)}(t') dt' \quad (2.71)
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der nuklearen Hamilton-Operatoren für den elektronischen Grundzustand $\mathbf{H}_g = \mathbf{T} + \mathbf{V}_g$ und den elektronisch angeregten Zustand $\mathbf{H}_e = \mathbf{T} + \mathbf{V}_e$, des Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}_{ge}$ und des elektrischen Feldes $\epsilon(t)$ in (2.68),

$$\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{int}} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_g & 0 \\ 0 & \mathbf{H}_e \end{pmatrix} - \epsilon(t) \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\mu}_{ge} \\ \boldsymbol{\mu}_{ge} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.72)$$

sowie der Wahl der Wellenfunktion zum Zeitpunkt t_0 als Schwingungsgrundzustand Ψ_{0g} von \mathbf{V}_g :

$$\Psi^{(0)}(t_0) = \begin{pmatrix} \Psi_{0g} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

lässt sich somit die elektronische Anregung eines molekularen Systems beschreiben. Aus (2.71) ergeben sich die Korrekturterme ungerader und gerader Ordnung, die jeweils Wellenpakete auf dem elektronisch angeregten und dem elektronischen Grundzustand beschreiben:

$$\begin{aligned}
 \Psi^{(2n+1)}(t) &= \begin{pmatrix} 0 \\ \psi^{(2n+1)}(t) \end{pmatrix} \\
 \Psi^{(2n)}(t) &= \begin{pmatrix} \psi^{(2n)}(t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.74)
 \end{aligned}$$

Im Falle kurzer Fourier limitierter Laserpulse, lassen sich die Umhüllenden des elektrischen Feldes durch δ -Funktionen nähern:

$$\epsilon(t) = \delta(t - t_1) e^{-i\omega_0 t} \quad (2.75)$$

Die Zeitintegrale in (2.71) können somit leicht berechnet werden² und die Ordnung der beitragenden Terme reduziert sich auf die Anzahl der Laserpulse. Da die Phase des Ausgangszustandes beliebig gewählt werden kann, muss die zeitliche Entwicklung vor Lasereinwirkung nicht betrachtet werden und es kann $t_0 = t_1$ gesetzt werden. Für den Fall eines einzelnen δ -Pulses (2.75) schwacher Intensität entspricht somit der Störterm erster Ordnung einem Wellenpaket das auf der angeregten Potentialfläche unter \mathbf{H}_e propagiert:

$$\psi^{(1)}(t) = -i e^{-i\mathbf{H}_e(t-t_1)} \boldsymbol{\mu}_{ge} \Psi_{0g} \quad (2.76)$$

Um Kontrolleffekte zu studieren, kann nun diese störungstheoretische Beschreibung auch auf die Verwendung komplizierterer Laserfelder wie die hier betrachteten Pulszüge erweitert werden. Eine Sequenz von Laserpulsen mit konkreter Phasenbeziehung lässt sich durch eine Summe von δ -Pulse beschreiben:

$$\epsilon(t) = \sum_{\xi=1}^n \delta(t - t_\xi) e^{-i(\omega_\xi t + \phi_\xi)} \quad (2.77)$$

Wirken diese auf das System ein, so resultiert damit aus (2.71) der Störterm erster Ordnung als eine Summe von Wellenpaketen auf \mathbf{V}_e die aufgrund unterschiedlicher Phasenfaktoren konstruktiv oder destruktiv interferieren:

$$\psi^{(1)}(t) = -i \sum_{\xi=1}^n e^{-i\mathbf{H}_e(t-t_\xi)} e^{-i(\omega_\xi(t-t_\xi) + \phi_\xi)} \boldsymbol{\mu}_{ge} \Psi_{0g} \quad (2.78)$$

Die einzelnen Terme der Summe in (2.78) werden auch als lineare einseitige Feynman-Pfade bezeichnet, die durch die einzelnen Pulse der Sequenz erzeugt werden. Von größerer Bedeutung für die induzierte Dynamik sind im Falle einer Pulssequenz (2.77) jedoch nichtlineare Effekte, die aus den Termen höherer Ordnung resultieren. Für die Betrachtung nichtlinearer Spektroskopie genügt es meist sich auf den Term höchster (n -ter) Ordnung zu beschränken:

$$\psi^{(n)}(t) = \left(\frac{1}{i}\right)^n \left(\sum_{\mathcal{X}=(\xi_1, \dots, \xi_n) \in \mathcal{N}^n} \prod_{\gamma \in \mathcal{X}} e^{\mathbf{H}_0(t-t_\gamma)} e^{-i(\omega_\gamma(t-t_\gamma) + \phi_\gamma)} \boldsymbol{\mu}_{ge} \right) \Psi_{g0} \quad (2.79)$$

wobei durch $\mathcal{X} = (\xi_1, \dots, \xi_n) \in \mathcal{N}^n$ ein n -Tupel aus der Menge der in (2.77) vorkommenden Zeiten beschrieben wird. Die resultierenden Feynman-Pfade, beschreiben den Einfluss der einzelnen Laserfelder, die hier im nichtlinearen Fall

² $\int_{t_0}^t \delta(t' - t_1) f(t') dt' = f(t_1)$

in ihrer zeitlichen Reihenfolge auch vertauschen, was durch die Reihenfolge in \mathcal{X} beschrieben wird.

Interferenzeffekte können dazu führen, dass im Zuge einer Messung des Systems sich einzelne Feynman-Pfade gegenseitig aufheben. Die in [Kapitel 1](#) erwähnte Methode der Phasenanpassung, ist eine Möglichkeit solche Interferenzeffekte gezielt auszunutzen, um selektive Informationen über das System zu erhalten. Eine zusätzliche Betrachtung von Richtungsabhängigkeiten der einfallenden Laserfelder, überträgt sich auch auf die einzelnen Komponenten in [\(2.79\)](#). Liegen die Strahlungsquellen nicht in derselben Richtung, so ergeben sich unterschiedliche Richtungsabhängigkeiten für die einzelnen Terme, die zu räumlichen Interferenzeffekten führen. Durch geschickte Wahl der geometrischen Anordnung des experimentellen Aufbaus können destruktive Interferenzen genutzt werden, um selektiv einzelne Komponenten der Systemantwort zu detektieren.

Neben diesen räumlichen Interferenzeffekten können auch zeitliche Interferenzeffekte auftreten, die sich bereits aus [\(2.79\)](#) ergeben. Diese erwiesen sich im Laufe der Untersuchungen als ein wesentlicher Bestandteil der Pulszug induzierten Spektroskopie und werden daher in [Abschnitt 3.4](#) auf Basis der hier eingeführten störungstheoretischen Betrachtung näher erklärt.

2.4 Charakterisierung der Dynamik

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Mechanismus der Pulszug induzierten elektronischen Anregung zu analysieren, um experimentelle Daten zu interpretieren und Prognosen für weitere Verwendung der untersuchten Pulsfolge zu geben. Für diese Zwecke müssen die molekularen Zustände, deren Dynamik, sowie die experimentellen Observablen genau verfolgt werden. Im Folgenden wird ein Überblick über die verschiedenen Methoden gegeben, die im Weiteren verwendet werden, um die molekularen Systemzustände und ihre Dynamik zu charakterisieren.

Ausgangspunkt für die Beschreibung ist die molekulare Wellenfunktion $|\Psi_{\text{mol}}\rangle$, die sich nach [Unterabschnitt 2.1.6](#) als Produkt elektronischer $|\phi\rangle$ und nuklearer

$|\psi\rangle$ Wellenfunktionen beschreiben lässt³:

$$|\Psi_{\text{mol}}\rangle = \sum_{k,n} c_{kn} |\phi_k\rangle |\psi_n\rangle \quad (2.80)$$

Wesentlich für die Charakterisierung der Zustände sind die zeit- und basisabhängigen Koeffizienten c_{kn} , die sich nach [Unterabschnitt 2.1.4](#) unter Verwendung des Dichteoperators durch seine Populationen und Kohärenzen erfassen lassen.

Durch die elektronischen Projektionsoperatoren $\mathbf{P}_k = |\phi_k\rangle\langle\phi_k|$, lassen sich aus der molekularen Wellenfunktion (2.80) die elektronischen Zustände $|\Psi_k\rangle$ extrahieren:

$$|\Psi_k\rangle = \mathbf{P}_k |\Psi_{\text{mol}}\rangle = \sum_n c_{kn} |\phi_k\rangle |\psi_n\rangle \quad (2.81)$$

Sie beschreiben das Wellenpaket auf der jeweiligen elektronischen Potentialfläche, das einer Linearkombination der Kernwellenfunktionen entspricht. Durch separate Betrachtung der Zustände von Elektronen und Kernen können auch die Populationen und Kohärenzen entsprechend unterschieden werden. Sie gehen auf unterschiedliche Weise in Dynamik und spektroskopische Observablen ein.

2.4.1 Populationen

Wie in [Unterabschnitt 2.1.4](#) beschrieben, entsprechen die Diagonalelemente des Dichteoperators den Populationen oder auch Besetzungen einzelner Basiszustände. Je nach Betrachtung der Freiheitsgrade kann im Falle einer molekularen Wellenfunktion zwischen der Norm elektronischer Zustände und der Norm von Schwingungszuständen unterschieden werden.

Elektronische Population Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines elektronischen Zustandes $|\Psi_k\rangle$ wird auch als elektronische Population oder elektronische Norm bezeichnet. Nach (2.81) und (2.2) entspricht sie dem Skalarprodukt von $|\Psi_k\rangle$. Sie ist somit gleich der Summe der Beträge der Schwingungskoeffizienten c_{kn} oder lässt sich alternativ im Ortsraum durch Integration des Kernwellenpaketes erhalten:

$$|\langle\Psi_k|\Psi_k\rangle| = \sum_n |c_{kn}| = \text{Tr}(\rho_k) = \int \Psi_k^*(x) \Psi_k(x) dx \quad (2.82)$$

³Im Folgenden soll unter elektronischen Zuständen allgemein die Darstellung in der diabatischen Basis verstanden werden.

Im Laufe eines Experimentes kann die elektronische Population durch elektronische Laseranregung oder auch elektronische Kopplungen beeinflusst werden. So erfolgt durch resonante Laseranregung ein Populationstransfer zwischen den beiden involvierten elektronischen Potentialflächen und einhergehend damit wird im Franck-Condon Gebiet des optisch aktiven angeregten Zustandes ein Wellenpaket erzeugt. Durch den Einfluss weiterer Laserfelder oder auch elektronische Kopplungen zwischen den Potentialflächen können weitere Veränderungen der elektronischen Populationen stattfinden. Die zeitliche Entwicklung der elektronischen Populationen enthält Informationen über den entsprechenden Prozess der elektronischen Kopplung. Durch geeignete Pump-Probe Messungen kann dieser Populationstransfer experimentell verfolgt werden.

Population der Schwingungszustände

Neben der elektronischen Population charakterisieren auch die Populationen der Schwingungseigenfunktionen einen molekularen Zustand. In (2.82) geht diese Information über die nuklearen Freiheitsgrade durch die Summenbildung jedoch vollständig verloren. Sowohl die Form, wie auch die zeitliche Entwicklung eines Wellenpaketes hängen wesentlich von der Verteilung auf die Schwingungseigenfunktionen ab. Ähnlich wie die elektronischen Populationen werden auch sie von Laserfeldern und elektronischen Kopplungen verändert. Dabei können durch System- sowie Feld- charakteristische Eigenschaften die einzelnen Schwingungspopulationen deutliche Unterschiede in ihrer zeitlichen Entwicklung aufweisen. Um die dynamischen Prozesse zu analysieren, ist es daher wichtig die zeitliche Entwicklung der Population der Schwingungszustände auf den einzelnen elektronischen Flächen zu verfolgen. Aus Propagationen im Ortsraum können aus den Wellenpaketen (2.81) durch die Projektionsoperatoren auf die nuklearen Eigenzustände $\mathbf{P}_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ (vgl. [Unterabschnitt 2.1.7](#)) die zeitlichen Entwicklungen der Populationen extrahiert werden:

$$|c_{kn}(t)| = \|\mathbf{P}_n \Psi_k(t)\| \quad (2.83)$$

2.4.2 Kohärenzen

Die Außerdiagonalen des Dichteoperators werden auch als Kohärenzen bezeichnet. Sie beschreiben die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen besetzten molekularen Zuständen. Neben den Populationen spielen auch sie eine wichtige

Rolle in dem dynamischen Verhalten eines Quantensystems. So sind sie insbesondere für Interferenzeffekte der Materie verantwortlich, die sich auch auf spektroskopische Daten übertragen. Auch hier ist eine Aufteilung der Kohärenzen nach den molekularen Freiheitsgraden sinnvoll. Kohärenzen $c_{kn}^* c_{km}$ zwischen Schwingungseigenfunktionen eines elektronischen Zustandes bestimmen die Struktur und zeitliche Entwicklung der Kernwellenpakete auf den einzelnen Potentialflächen. Elektronische Kohärenzen $c_{kn}^* c_{lm}$ dagegen beschreiben die Phasenbeziehungen zwischen den elektronischen Zuständen. Sie werden durch die Laseranregung induziert und gehen in die Polarisation des Mediums ein, die der systemspezifischen Antwort entspricht.

Zeit-Ort aufgelöste Darstellung der Kern-Wellenpakete

Die zeitliche Entwicklung der Kernwellenpakete auf den einzelnen Potentialflächen lässt sich anhand der Zeit-Ort aufgelösten Darstellung der Wellenpaketamplitude verfolgen:

$$\|\Psi_k(x, t)\|^2 \tag{2.84}$$

Sie veranschaulicht die zeitliche Entwicklung der Kohärenzen des Wellenpaketes [135–137]. Insbesondere bei Wellenpaketen deren Komponenten keine einheitliche Phasenbeziehung aufweisen zeigen diese Darstellungen komplizierte Interferenzmuster mit wiederkehrenden Strukturen, weshalb sie auch als Quantenteppiche ('quantum carpets') bezeichnet werden. Diese zeitliche Wiederholung der Interferenzmuster ist eines der Phänomene die im Rahmen der Revival-Theorie untersucht werden. An der Komplexität der Quantenteppiche lassen sich Anharmonizitäten des Systems, sowie Einflüsse der Anregungspulse ausmachen. Experimentell beobachtbar ist diese Darstellung zum Beispiel im Rahmen von Pump-Probe Experimenten [138, 139].

Wellenpakete im Phasenraum

Einen tieferen Einblick in den Ursprung von Interferenzeffekten gewährt die Phasenraumdarstellung eines Wellenpaketes. Diese kann mit Hilfe der Wigner-

funktion aus dem Wellenpaket im Ortsraum erhalten werden [133, 140, 141]:

$$f_W(p, q) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ip(x-x')} \langle x' | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | x \rangle ds \quad \in \mathbb{R} \quad (2.85)$$

$$x = q + \frac{s}{2}, \quad x' = q - \frac{s}{2}$$

Wegen $\rho_k = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$ ist dabei unerheblich, ob die Wellenfunktion oder der Dichteoperator eingesetzt werden.

Die Wignerfunktion ist eine Quasi-Wahrscheinlichkeitsfunktion, die die Wahrscheinlichkeitsverteilung des betrachteten Zustandes im Phasenraum beschreibt. Im Unterschied zu einer Wahrscheinlichkeitsfunktion kann sie jedoch auch negative Werte annehmen. Diese treten in Bereichen zwischen im Phasenraum interferierenden Komponenten des Wellenpaketes auf. In diesen Interferenzeffekten manifestieren sich die Unterschiede zwischen klassischer und quantenmechanischer Natur eines Systems.

Ortsabhängiger Erwartungswert

De- und rephasierende Eigenschaften der Wellenpaketevolution, die durch Schwingungskohärenzen verursacht werden und als Interferenzeffekte in den Zeit-Ort aufgelösten und Phasenraumdarstellungen des Wellenpaketes auftreten, wirken sich ebenfalls auf die zeitliche Entwicklung des Ortserwartungswertes aus [142, 143]:

$$\langle \mathbf{x}(t) \rangle = \langle \Psi(\mathbf{x}, t) | \mathbf{x} | \Psi(\mathbf{x}, t) \rangle \quad (2.86)$$

Die Polarisation

Die elektronischen Kohärenzen, die die Phasenbeziehungen unterschiedlicher elektronischer Zustände beschreiben, gehen in die zeitliche Entwicklung des Erwartungswertes des Übergangsdipolmoments ein. Diese entspricht der durch den Anregungspuls erzeugten Polarisation $P(t)$ des Mediums [134, 144].

$$P(t) = \langle \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = \langle \Psi_{\text{mol}}(t) | \boldsymbol{\mu} | \Psi_{\text{mol}}(t) \rangle = \text{Tr}(\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\rho}(t)) \quad (2.87)$$

Die messtechnisch erfasste Größe $S(t)$ kann durch das Amplitudenquadrat der Polarisation $P^2(t)$ beschrieben werden:

$$S(t) = P^2(t) \quad (2.88)$$

Die Korrelationsfunktion

Wie (2.87) bereits zu entnehmen ist, fließen in das gemessene Signal die Wellenpaketentwicklungen der an der elektronischen Anregung beteiligten Potentialflächen ein. Unter schwachen Feldstärken wirkt sich die Dynamik des Ausgangszustandes kaum auf das Signal aus, weshalb hier das Betragsquadrat der zeitabhängigen Korrelationsfunktion $|C(t)|^2$ eine gute Näherung für das Signal ist [145–150]:

$$\begin{aligned}
 |C(t)|^2 &= |\langle \psi_g(t_0) | \psi_e(t) \rangle|^2 \\
 &= \sum_{i,j} 2|\gamma_i||\gamma_j| \cos((\omega_i - \omega_j)t + \Delta\phi_{i,j}) \\
 &\approx S(t)
 \end{aligned} \tag{2.89}$$

Hier werden durch $\gamma_i = \langle \phi_{g,0} | \phi_{e,i} \rangle^2$ die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Schwingungszuständen der unterschiedlichen elektronischen Potentialflächen beschrieben, während der Phasenfaktor $\Delta\phi_{i,j}$ ihre Phasendifferenz beschreibt. Die Differenzen der Eigenfrequenzen der Schwingungslevel ($\omega_i - \omega_j$) sind in dem Frequenzdomänenspektrum zu sehen, das sich aus dem Betragsquadrat der Korrelationsfunktion (2.89) durch Fourier Transformation erhalten lässt:

$$\begin{aligned}
 C(\omega) &= FT(|C(t)|^2) \\
 &= \sum_{i>j} |\gamma_i||\gamma_j| \delta(\omega_i - \omega_j) \\
 &\approx S(\omega)
 \end{aligned} \tag{2.90}$$

3 Dynamik in eindimensionalen Systemen

Die Analyse Pulszug induzierter Kontrolle stellt aufgrund der Komplexität des Prozesses eine große Herausforderung dar. Trotz einiger Versuche, die erzielten Effekte zu erklären, ist der zugrunde liegende Mechanismus noch nicht vollständig geklärt. Eine genaue Betrachtung erfordert daher ein möglichst einfaches molekulares Modellsystem, in dem die wesentlichen Grundzüge extrahiert werden können. Mit nur einem internen Schwingungsfreiheitsgrad eignen sich diatomare Moleküle für diesen Zweck gut.

In einer Reihe von Kontrollexperimenten an diatomaren Molekülen führte die Anwendung phasenstabilisierter Pulssequenzen bereits zu Erfolgen [85, 93, 94, 151, 152]. Sowohl Phasen der Pulse, als auch Pulsabstände erwiesen sich als essentielle Kontrollparameter, um die induzierten Prozesse zu steuern. Ausführliche Untersuchungen zu der Wirkung der in [Unterabschnitt 2.2.2](#) vorgestellten Pulszüge wurden am Beispiel des K_2 vorgenommen [85, 93, 94]. Wie auch in anderen Kontrollexperimenten mit Pulszügen, konnte hier durch Wahl des Subpulsabstandes b als ganzzahliges Vielfaches einer klassischen Oszillationsperiode der Kernschwingungen entsprechende spektrale Komponenten in den spektroskopischen Daten gezielt verstärkt werden. Subpulsabstände dagegen, die einem Bruchteil der Oszillationsperiode entsprechen, bewirkten eine Minderung der spektralen Komponente. Durch Variation der Phasen konnten teilweise ähnliche Effekte erzielt werden. Erklärt wurden diese Beobachtungen durch mikroskopische Effekte, die einer erhöhten bzw. verminderten Anregung des entsprechenden Freiheitsgrades entsprechen oder auch durch makroskopische Interferenzeffekte, die zwischen unterschiedlichen Molekülen der Probe auftreten [101, 109, 153, 154]. Eine konsistente Beschreibung der induzierten Effekte konnte jedoch noch nicht gefunden werden.

Am Beispiel gebundener elektronischer Zustände in diatomaren Molekülen wird im Folgenden der Mechanismus der Pulszugkontrolle analysiert. Die Ent-

wicklung einer einheitlichen Erklärung für die experimentell beobachteten Effekte erfordert dabei ein strukturelles Vorgehen: Nach der Vorstellung des Modellsystems in [Abschnitt 3.1](#), wird am Beispiel Fourier limitierter Anregung [Abschnitt 3.2](#) in die photochemische Dynamik eingeführt. Hier wird auf unterschiedliche Aspekte eingegangen, die als Referenz für die Analyse des Pulszug induzierten Mechanismus dienen. Anschließend wird in [Abschnitt 3.3](#) ein Überblick über generelle Effekte der Pulszug Anregung gegeben. In einer phänomenologischen Betrachtung werden dann in [Unterabschnitt 3.3.2](#) und [Unterabschnitt 3.3.3](#) die Wirkungen der beiden Pulsparameter b und c näher analysiert und allgemeine Regeln für induzierte Effekte extrahiert. In einem Vergleich mit der Propagation im Pikosekundenbereich unter Fourier limitierter Anregung aus dem Aspekt der Revivaltheorie, werden dann in [Abschnitt 3.4](#) analytische Formeln für die Pulszug Anregung entwickelt, die das genaue Verständnis, sowie eine Vorhersage der beobachteten Effekte erlauben. Auf dieser Grundlage wird dann in den folgenden Kapiteln die Betrachtung der Pulszugkontrolle in größeren Molekülen entwickelt.

3.1 Modellsystem

Das Modell für die Betrachtung elektronischer Anregung in diatomaren Molekülen besteht aus zwei eindimensionalen Potentialflächen V_g und V_e , für den elektronischen Grund- und den elektronisch angeregten Zustand, die in [Abbildung 3.1](#) dargestellt sind. Durch das Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{eg}$ sind die beiden elektronischen Zustände optisch gekoppelt. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes $\epsilon(t)$, lautet die nukleare Schrödinger-Gleichung für dieses System:

$$i\partial_t\Psi = \begin{pmatrix} \mathbf{T} + V_g & \epsilon(t)\boldsymbol{\mu}_{eg} \\ \epsilon(t)\boldsymbol{\mu}_{eg} & \mathbf{T} + V_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_g \\ \Psi_e \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Als Ausgangszustand wird der Schwingungsgrundzustand von V_g gewählt:

$$|\Psi(t_0)\rangle = |\psi_{g0}\rangle \quad (3.2)$$

Das Übergangsdipolmoment wird nach der Condon-Näherung (vgl. [Unterabschnitt 2.1.8](#)) als ortsunabhängig angenommen ($\boldsymbol{\mu}_{eg} := \mathbf{1}$). Die Beschreibung der Potentialkurven für die Kernschwingungen durch Morse-Potentiale ([3.3](#)) ermöglicht neben einer einfachen analytischen Behandlung auch die Betrachtung

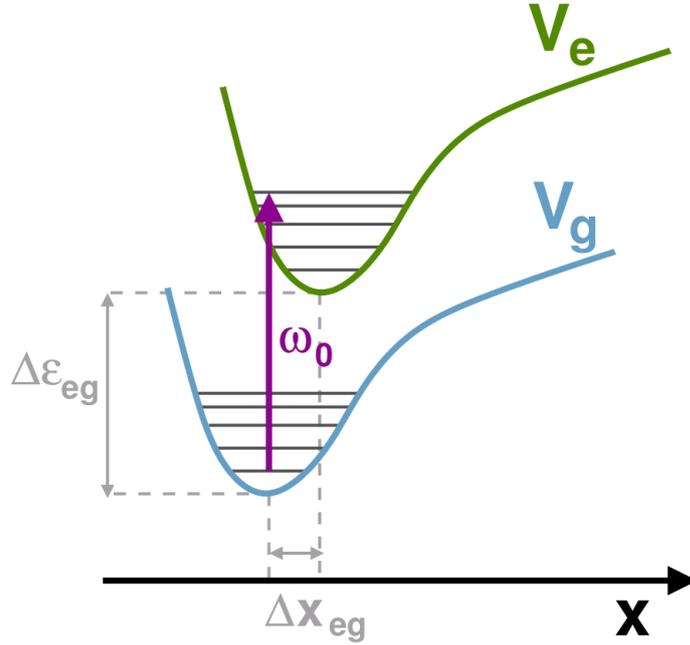


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der eindimensionalen Modellpotentiale unter elektronischer Anregung. Durch die Differenz Δx_{eg} der Minimuskordinaten des elektronischen Grundzustandes V_g und des elektronisch angeregten Zustandes V_e werden die Franck-Condon Faktoren $FC_{ij} = |\langle \psi_{gi} | \psi_{ej} \rangle|^2$ definiert. Diese gehen zusammen mit der energetischen Verschiebung $\Delta \varepsilon_{eg}$ der beiden elektronischen Zustände in die, für einen elektronischen Übergang erforderliche, Zentralfrequenz ω_0 des Lasers ein.

anharmonischer Effekte auf die Dynamik.

$$V_\xi(x) = D_\xi \left(1 - e^{\alpha_\xi(x-x_\xi)}\right)^2 + \epsilon_\xi \quad (3.3)$$

Die genaue Gestalt der Morse-Potentiale wird durch die Grundfrequenzen ω_ξ , die Asymmetrieparameter $\alpha_\xi = \omega_\xi \sqrt{\frac{m}{2D_\xi}}$, die Dissoziationsenergien D_ξ und die reduzierte Masse m der Normalmoden definiert. Die verwendeten Modellparameter können [Tabelle 3.1](#) entnommen werden, wobei hier die beiden elektronischen Zustände durch dieselben Morseparameter beschrieben werden. Durch die Differenz der Gleichgewichtsgeometrien Δx_{eg} werden die Franck-Condon Faktoren $FC_{ij} = |\langle \psi_{gi} | \psi_{ej} \rangle|^2$ des optischen Übergangs definiert. Im vorgestellten Modell bildet der vierte angeregte Schwingungszustand $|\Psi_{e4}\rangle$ von V_e das Maximum des

Franck-Condon Überlapps mit dem Ausgangszustand $|\Psi_{g0}\rangle$. Die für einen elektronischen Übergang erforderliche Größe der Zentralfrequenz ω_0 des elektrischen Feldes wird durch den energetischen Abstand $\Delta\epsilon_{eg}$ der elektronischen Zustände, sowie den Franck-Condon Überlapp bestimmt.

ω [cm^{-1}]	D [nm]	m [a.u.]	$\Delta\epsilon_{eg}$ [nm]	Δx_{eg} [a.u.]
178	152	4450.6	506	1.5

Tabelle 3.1: Parameter des eindimensionalen Modellsystems.

3.2 Fourier limitierte Anregung

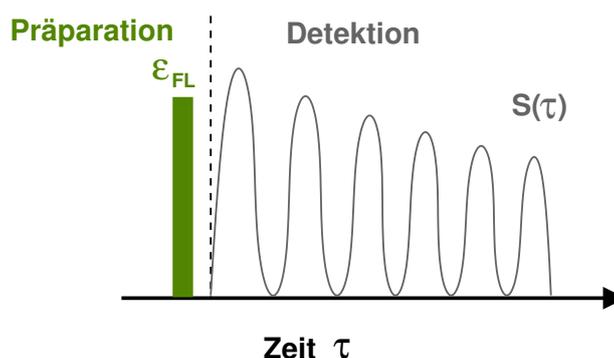


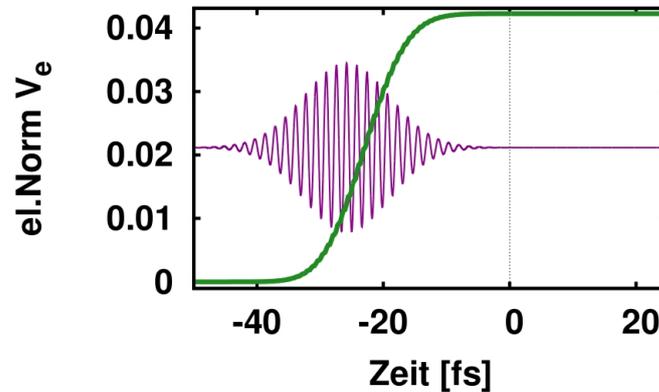
Abbildung 3.2: Während der Präparationszeit findet die Entwicklung unter Laserwechselwirkung statt. Durch den Anregungspuls $\epsilon_{FL}(t)$ wird ein Zustand präpariert. In der Detektionszeit, nach Einfluss des Feldes, findet die Entwicklung des präparierten Zustandes in feldfreier Umgebung statt. Die induzierte Dynamik bestimmt das experimentell erfasste Signal $S(t)$.

Im Folgenden werden dynamische Aspekte der elektronischen Laseranregung unter Fourier limitierten Feldern in eindimensionalen Systemen vorgestellt. Für die Anregung wird das in [Unterabschnitt 2.2.1](#) eingeführte Laserfeld $\epsilon_{FL}(t)$ mit einer Pulsdauer von $\tau_p = 20$ fs und einer Zentralfrequenz ω_0 , resonant zum Übergang $\Delta\omega(g0, e4)$ verwendet. Die genauen Pulsparameter sind in [Tabelle 3.2](#) zusammengefasst.

ω_0 [cm^{-1}]	τ_p [fs]	I_{max} [GVcm^{-1}]
20648	16	0.0034

Tabelle 3.2: Parameter des Fourier limitierten Feldes.

Um Effekte der Lasereinwirkung klar zu erfassen, wird die zeitliche Entwicklung in zwei Perioden unterteilt, die in [Abbildung 3.2](#) schematisch dargestellt sind. Während der Präparationsperiode erfolgt die Propagation im Rahmen eines konservativen geschlossenen Systems. Hier wird durch Einfluss des Laserfeldes ein Zustand präpariert. Nach Beendigung des elektrischen Feldes erfolgt die Entwicklung des so präparierten Zustandes wieder im Rahmen des ursprünglichen konservativen isolierten Systems. Während dieser Periode der feldfreien Entwicklung findet die Detektion des präparierten Zustandes statt. Die Systemantwort, die dem spektroskopischen Signal entspricht, ergibt sich somit aus der Entwicklung des präparierten Zustandes unter ungestörten Bedingungen. Um die beiden Perioden zu unterscheiden wird in den Abbildungen der Zeitnullpunkt auf den Beginn der Detektionsperiode gesetzt.

**Abbildung 3.3:** Unter Einfluss des Fourier limitierten Puls (violett) erfolgt ein Anstieg der Population des elektronisch angeregten Zustandes V_e (grün).

Präparation Zu Beginn befindet sich das molekulare System im elektronischen Grundzustand. Durch das elektrische Feld wird in der Präparationsperiode ein

Populationstransfer von 4% zwischen den elektronischen Zuständen induziert. Dieser ist in [Abbildung 3.3](#) in dem Anstieg der Population des elektronisch angeregten Zustandes V_e zu sehen.

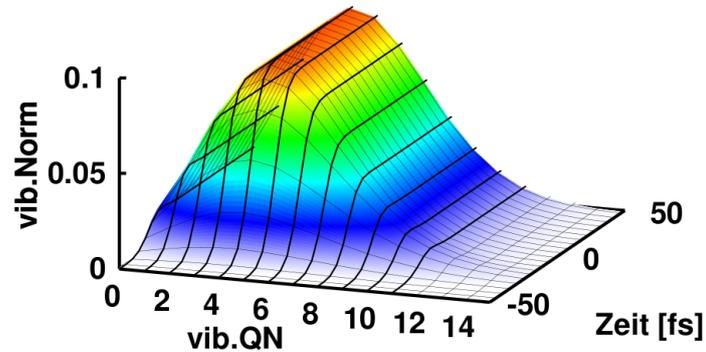


Abbildung 3.4: Durch den Fourier limitierten Puls wird in V_e ein Wellenpaket, mit Gauss-förmiger Koeffizientenverteilung über die Schwingungszustände erzeugt. Der Zustand mit der Schwingungsquantenzahl (vib.QN) 4 bildet das Maximum der Verteilung.

Einhergehend damit wird in V_e ein Wellenpaket $|\Psi_e\rangle$ mit Gauss-förmiger Koeffizientenverteilung über den Kern-Schwingungszuständen generiert ([Abbildung 3.4](#)). Die Franck-Condon Faktoren des Systems, sowie die Wahl der Laserfrequenz führen dazu, dass der 4. angeregte Schwingungszustand das Maximum der Verteilung bildet. Neben der Pulsdauer τ_p gehen die Franck-Condon Faktoren ebenfalls in die Breite der Verteilung ein, die sich hier über mehr als 10 Schwingungszustände erstreckt.

Detektion Nach Abklingen des Laserfeldes findet die Entwicklung des Systems wieder unter dem feldfreien Hamilton-Operator statt. Entsprechend (2.14) bewirkt dieser eine Rotation der Schwingungszustandskoeffizienten in der komplexen Ebene mit ihren Eigenfrequenzen. Im Ortsraum führt diese zeitliche Entwicklung der Schwingungszustände zu einer Oszillation des Wellenpaketes im Potential V_e mit der klassischen Oszillationsperiode $T_{cl} = \frac{1}{c\omega} = 186$ fs. Die Zeit-Ort aufgelöste Darstellung dieser Oszillation ist in [Abbildung 3.5](#) gezeigt. Die Auslenkung des Kernwellenpaketes in V_e aus seiner Gleichgewichtslage induziert eine Schwingung des atomaren Gerüsts, dessen Bewegung sich anhand der Wellenpaketdynamik verfolgen lässt. Die induzierte Oszillation des Wellenpake-

tes im elektronischen Potential gleicht der Bewegung eines klassischen Pendels.

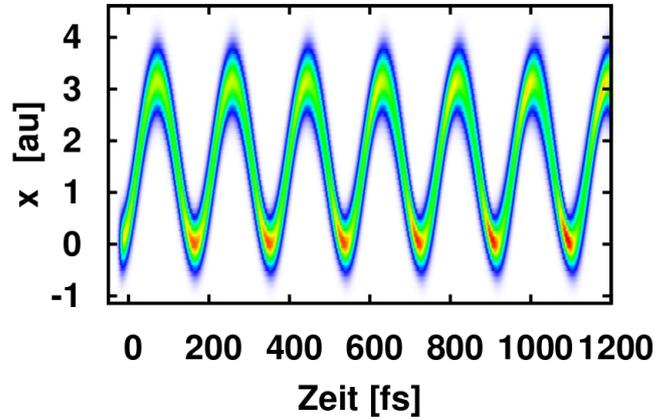


Abbildung 3.5: Die Zeit-Ort aufgelöste Darstellung zeigt nach Fourier limitierter Anregung die Oszillation des Wellenpaketes in V_e mit der klassischen Periode von $T_{cl} = 186$ fs.

Die Dynamik des Wellenpaketes im Phasenraum kann mit Hilfe der Wigner-Darstellung (2.85) veranschaulicht werden. In [Abbildung 3.6](#) sind die Wigner-

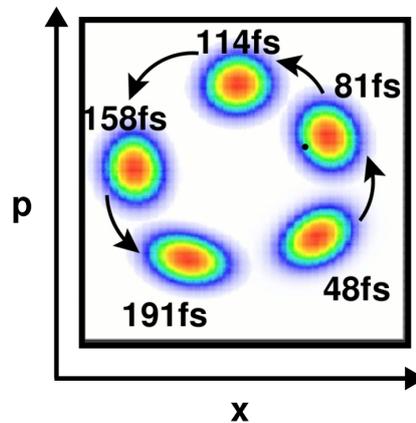


Abbildung 3.6: Die Dynamik des Wellenpaketes in V_e nach Fourier limitierter Anregung entspricht einer Rotation im Phasenraum mit der klassischen Periode von $T_{cl} = 186$ fs.

Darstellungen von $|\Psi_e\rangle$ zu verschiedenen Zeitpunkten im Laufe einer Oszillationsperiode des Wellenpaketes zu sehen. An der nur leicht elliptischen Form des Wellenpaketes ist zu erkennen, dass durch die Fourier limitierte Laseranregung ein nahezu kohärenter Zustand (vgl. [Unterabschnitt 2.1.3](#)) gebildet wurde, der sich durch die verschwindenden Phasendifferenzen $\Delta\phi_{ij} \approx 0$ zwischen den Schwingungszuständen auszeichnet. Die Dynamik des Wellenpaketes äußert sich hier in einer Rotation im Phasenraum gegen den Uhrzeigersinn mit der Rotationsperiode von $T_{cl} = 186$ fs. Aufgrund der geringen Phasenunterschiede kann auch hier die Dynamik des Quantensystems mit der Dynamik eines klassischen Pendels im Phasenraum verglichen werden. Unterschiede ergeben sich lediglich in der Ausdehnung des Quantenzustandes über den Phasenraum, der in klassischen Systemen nicht gegeben ist.

Experimentell kann die induzierte Dynamik durch die erzeugte Polarisation des Mediums $P(t)$ ([2.87](#)) verfolgt werden. Das gemessene Signal ist dabei proportional zu $P^2(t)$ und kann unter geringen Feldstärken durch die Korrelationsfunktion genähert werden [2.89](#). Diese steht in engem Zusammenhang mit der Wignerfunktion des angeregten Zustandes [155]. Die Zeit- und Frequenzdomänensignale der betrachteten Dynamik sind in [Abbildung 3.7](#) zu sehen. Die Detektionszeit beträgt 1.2 ps.

In dem Zeitdomänensignal $S(t)$ (vgl. [Gleichung 2.88](#)) ist die Bewegung des Wellenpakets in \mathbf{V}_e klar zu erkennen. Die Entwicklung des Wellenpaketes äußert sich in einer Oszillation des Amplitudenquadrates der Korrelationsfunktion ([2.89](#)), die sich in dem Signal wiederfinden. Zu Zeiten in denen sich das Wellenpaket im Franck-Condon Bereich befindet, ist der Überlapp mit dem Ausgangszustand $|\Psi_{g,0}\rangle$ am größten und das Signal nimmt maximale Beträge an.

Durch Fourier-Transformation von $S(t)$ erhält man das Spektrum $S(\omega)$ (vgl. [Gleichung 2.90](#)) des molekularen Systems. In dem Auftreten der unterschiedlichen Signale zeigt sich die Quantennatur des Systems. Zu sehen sind die Frequenzdifferenzen der einzelnen Komponenten des Wellenpaketes. Der fundamentale Übergang bei 179 cm^{-1} entspricht den Ein-Quanten-Kohärenzen des Wellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand. Die Intensitäten der Multi-Quanten-Kohärenzen, oder auch höheren Harmonischen, nehmen mit zunehmender Ordnungszahl ab. Aufgrund der kurzen Messzeit von 1.2 ps reicht die Auflösung nicht, um die Anharmonizitäten des Systems zu erfassen.

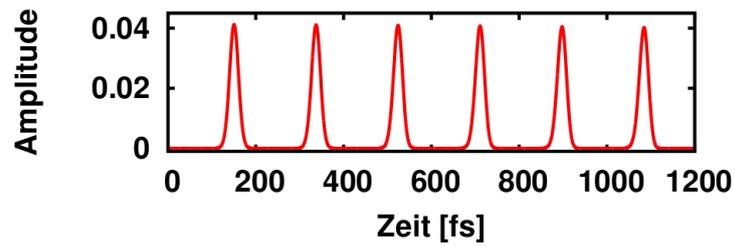
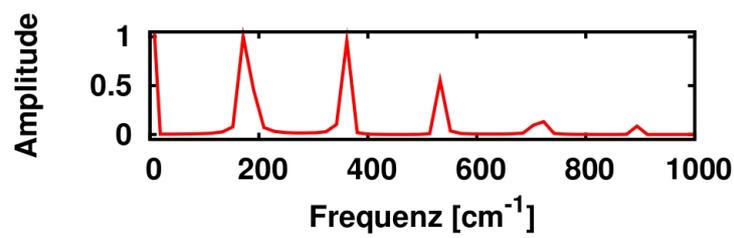
(a) Zeitdomänensignal $S(t)$ (b) Frequenzdomänensignal $S(\omega)$

Abbildung 3.7: In dem oszillierenden Zeitdomänensignal $S(t)$ spiegelt sich Wellenpaketbewegung in \mathbf{V}_e wider. Die Frequenzen der Kohärenzen, die diese Dynamik verursachen, sind in dem entsprechenden Frequenzdomänensignal $S(\omega)$ zu sehen.

3.3 Pulszug Anregung

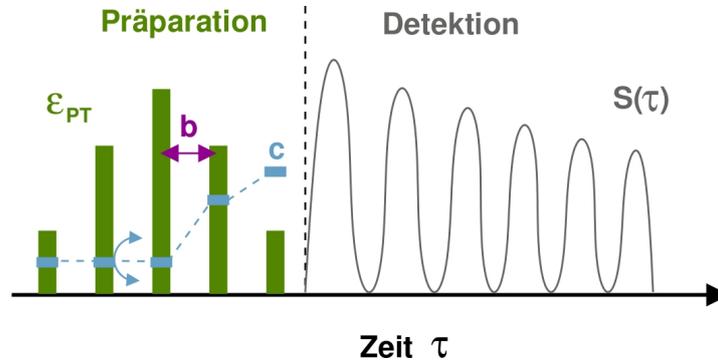


Abbildung 3.8: Die Struktur der Pulszüge führt zu einer Aufteilung der Präparationszeit in Perioden unter Feldeinfluss und Perioden feldfreier Entwicklung. Durch den Pulsparameter b kann die Dauer feldfreier Entwicklung zwischen den Subpulsen bestimmt werden. Der Phasenparameter c setzt die Phasenbeziehung zwischen den Subpulsen fest.

Unter Pulszuganregung setzt sich die Präparationszeit aus Perioden unter Laserwechselwirkung während den Subpulsen und Perioden freier Präzession zwischen den Subpulsen zusammen (vgl. [Abbildung 3.8](#)). Die in [Unterabschnitt 2.2.2](#) eingeführten Pulsparameter b und c können beliebig variiert werden, um das System zu kontrollieren. Die verwendeten Pulszüge entsprechen Feldern, die nach (2.49) aus dem Fourier limitierten Feld $\epsilon_{FL}(t)$ in [Abschnitt 3.2](#) erzeugt werden. Die Pulsparameter werden in den Bereichen $b \in]0; T_{cl}]$ und $c \in [0; 2\pi]$ variiert.

3.3.1 Generelle Effekte der Pulszugparameter

Um einen ersten Eindruck der Pulszug induzierten Effekte auf die Dynamik zu vermitteln, werden zunächst generelle Effekte in Abhängigkeit der Variation der beiden Parameter b und c vorgestellt.

Präparation

In [Abbildung 3.9\(a\)](#) sind die Entwicklungen der elektronischen Populationen während der Präparationszeit unter dem Einfluss unterschiedlicher Pulszüge mit

variierenden Parametern b und c gezeigt. Man sieht, dass die Subpulse der ersten

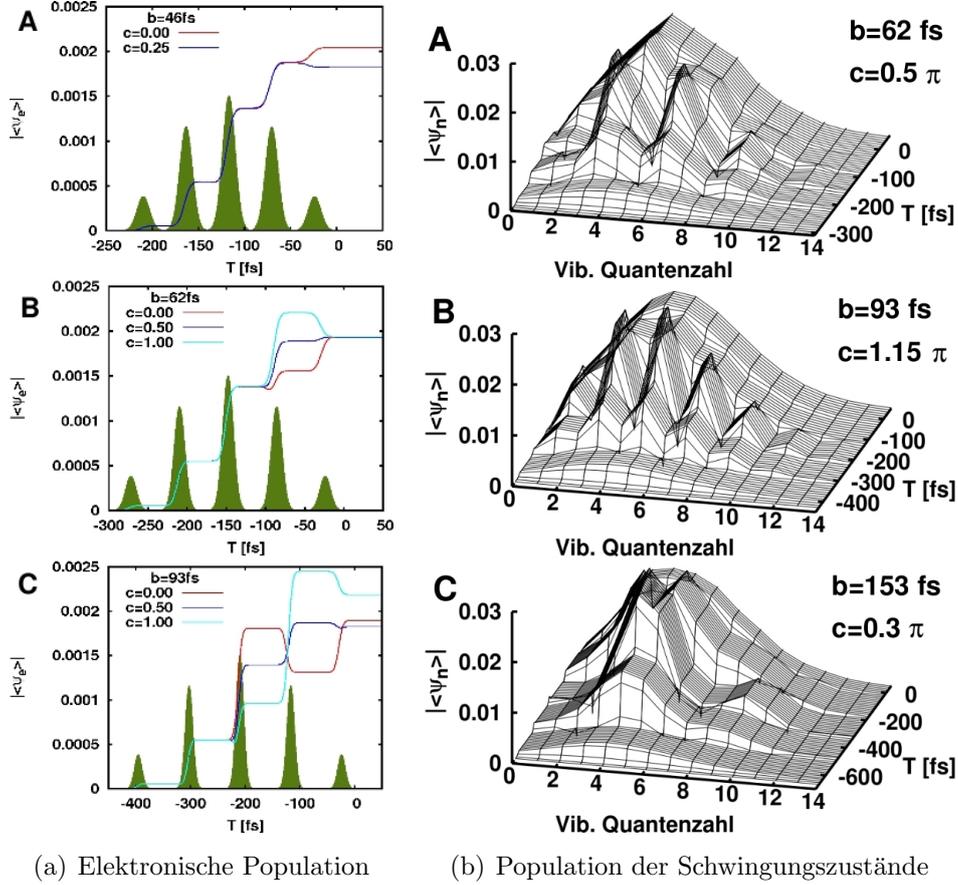


Abbildung 3.9: Die zeitliche Entwicklung der elektronischen Population von V_e weist eine starke Abhängigkeit von den beiden Pulsparametern b und c auf. Je nach Wert dieser Parameter kann es in der zweiten Hälfte des Pulszuges auch zu einer Depopulation von V_e kommen. Die zeitliche Entwicklung der Population der Schwingungszustände in V_e zeigt, dass diese unterschiedlich auf die beiden Pulsparameter reagieren. Es entstehen temporäre Defektstrukturen in der Gauss-förmigen Verteilung, die zu Ende der Präparationszeit wieder ausgeglichen werden.

Hälfte des Pulszuges einen Populationstransfer $V_g \rightarrow V_e$ bewirken. Abhängig von der Wahl der beiden Parameter erfolgt durch die folgenden Subpulse entweder einen weitere Anregung, oder einen Rücktransfer $V_g \leftarrow V_e$. Die Einflüsse des Phasenparameters c weisen eine starke Abhängigkeit von der Wahl des Sub-

pulsabstandes b auf. Der Betrag der elektronischen Population nach Beendigung der Präparationszeit $\|\Psi_e\|$ variiert bei Verwendung unterschiedlicher Pulsparameter um 20%. Bemerkenswert ist, dass trotz äquivalenter Pulsenergien der durchschnittliche Betrag von $\|\Psi_e\|$ nach Pulszug Anregung nur etwa 5% der Fourier limitierten Anregung beträgt.

Einen tieferen Einblick in den induzierten Mechanismus erhält man durch Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Besetzung der einzelnen Schwingungszustände in V_e während der Präparationszeit ([Abbildung 3.9\(b\)](#)). Ähnlich wie im Falle der elektronischen Population können die einzelnen Subpulse in Abhängigkeit der Pulsparameter die Vibrationseigenzustände be- oder auch entvölkern. Auffällig ist, dass sich die Entwicklung der Population der einzelnen Zustände selbst innerhalb eines Pulszuges stark voneinander unterscheidet. In Analogie zum Fourier limitierten Fall (vgl. [Abbildung 3.4](#)), wird durch den ersten Subpuls eine Gauss-förmige Verteilung über die Schwingungszustände erreicht. Die folgenden Subpulse weisen unterschiedliche Wirkung auf die einzelnen Schwingungslevel auf. Dabei können je nach Pulsparametern auch während eines Subpulses Rabioszillationen in den Schwingungsleveln auftreten. Im Laufe der Präparationszeit entstehen durch das unterschiedliche Populations- respektive Depopulationsverhalten Defekte in der Gauss-förmigen Verteilung, deren Ort und Größe je nach Wahl der Pulsparameter variieren. Die Abweichung von der Gauss-förmigen Verteilung durch diese Defekte erreicht nach dem zentralen Subpuls ein Maximum. Durch die folgende Subpulse werden die Defekte wieder ausgeglichen. Nach Abklingen des Pulszuges, bei Beginn der Detektionszeit, ist wieder eine nahezu Gauss-förmige Verteilung des erzeugten Wellenpaketes $|\Psi_e\rangle$ über die Schwingungszustände erreicht.

Detektion

Neben den Populationen des Wellenpaketes $|\Psi_e\rangle$ wird auch die Dynamik in V_e stark von der Pulszugeinwirkung beeinflusst. Hier scheint der Subpulsabstand b den wesentlichen Effekt auszumachen. In [Abbildung 3.10](#) sind die Zeit-Ort aufgelösten Darstellungen von Kernwellenpaketen $|\Psi_e\rangle$ gezeigt, die durch Pulszüge mit unterschiedlichem b generiert wurden. Die Dynamik der erzeugten Wellenpakete äußert sich in regelmäßigen Mustern unterschiedlicher Komplexität, die durch Interferenzen zwischen einzelnen Komponenten der Wellenpakete entstehen. Zu [Abbildung 3.10\(A\)](#) ähnliche Muster konnten bereits experimentell

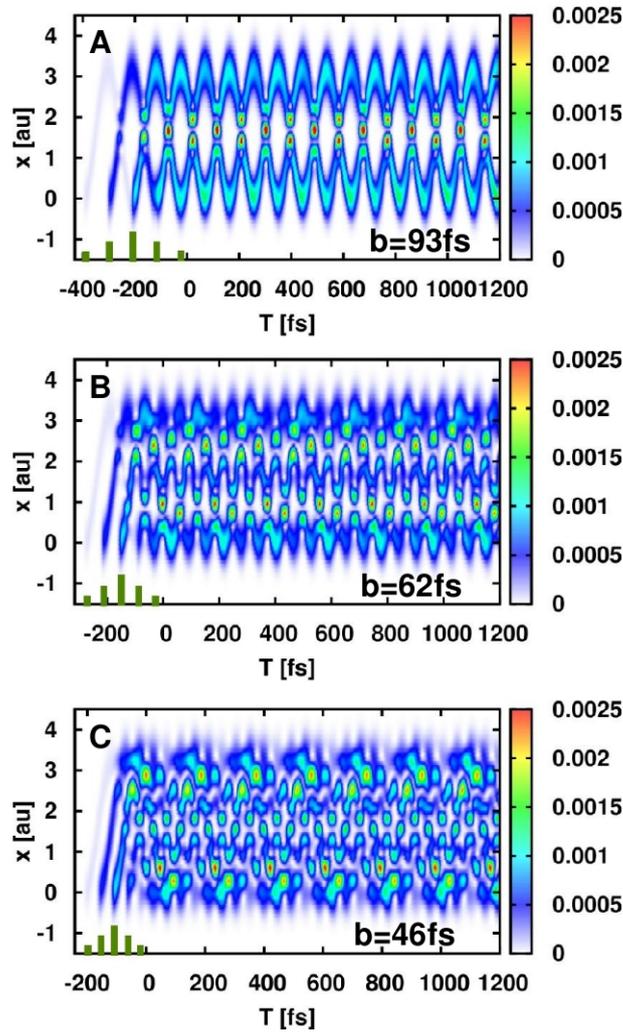


Abbildung 3.10: Die Zeit-Ort aufgelösten Darstellungen der durch Pulszüge generierten Kernwellenpakete in V_e zeigen mit abnehmendem Subpulsabstand b zunehmend komplexere Muster. Sie entstehen durch Interferenzeffekte zwischen einzelnen Komponenten der Wellenpakete.

in Pump-Probe Experimenten unter Anregung mit phasenstabilisierten Doppelpulsen beobachtet werden [138, 156–160]. Im Unterschied zu der Dynamik des Fourier limitierten Falls, haben die beobachteten Strukturen kein klassisches Analogon mehr. Struktur und Charakteristik solcher Quanten-Teppiche werden insbesondere im Rahmen der Revivaltheorie untersucht. Mit sinkendem Inter-

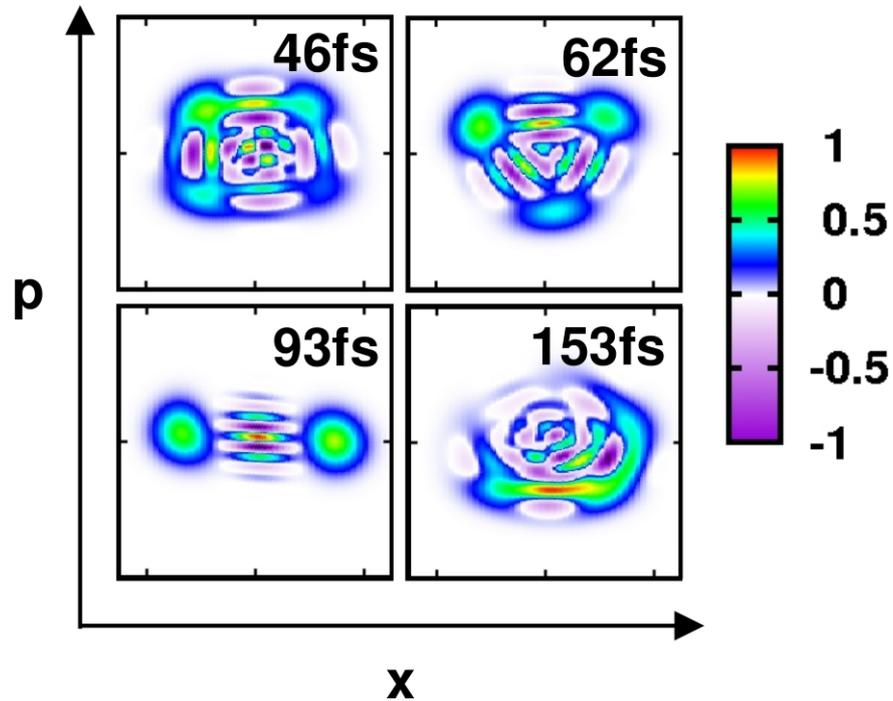


Abbildung 3.11: Die Phasenraumstrukturen der Kernwellenpakete in V_e nach der Präparationszeit zeigen eine starke Abhängigkeit von der Wahl des Subpulsabstandes b . In den Fällen $b = 46$ fs, $b = 62$ fs und $b = 93$ fs sind Rotationssymmetrien mit vier-, drei- und zweizähliger Symmetrieachse zu erkennen. Die Quantennatur der Materie äußert sich hier in dem Auftreten von Interferenzeffekten, die an den negativen Anteilen der Wignerfunktion zu erkennen sind. Wie bereits im Fourier limitierten Fall führt auch hier die zeitliche Entwicklung zu einer Rotation der Phasenraumstrukturen mit einer Periode von $T_{cl} = 186$ fs.

pulsabstand b steigt die Komplexität der Interferenzmuster und wird schwerer zu interpretieren. Durch Betrachtung der Phasenraumstrukturen der induzierten Wellenpakete in V_e können diese komplexen Strukturen weiter aufgelöst werden.

Die den Wellenpaketen in [Abbildung 3.10](#) entsprechenden Phasenraumdarstellungen zu Beginn der Detektionszeit sind in [Abbildung 3.11](#) zu sehen. Wie im Falle der Zeit-Ort aufgelösten Darstellung der Wellenpakete, hat auch hier der Parameter b den dominierenden Einfluss auf die Struktur. In allen Fällen sind

deutliche Abweichungen von der kreisförmigen Struktur des Fourier limitierten Falls zu sehen. Die Verteilung der generierten Wellenpakete über den Phasenraum lässt bestehende Phasendifferenzen zwischen einzelnen Komponenten der Linearkombination erkennen. Aufgrund der kohärenten Eigenschaften des Quantenzustandes zeigen Anteile gegenläufiger Phasen Interferenzeffekte, die sich in negativen Anteilen der Wignerfunktion (2.85) äußern. Diese Interferenzeffekte

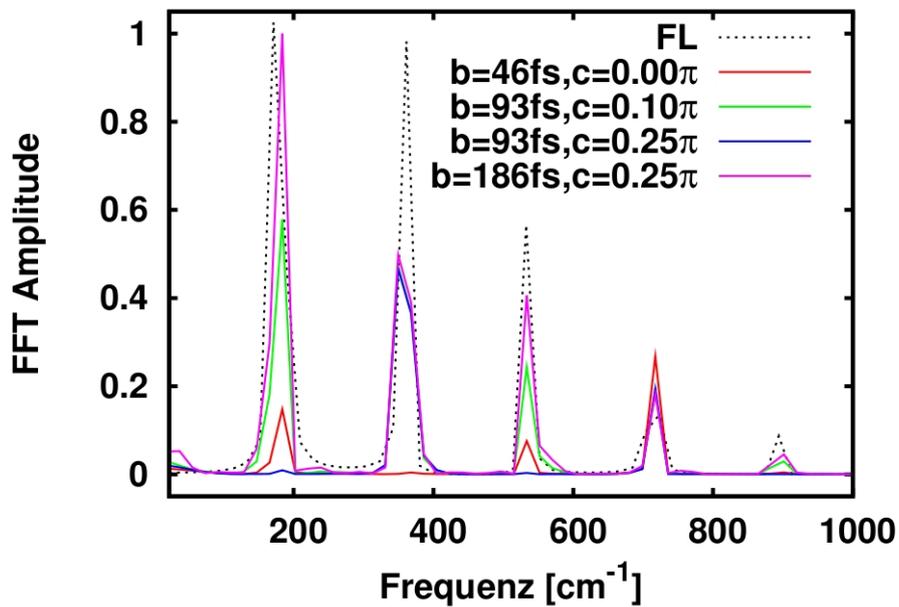


Abbildung 3.12: In den Frequenzdomänenspektren wirkt sich die Wahl der Pulsparameter b und c auf die Intensitäten der einzelnen Signale aus.

der Materie sind eine Besonderheit der Quantenmechanik und treten in der klassischen Mechanik nicht auf. Hier wird bereits deutlich, dass makroskopische Eigenschaften nicht genügen, um den Mechanismus der Pulszugkontrolle zu beschreiben. Vielmehr scheinen diese Interferenzeffekte, die sich in den Phasenraumstrukturen erfassen lassen, ein wesentlicher Bestandteil des induzierten Prozesses zu sein. Abhängig von der Größe des Subpulsabstandes b treten kom-

plexe Phasenraumstrukturen auf, die in einigen Fällen Rotationssymmetrie aufweisen. Die Dynamik dieser Strukturen während der Detektionszeit äußert sich wie auch im Fourier limitierten Fall in einer Rotation im Phasenraum mit der klassischen Periode $T_{cl} = 186$ fs.

Die Signale der Dynamik in der Detektionszeit zeigen ebenfalls große Unterschiede zu denen des Fourier limitierten Falls. In [Abbildung 3.12](#) sind die Frequenzdomänensignale unterschiedlicher Pulsparameter gezeigt. Die Variation der Pulsparameter führt hier zu unterschiedlichen Amplituden der einzelnen Signale der Kohärenzen des Wellenpaketes. In Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen kann es sogar dazu führen, dass einzelne Signale vollständig verschwinden.

Um die vorgestellten Effekte der Pulszugdynamik zu verstehen, werden im Folgenden systematisch ihre Beziehung zu der Variation der beiden Pulsparameter b und c analysiert.

3.3.2 Einfluss des Subpulsabstandes b

Für die Analyse der Auswirkungen des Subpulsabstandes b wird dieser in Relation zu der klassischen Oszillationsperiode T_{cl} der betrachteten Mode gesetzt, während der Phasenparameter $c = 0$ konstant gehalten wird. Die auftretenden Effekte werden zunächst an den zwei Beispielen $b = \frac{1}{2}T_{cl} = 93$ fs und $b = \frac{1}{3}T_{cl} = 62$ fs dargestellt. Zum Abschluss werden die beobachteten Effekte noch einmal zusammengefasst und auf die Wahl beliebiger Subpulsabstände verallgemeinert.

Präparation In [Abbildung 3.13](#) ist die Entwicklung der Population der Schwingungszustände in \mathbf{V}_e unter dem Einfluss von Pulszügen mit $b = \frac{1}{2}T_{cl} = 93$ fs und $b = \frac{1}{3}T_{cl} = 62$ fs gezeigt. Wie im Falle der Fourier limitierten Anregung, wird durch den ersten Subpuls jeweils ein Wellenpaket in \mathbf{V}_e mit Gauss-förmiger Koeffizientenverteilung generiert. Die weiteren Subpulse kontrollieren die zeitliche und spektrale Zusammensetzung des elektronisch angeregten Zustandes im Laufe der Präparationszeit. Unter Pulszuanregung mit $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ beobachtet man in [Abbildung 3.13\(a\)](#) während der Präparationszeit ein konträres Populationsverhalten der Schwingungszustände mit geraden und ungeraden Quantenzahlen. Im Laufe der Präparationszeit erhält das generierte Wellenpaket temporär eine alternierende Koeffizientenverteilung. Das ausgewählte Beispiel zeigt während der

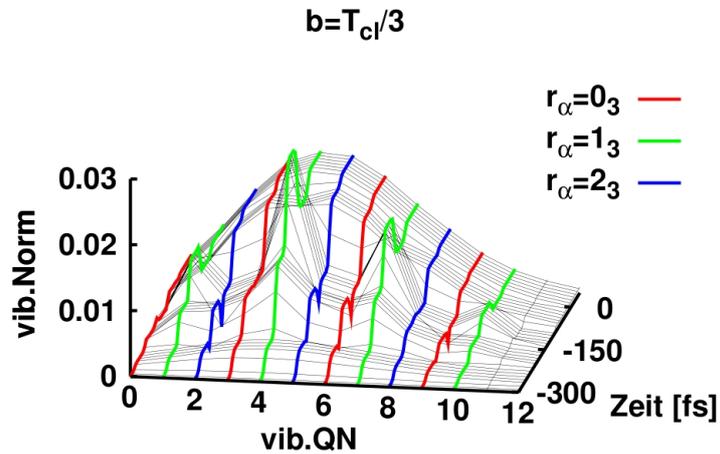
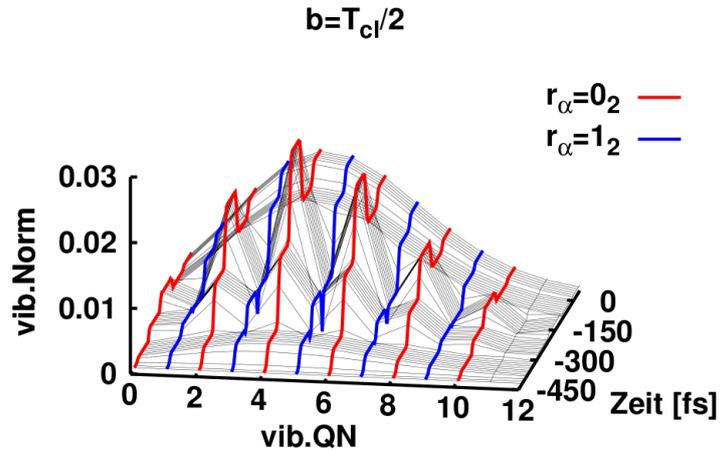


Abbildung 3.13: Die Entwicklung der Population der Schwingungszustände unter dem Einfluss von Pulszügen mit $b = \frac{1}{2}T_{cl} = 93$ fs und $b = \frac{1}{3}T_{cl} = 62$ fs lässt eine Selektivität einzelner Schwingungszustände erkennen. So sieht man im Falle $b = \frac{1}{2}T_{cl} = 93$ fs eine Separation in Schwingungszustände gerader und ungerader Quantenzahl, während durch die Wahl von $b = \frac{1}{3}T_{cl} = 62$ fs eine Aufteilung der Schwingungszustände in drei Klassen erfolgt. Temporär treten dadurch Defektstrukturen in der Gauss-Verteilung des Wellenpaketes auf, die jedoch zu Ende der Präparationszeit wieder ausgeglichen werden.

ersten Hälfte des Pulszuges eine selektive Anregung der geraden Schwingungszustände. Ungerade Zustände werden weniger besetzt. Zum Zeitpunkt nach dem zentralen Subpuls ist somit ein Wellenpaket mit Gauss-Verteilung über vornehmlich gerade Zustände generiert worden. Durch die inverse Wirkung der folgenden Subpulse wird die Selektivität der Verteilung wieder aufgehoben. Das resultierende Wellenpaket, das in der Detektionszeit gemessen wird, hat seine ursprüngliche Gauss-förmige Verteilung nahezu wieder erreicht.

Durch Änderung des Subpulsabstandes von $b = \frac{1}{2}T_{\text{cl}}$ nach $b = \frac{1}{3}T_{\text{cl}}$ beobachtet man einen Wechsel von der binären auf eine trinäre Selektivität. Für eine Klassifizierung dieses Verhaltens soll an dieser Stelle eine Kongruenzrelation auf die Schwingungszustände eingeführt werden. Hierzu werden Äquivalenzklassen $\bar{\mathbf{r}}_\alpha := r \pmod{\alpha}; \alpha \in \mathbb{Z}$ definiert, als die Mengen der Schwingungszustände $|\psi_n\rangle$, die denselben Rest $r \in \{0, \dots, (\alpha - 1)\} \subset \mathbb{Z}$ ergeben, wenn die Schwingungsquantenzahl n durch den Modul α geteilt wird:

$$\bar{\mathbf{r}}_\alpha := \left\{ |\psi_n\rangle \mid n = \alpha k + r; k \in \mathbb{Z} \right\} \quad (3.4)$$

Mit dieser Definition ergibt sich im Falle $\alpha = 2$ eine Aufteilung der Schwingungsniveaus in die zwei Klassen $\bar{\mathbf{0}}_2$ gerader und $\bar{\mathbf{1}}_2$ ungerader Quantenzahlen und dazu analog im Falle $\alpha = 3$ eine Aufteilung in die drei Klassen $\bar{\mathbf{0}}_3$, $\bar{\mathbf{1}}_3$ und $\bar{\mathbf{2}}_3$ mit den Quantenzahlen $n = 3k$, $n = (3k + 1)$ und $n = (3k + 2)$.

In [Abbildung 3.13\(b\)](#) sieht man, dass durch die Wahl von $b = \frac{1}{3}T_{\text{cl}}$ die Schwingungsniveaus derselben Äquivalenzklassen $\bar{\mathbf{r}}_3$ von den einzelnen Subpulsen auf ähnliche Weise angesprochen werden. Das selektive Populationsverhalten führt in diesem Fall zum Zeitpunkt nach dem zentralen Subpuls zu einer Verteilung, die durch die Schwingungsniveaus der Äquivalenzklassen $\bar{\mathbf{1}}_3$ dominiert wird. Die Restklassen $\bar{\mathbf{0}}_3$ und $\bar{\mathbf{2}}_3$ sind zu diesem Zeitpunkt deutlich geringer besetzt, und bilden somit den in [Unterabschnitt 3.3.1](#) erwähnten Defekt in der ursprünglichen Gauss-Verteilung. Auch hier wird dieser Defekt durch die folgenden Subpulse wieder ausgeglichen und es resultiert ein Wellenpaket, das bis auf geringe Abweichungen, die Gauss-förmige Koeffizientenverteilung aufweist, die durch Fourier limitierte Anregung in [Abschnitt 3.2](#) erzielt wurde.

Detektion Die zeitliche Entwicklung der entsprechenden Wellenpakete im Ortsraum die durch Pulszüge mit $b = \frac{1}{2}T_{\text{cl}} = 93$ fs und $b = \frac{1}{3}T_{\text{cl}} = 62$ fs generiert werden wurden bereits in [Abbildung 3.10](#) gezeigt. Durch den ersten Subpuls wird im Franck-Condon Fenster ein Wellenpaket generiert, das wie im

Fourier limitierten Fall, mit der klassischen Periode $T_{\text{cl}} = 186$ fs im Potential oszilliert. Im Falle $b = \frac{1}{2}T_{\text{cl}}$ wird nach einer halben Oszillationsperiode durch den zweiten Subpuls ein zweites Subwellenpaket generiert, das mit einer Phasendifferenz von $\Delta\phi = \pi$, ebenfalls mit T_{cl} zu oszillieren beginnt. Die folgenden Subpulse treffen jeweils auf eines der bereits generierten Subwellenpakete und bewirken allenfalls eine Änderung der Intensität des entsprechenden Subwellenpaketes. Ähnliche Beobachtungen werden für den Fall $b = \frac{1}{3}T_{\text{cl}}$ gemacht, nur dass hier durch die geringere Zeitdifferenz zwischen den Subpulsen drei Wellenpakete generiert werden, die mit Phasendifferenzen von $\Delta\phi = \frac{2\pi}{3}$ gegenläufig im Potential oszillieren. Die Dynamik der gesamten Wellenpakete, die sich aus den einzelnen Subwellenpaketen zusammensetzen resultieren in den bereits erwähnten Quanten-Teppichen. Zu Zeitpunkten in denen einzelne Subwellenpakete aufeinander treffen entstehen hier Interferenzeffekte. Durch die resultierenden Interferenzmuster steigt mit sinkendem Subpulsabstand b die Komplexität der Muster und bereits im Falle von $b = \frac{1}{3}T_{\text{cl}}$ ist es schwer, die einzelnen Subwellenpakete voneinander zu unterscheiden.

Im Gegensatz zu der Zeit-Ort aufgelösten Darstellung, ist im Phasenraum eine Differenzierung der Subwellenpakete möglich. Durch ihre unterschiedlichen Impulskomponenten sind hier die einzelnen Subwellenpakete klar voneinander getrennt. Die entsprechenden Phasenraumstrukturen der Wellenpakete, die nach der Präparationszeit durch Pulszüge mit $b = \frac{1}{2}T_{\text{cl}}$ und $b = \frac{1}{3}T_{\text{cl}}$ erhalten werden, sind in [Abbildung 3.11](#) ($\frac{1}{2}T_{\text{cl}} = 93$ fs und $\frac{1}{3}T_{\text{cl}} = 62$ fs) dargestellt. Im Falle $b = \frac{1}{2}T_{\text{cl}}$ ist eine Phasenraumstruktur mit zweizähliger Symmetrieachse zu sehen. In den kreisförmigen äußeren positiven Komponenten der Wignerfunktion sind die beiden Subwellenpakete klar zu erkennen. Die Symmetrie der Phasenraumstruktur entsteht durch die bereits beobachtete Phasendifferenz von $\Delta\phi = \pi$ zwischen den Subwellenpaketen. Die Dynamik der einzelnen Subwellenpakete im Laufe der Detektionszeit führt zu einer Rotation dieser Phasenraumstruktur um die Symmetrieachse mit der Periode von T_{cl} . Die Struktur im Zentrum des Phasenraums, ist ein Interferenzmuster zwischen den einzelnen Komponenten gegenläufigen Impulses und kann an den auftretenden negativen Anteilen erkannt werden. In Analogie dazu hat die Phasenraumdarstellung des Wellenpaketes, das durch den Pulszug mit $b = \frac{1}{3}T_{\text{cl}}$ generiert wurde, eine dreizählige Symmetrieachse. Die positiven Anteile in der äußeren Sphäre können entsprechend den drei generierten, um $\Delta\phi = \frac{2\pi}{3}$ phasenverschobenen Subwellenpaketen zugeordnet werden. Auch hier äußern sich die kohärenten Phasenbeziehungen zwischen

den Subwellenpaketen in einem Interferenzmuster mit negativen Anteilen in der Wignerfunktion.

Die Auswirkungen der Dynamik auf die experimentell erfassbaren Spektren des Systems werden in [Unterabschnitt 3.3.3](#), in Zusammenhang mit der Wirkung des Phasenparameters c diskutiert. Zunächst sollen die beobachteten Effekte des Subpulsabstandes b zusammengefasst und auf beliebige Werte von b verallgemeinert werden.

Zusammenfassung und Verallgemeinerung der Effekte des Subpulsabstandes b

Das beobachtete Verhalten der dynamischen Effekte unter dem Einfluss des Subpulsabstandes kann prinzipiell auf beliebige Werte von b verallgemeinert werden. Eine Einschränkung für diese Generalisierung ist durch die Anzahl der Subpulse, wie durch die Beteiligung der Schwingungszustände gegeben, die ausreichen müssen, um die beschriebenen Strukturen aufzulösen.

Unter der allgemeinen Definition des Wertes von $b = \frac{\beta}{\alpha} T_{cl}$; $\alpha, \beta \in \mathbb{N}$ lassen sich die beschriebenen Auswirkungen des Subpulsabstandes auf die Pulszug induzierte Dynamik in \mathbf{V}_e wie folgt zusammenfassen:

1. Die Schwingungszustände in \mathbf{V}_e können, bezüglich ihres Populationsverhaltens unter den einzelnen Subpulsen, in Äquivalenzklassen $\bar{\mathbf{r}}_\alpha$ (3.4) unterteilt werden.
2. Diese Separation führt zu temporären Defektstrukturen in der Gaussförmigen Verteilung der Schwingungskoeffizienten, die sich durch geringere Besetzung selektiver Äquivalenzklassen auszeichnen.
3. Nach Ablauf der Präparationszeit sind die Defekte wieder nahezu ausgeglichen und die ursprüngliche Gauss-Verteilung der Koeffizienten ist wiederhergestellt.
4. Der gegen Ende der Präparationszeit generierte Systemzustand lässt sich als Summe von α unterscheidbaren Subwellenpaketen mit Phasendifferenzen von $\Delta\phi = 2\pi\frac{\beta}{\alpha}$ beschreiben.
5. Die einzelnen Subwellenpakete entsprechen Linearkombinationen der Elemente aus den einzelnen Äquivalenzklassen $\bar{\mathbf{r}}_\alpha$ mit jeweils gleicher Phase.
6. In der Phasenraumdarstellung führt die Phasendifferenz zwischen den Subwellenpaketen zu Phasenraumstrukturen mit α -zähliger Symmetrieachse.

3.3.3 Einfluss des Phasenparameters c

Der Einfluss des Phasenparameters c zeigt eine starke Abhängigkeit von der Wahl des Subpulsabstandes b . Im Folgenden werden die dynamischen Effekte von c an den Beispielen für $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ und $b = \frac{1}{3}T_{cl}$ vorgestellt. Die extrahierten Zusammenhänge werden anschließend zusammengefasst und verallgemeinert.

Präparation Die zeitliche Entwicklung der elektronischen Population von V_e in Abhängigkeit des Phasenparameters $c \in [0; 2\pi]$ sind in [Abbildung 3.14](#) für Subpulsabstände von $b = T_{cl}$, $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ und $b = \frac{1}{3}T_{cl}$ gezeigt. Die einzelnen Stufen in der zeitlichen Entwicklung entstehen durch die Wirkung der einzelnen Subpulse. Deutlich erkennt man in einigen Stufen oszillative Abhängigkeiten der Population von der Wahl des Phasenparameters c . Je nach Wahl des Subpulsabstandes unterscheiden sich Auftreten und Struktur dieser Oszillationen. Der c -Effekt kann als Interferenzeffekt zwischen Subpulsen und bereits präparierten Subwellenpaketen in der Franck-Condon Region interpretiert werden. Durch Variation von c im Bereich $[0; 2\pi]$ erfährt die elektronische Population eine Oszillation mit der Periodizität von b , falls ein bereits präpariertes Wellenpaket das erste Mal von einem Subpuls getroffen wird. Subpulse, die nicht mit der Wellenpaketbewegung synchronisiert sind, bewirken keine c -abhängige Entwicklung der Population. In einem weiteren Koinzidenzfall steigt die Komplexität der durch Variation von c induzierten Oszillation.

Die c -Abhängigkeit der Entwicklung der Population der Schwingungszustände unter Pulszuganregung mit $b = \frac{\beta}{\alpha}T_{cl}$ kann durch Verwendung der Äquivalenzklassendefinition (3.4) beschrieben werden. In ihrem Populationsverhalten unter der Variation von c können die Schwingungszustände in die α Klassen $\bar{\mathbf{r}}_\alpha, \mathbf{r} \in (0, \dots, (\alpha - 1))$ unterteilt werden. [Abbildung 3.15](#) zeigt Beispiele für die entsprechenden Klassen für die beiden Fälle $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ und $b = \frac{1}{3}T_{cl}$. Dass Angehörige derselben Äquivalenzklasse ähnliches Verhalten aufweisen, ist hier im Falle von $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ für die Schwingungszustände ν_2 und ν_4 zu sehen, die beide Elemente der Klasse $\bar{\mathbf{0}}_2$ sind. Die unterschiedlichen Klassen weisen in Abhängigkeit von c ein kontroverses Populationsverhalten auf. Durch die Wahl von c kann eine Äquivalenzklasse ausgewählt werden, die die Koeffizientenverteilung nach dem zentralen Subpuls dominiert. Die Subpulse der zweiten Hälfte des Pulszuges gleichen die Populationsdifferenz wieder aus.

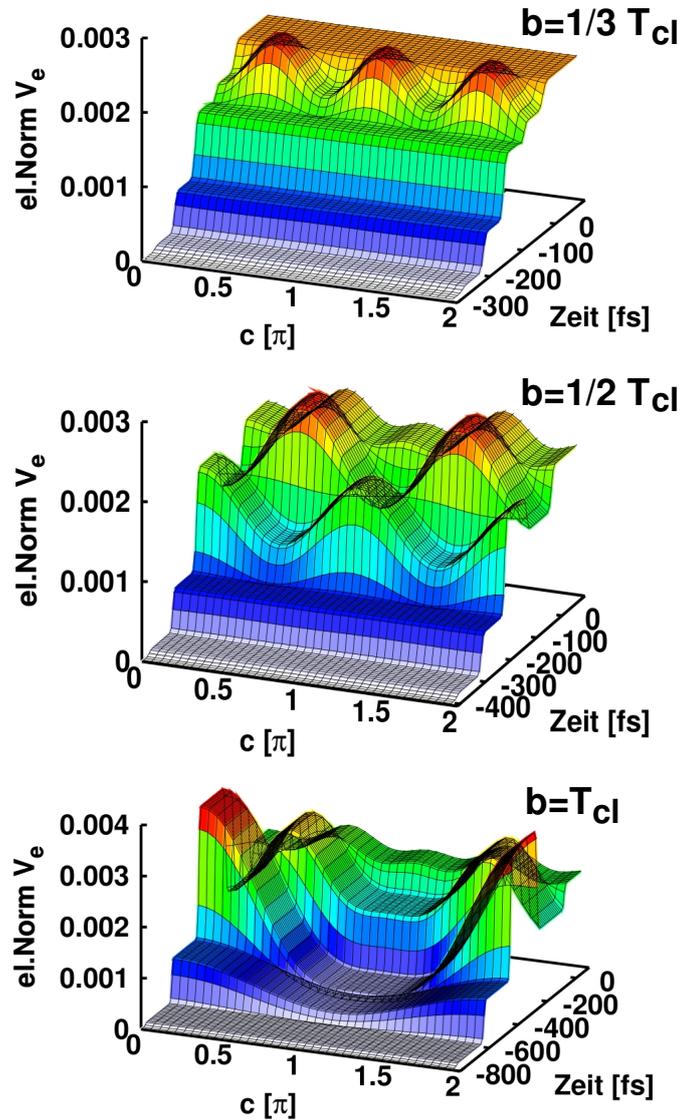


Abbildung 3.14: Wirken Subpulse zu Zeiten, in denen sich ein bereits erzeugtes Wellenpaket in V_e in der Franck-Condon Region befindet, so weist die Effizienz des elektronischen Transfers oszillative Abhängigkeit von der Wahl des Phasenparameters c auf.

Detektion Die Phasenraumdarstellungen der Wellenpakete nach Präparationszeit für Subpulsabstände von $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ und $b = \frac{1}{3}T_{cl}$ sind für ausgewählte Werte von c in [Abbildung 3.17](#) gezeigt. Durch die Variation von c wird die Symmetrie

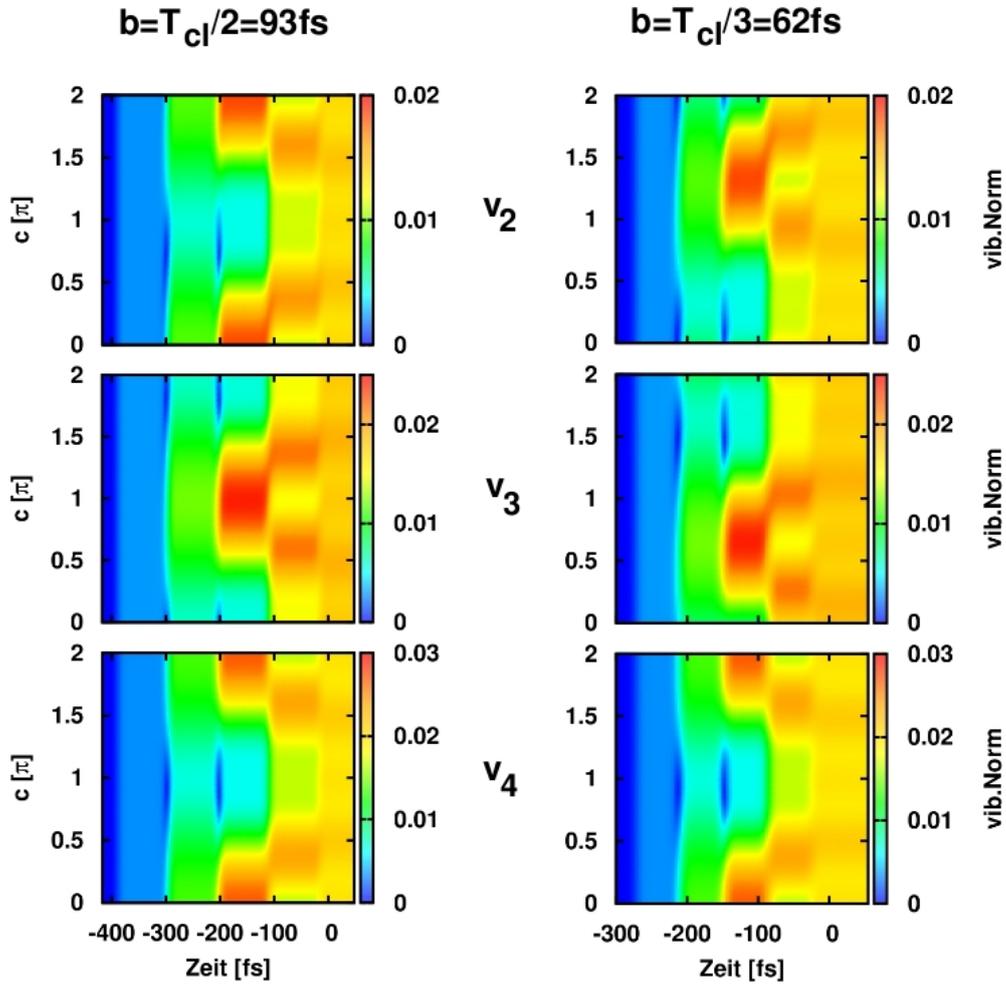


Abbildung 3.15: Das Populationsverhalten der einzelnen Schwingungszustände in Abhängigkeit von c hängt von der Wahl des Subpulsabstandes b ab. Unter Pulszuganregung mit $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ (linke Spalte) ist die Unterteilung der Schwingungszustände in gerade und ungerade Quantenzahlen zu erkennen. Die beiden Schwingungszustände v_2 und v_4 werden durch Wahl des Phasenparameters c ähnlich besetzt, während der ungerade Schwingungszustand v_3 entgegengesetztes Populationsverhalten aufweist. Unter Pulszuganregung mit $b = \frac{1}{3}T_{cl}$ (rechte Spalte) ist die Aufteilung in drei Äquivalenzklassen gemäß (3.4) zu erkennen, die unter der Wahl von c jeweils unterschiedliches Populationsverhalten aufweisen.

der Phasenraumstrukturen, die durch b erzeugt wird gestört. Die Störung beruht darauf, dass durch Variation von c zwischen jeweils zwei der induzierten Subwellenpakete Intensität ausgetauscht wird. In den Fällen, in denen die Subwellenpakete dieselbe Intensität aufweisen, treten symmetrische Phasenraumstrukturen auf, während eine ungleichmäßige Intensitätsverteilung zu unsymmetrischen Phasenraumstrukturen führt.

In den spektroskopischen Signalen, die von den Phasenraumstrukturen in der Detektionszeit bestimmt werden, spiegelt sich dieser Effekt ebenfalls wider.

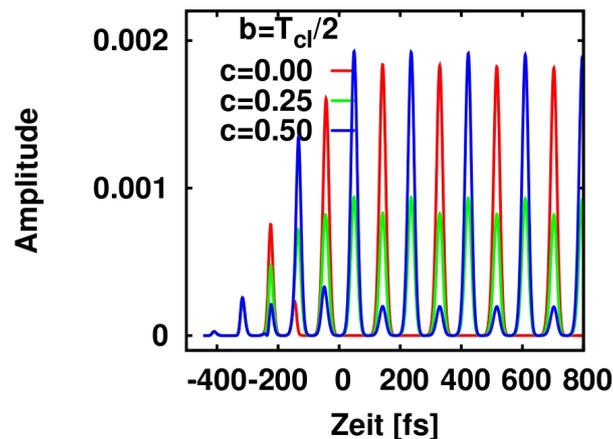


Abbildung 3.16: Die Zeitdomänensignale unter Pulszug Anregung mit $b = \frac{T_{cl}}{2}$ zeigen die beiden Subwellenpakete, die mit einem zeitlichen Abstand von $\frac{T_{cl}}{2}$ im Potential oszillieren. Deutlich zu sehen ist auch der c -induzierte Intensitätsaustausch zwischen den beiden Subwellenpaketen.

In den Zeitdomänensignalen in [Abbildung 3.16](#), die sich aus Anwendung von Pulszügen mit $b = \frac{T_{cl}}{2}$ und $c = 0$, $c = 0.25$ und $c = 0.5$ ergeben, ist die induzierte Dynamik der Wellenpakete zu erkennen. Jedes Subwellenpaket ergibt ein zeitliches Signal mit einer Periode von T_{cl} , wobei die Signale der beiden Subwellenpakete entsprechend ihrer Phase zeitlich um $\frac{T_{cl}}{2}$ versetzt sind. Ähnliche Signale wurden zum Beispiel in Kontrollexperimenten an NaI unter Verwendung einer Doppelpulssequenz erhalten [161]. Der c -induzierte Intensitätsaustausch zwischen den beiden Subwellenpaketen äußert sich hier im Falle des Pulszuges in einer Variation der entsprechenden Signale.

Die resultierenden Frequenzdomänensignale $S(\omega)$ sind in [Abbildung 3.17](#) den entsprechenden Phasenraumstrukturen beigelegt. Im Falle symmetrischer Pha-

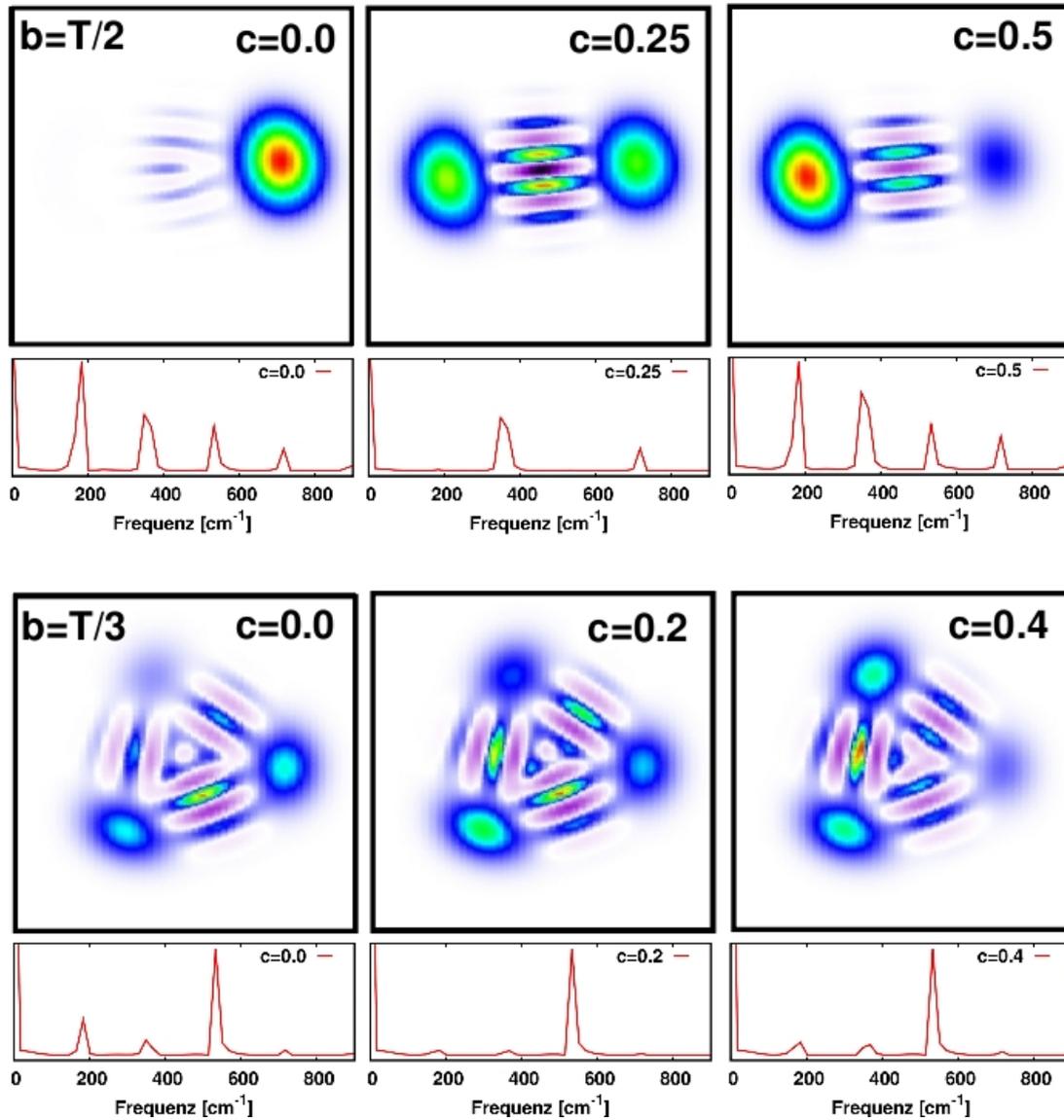


Abbildung 3.17: Die Wahl des Phasenparameters c bestimmt die Intensitätsverteilung über die einzelnen Subwellenpakete, wodurch Symmetrische oder auch unsymmetrische Phasenraumstrukturen entstehen. Im Falle symmetrischer Phasenraumstrukturen führen Interferenzeffekte dazu, dass einzelne Signale nicht mehr im Spektrum zu sehen sind.

senraumstrukturen führen Interferenzeffekte zu Auslöschungen einzelner Signale, während unsymmetrische Phasenraumstrukturen keine Interferenzeffekte aufweisen und alle Signale zu sehen sind. Ein Pulszug mit den Parametern $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ und $c = 0.25\pi$ induziert eine Phasenraumstruktur mit zweizähliger Drehachse, in deren Spektrum lediglich die Signale der geraden Harmonischen zu sehen sind. Die Phasendifferenz zwischen den Subwellenpaketen führt zu Interferenzeffekten, durch die die Signale der ersten und höherer ungerader Harmonischen ausgelöscht werden. Die Störung der Symmetrie der Phasenraumstruktur unter Variation von c stört ebenfalls die induzierten Interferenzeffekte, wodurch die entsprechenden Signale wieder im Spektrum zu sehen sind. Dazu analog, wird im Falle eines Pulszuges mit $b = \frac{1}{3}T_{cl}$ eine Phasenraumstruktur mit dreizähliger Symmetrieachse erzeugt, in deren Spektrum lediglich die Signale der dritten Harmonischen zu sehen sind. Durch Variation von c kann auch hier die Intensität der ausgelöschten Signale wieder leicht verstärkt werden.

Die c -Abhängigkeit der Frequenzdomänensignale für Subpulsabstände von $b = \frac{1}{2}T_{cl}$ und $b = \frac{1}{3}T_{cl}$ für den gesamten Bereich von $c \in [0; 2\pi]$ ist in [Abbildung 3.18](#) gezeigt. Hier zeigen sich die Interferenzeffekte, die unter geeigneten Werten von c zu Auslöschungen der Signale führen. Mit Variation von c ist eine Oszillation der Fourier Amplituden mit einer Oszillationsperiode von 2α zu sehen. Auslöschungen sind bei Werten von $c = \frac{2(n+1)\pi}{2\alpha}$, $n \in \mathbb{N}$ zu sehen. Im Falle der Kohärenzen $0 \pmod{\alpha}$ ist die Oszillation abgeschwächt, so dass es hier nicht zu Auslöschungen kommt. Abschließend soll noch erwähnt werden, dass durch eine Variation des Subpulsabstandes b im Bereich weniger Femtosekunden um die dargestellten Werte eine Verschiebung der Oszillationen entlang c bewirkt wird.

Zusammenfassung und Verallgemeinerung der Effekte des Phasenparameters c Die Effekte des c Parameters können in Abhängigkeit des Subpulsabstandes $b = \frac{\beta}{\alpha}T_{cl}$; $\alpha, \beta \in \mathbb{N}$ wie folgt in verallgemeinerter Form zusammengefasst werden:

1. Durch die Wahl des Parameters c kann eine Äquivalenzklasse $\bar{\mathbf{r}}_{\alpha}$ von Schwingungszuständen selektiert werden, die temporär die Koeffizientenverteilung dominiert.
2. Der exakte Wert von c für die Selektion einer Äquivalenzklasse $\bar{\mathbf{r}}_{\alpha}$ ist abhängig von der genauen Wahl von α .

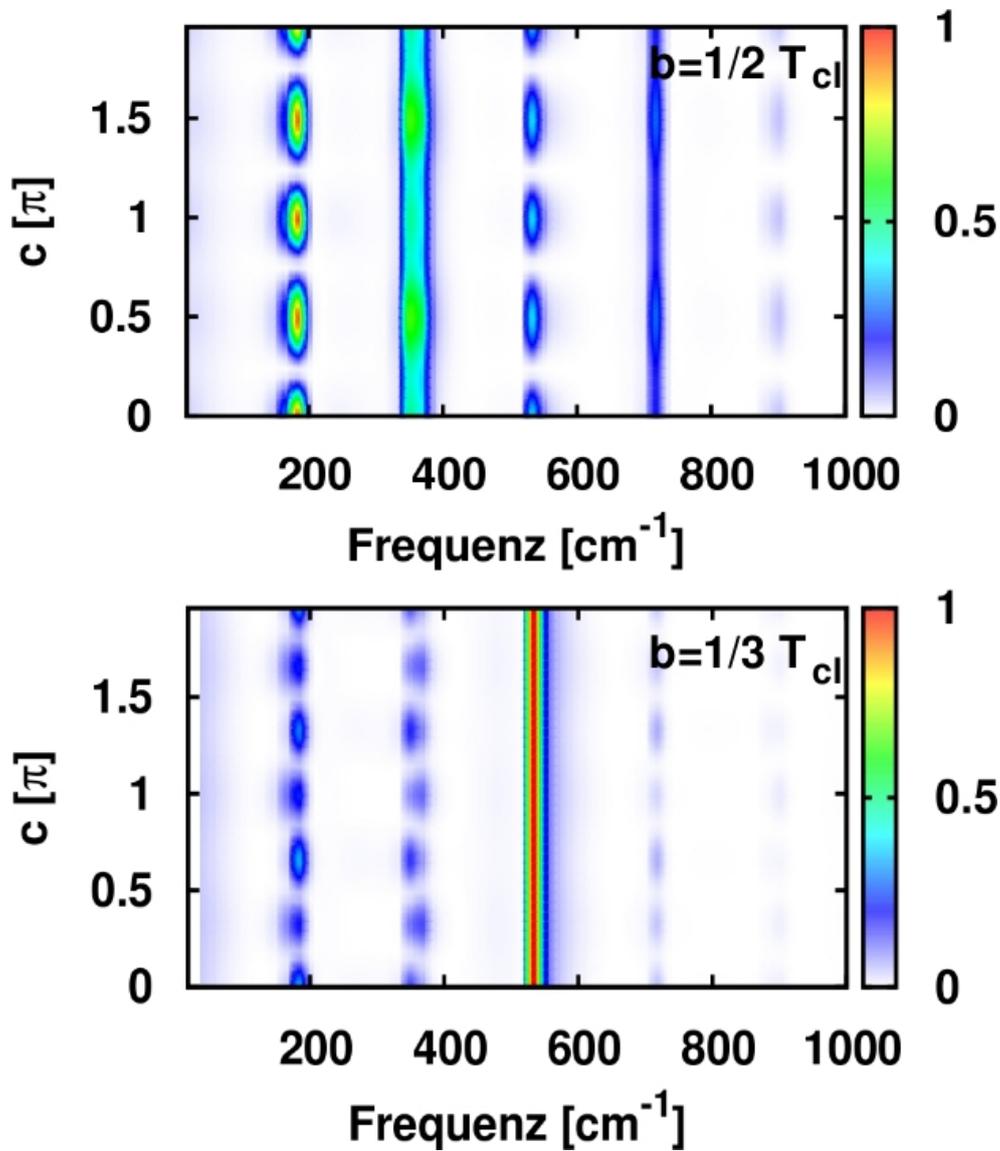


Abbildung 3.18: Die Signale der Frequenzdomänenspektren weisen eine oszillative Abhängigkeit von dem Phasenparameter c auf. Interferenzeffekte zwischen den phasenverschobenen Schwingungseigenzuständen können unter geeigneten Werten von c zu Auslöschungen in den Signalen der ersten bis $(\alpha - 1)$.ten Harmonischen führen.

3. Durch c wird die Gleichmäßigkeit der α -zähligen Symmetrie der Phasenraumstruktur bestimmt.
4. Symmetrische Phasenraumstrukturen werden durch c -Werte erhalten, die im Laufe der ersten Hälfte der Präparationszeit eine ausgeglichene Populationsverteilung über die Äquivalenzklassen $\bar{\mathbf{r}}_\alpha$ erreichen.
5. c reguliert die Amplitude der Peaks in den Frequenzdomänenspektren.
6. Interferenzeffekte zwischen phasenverschobenen Schwingungszuständen führen im Falle symmetrischer Phasenraumstrukturen zu Auslöschungen der Signale im Frequenzdomänenspektrum.
7. Die Anzahl der Amplitudenminima im Spektrum unter Variation von $c \in [0; 2\pi]$ entspricht 2α .

3.4 Analytische Betrachtung

Durch die bisherige phänomenologische Betrachtung der Pulszug induzierten Effekte konnten bereits einige allgemein gültige Regeln für die Abhängigkeit der Dynamik von den Pulsparametern extrahiert werden. Um diese zu bestätigen und ein übergreifendes Verständnis für den Mechanismus der Pulszuganregung zu erreichen wird der induzierte Prozess im Folgenden analytisch betrachtet. Durch die Verbindung von systemspezifischen Parametern, Pulsparametern, induzierter Dynamik und gemessenen Spektren soll somit ein Ausdruck ermittelt werden, durch den der Ausgang eines Pulszug induzierten Kontrollexperimentes vorhergesehen und angemessen interpretiert werden kann. Die hergeleiteten Ergebnisse werden in [Kapitel 5](#) genutzt, um den Mechanismus der Pulszuganregung auf molekulare Systeme höherer Dimension zu erweitern.

3.4.1 Wellenpaketdynamik in der Revival Theorie

Quantendynamische Phänomene, die auf dem reversiblen Dephasieren von Wellenpaketen begründet sind, werden in der Revival-Theorie betrachtet. In diesem Rahmen wurde eine analytische Behandlung für die Dynamik von Wellenpaketen entwickelt, in die im Folgenden eingeführt werden soll [135, 143, 162, 163].

Ausgehend von einem Gauss-förmigen Wellenpaket über Schwingungszustände eines anharmonischen Systems, mit Maximum im \tilde{n} -ten Zustand, wie es durch Fourier limitierte Anregung in \mathbf{V}_e erzeugt wird (vgl. (2.1) und [Abbildung 3.4](#)), können die Frequenzen des Systems in eine Taylor-Reihe der Schwingungsquantenzahlen um \tilde{n} entwickelt werden:

$$\omega(n) = \omega_{\tilde{n}} + \left(\frac{\partial \omega}{\partial n} \right)_{\tilde{n}} (n - \tilde{n}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial n^2} \right)_{\tilde{n}} (n - \tilde{n})^2 + \dots \quad (3.5)$$

Die klassische Oszillationszeit T_{cl} ist durch den linearen Term in (3.5) gegeben:

$$T_{\text{cl}} = \frac{2\pi}{\left| \left(\frac{\partial \omega}{\partial n} \right)_{\tilde{n}} \right|} \quad (3.6)$$

Aufgrund der Anharmonizität des Systems gehen aus den Termen höherer Ordnung weitere Zeitskalen hervor, von denen hier noch die sogenannte Revivalzeit T_{rev} relevant ist:

$$T_{\text{rev}} = \frac{2\pi}{\frac{1}{2} \left| \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial n^2} \right)_{\tilde{n}} \right|} \quad (3.7)$$

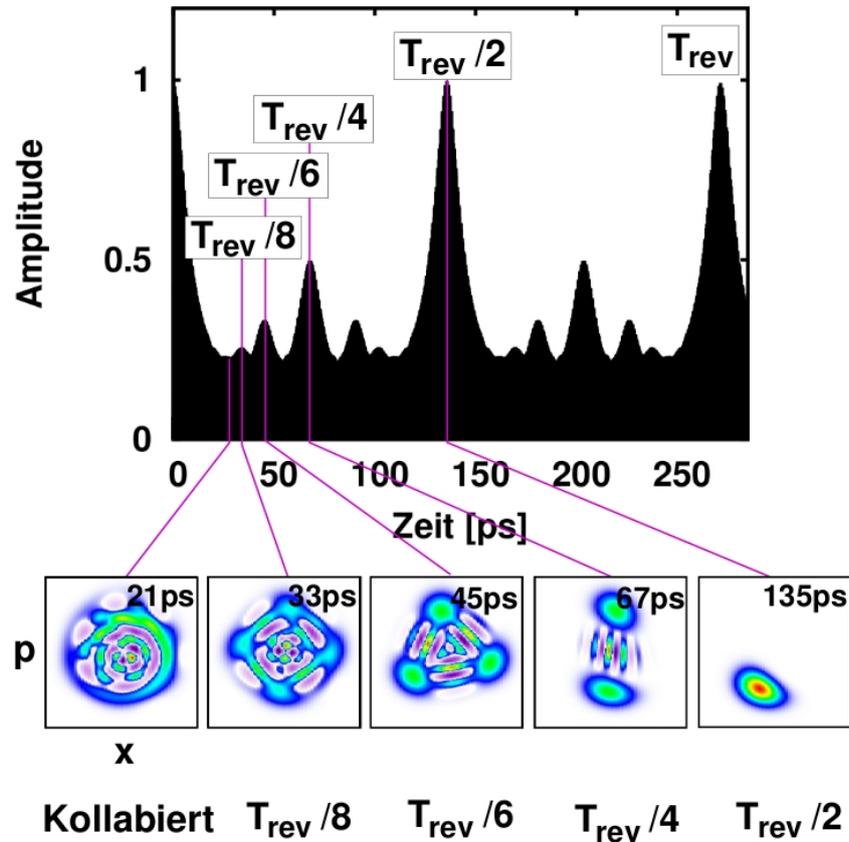


Abbildung 3.19: Das Zeitdomänensignal $S(t)$ nach Fourier limitierter Anregung spiegelt im Pikosekundenregime das reversible De- und Rephasieren der Schwingungszustände wider, das sich aus der Anharmonizität der Schwingung ergibt. Neben den globalen Maxima, zu Beginn der Detektion und nach der Revivalzeit T_{rev} , treten lokale Nebenmaxima auf, die durch partielles refokussieren der Phasen einzelner Zustände verursacht werden. Dieses Rephasieren der Schwingungszustände kann anhand der Phasenraumdarstellung des Wellenpaketes verfolgt werden. Zu Wiederkehrzeiten von $t_{\mathcal{R}} = \frac{1}{2\mathcal{A}}T_{\text{rev}}$ sieht man die Formation von \mathcal{A} Subwellenpaketen mit Phasendifferenzen von $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\mathcal{A}}$.

Sie beschreibt die, in [Unterabschnitt 2.1.5](#) angesprochene, Dispersion des Wellenpaketes. Zu beobachten sind die unterschiedlichen Zeiten in den experimentellen Zeitdomänensignalen, die aus der zeitlichen Entwicklung der Kohärenzen des

Wellenpaketes ergeben. Wie bereits erwähnt, können diese durch das Betragsquadrat der Korrelationsfunktion des Wellenpaketes (2.89) beschrieben werden, in die die Dynamik des induzierten Wellenpaketes in \mathbf{V}_e eingeht.

Durch den energetischen Unterschied zwischen den besetzten Schwingungszuständen entsteht im Femtosekundenbereich die bereits vorgestellte Oszillation des Signals mit der Periode T_{cl} (vgl. Abbildung 3.8(a)). Im Pikosekundenbereich äußert sich die Anharmonizität des Systems in einem reversiblen De- und Rephasieren der Schwingungszustände. Dieses Verhalten spiegelt sich in dem Zerfall und Wiederaufleben der Korrelationsfunktion wider, das in Abbildung 3.19 zu sehen ist. Systemzustände, die vollständig oder teilweise rephasiert sind, werden als volle oder partielle Revivalzustände bezeichnet. Sie resultieren in globalen und lokalen Maxima des Zeitdomänensignals. Durch Definition ihrer individuellen Wiederkehrzeiten

$$t_{\mathcal{R}} = \frac{\mathcal{B}}{2\mathcal{A}} T_{\text{rev}} \quad ; \mathcal{A}, \mathcal{B} \in \mathbb{N} \quad (3.8)$$

kann ihre Gestalt charakterisiert werden, indem die Taylor-Entwicklung der Frequenzen (3.5) in die zeitliche Entwicklung des Systemzustandes (2.14) eingesetzt und die Zeit t durch $t_{\mathcal{R}}$ ersetzt wird:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |c_n| \exp \left[-i \left(\frac{2\pi}{T_{\text{cl}}} (n - \tilde{n}) + \frac{2\pi}{T_{\text{rev}}} (n - \tilde{n})^2 \right) \frac{\mathcal{B}}{2\mathcal{A}} T_{\text{rev}} \right] |\psi_n\rangle \quad (3.9)$$

Betrachtet man den Exponenten in (3.9), so sieht man, dass bei einem partiellen Revival zur Zeit $t_{\mathcal{R}}$ die Schwingungszustände $|\psi_n\rangle$, bezüglich der Differenz ihrer Quantenzahl n zu \tilde{n} , in Restklassen $\bar{\mathbf{r}}_{\mathcal{A}}$ von \mathcal{A} mit gleichen Phasenfaktoren unterteilt sind. Die Phasendifferenz zwischen den einzelnen Klassen beträgt $\Delta\phi = 2\pi \frac{\mathcal{B}}{\mathcal{A}}$.

Das reversible De- und Rephasieren kann in der Phasenraumdarstellung sehr klar veranschaulicht werden. In Abbildung 3.19 sind der Korrelationsfunktion die Wignerfunktionen partieller Revivalzustände beigefügt. Die auftretenden Phasenraumstrukturen zeigen Analogien zu den Phasenraumstrukturen in Abbildung 3.11, die durch Pulszug Anregung erhalten wurden. Die Momentaufnahme des Wellenpaketes in \mathbf{V}_e nach 21 ps zeigt einen sogenannten kollabierter Zustand, dessen Phasen über den gesamten Phasenraum gestreut sind. Zu fraktionellen Revivalzeiten $t_{\mathcal{R}}$ bündeln sich die Phasen der Schwingungszustände der Restklassen $\bar{\mathbf{r}}_{\mathcal{A}}$. Es ist die Entstehung von \mathcal{A} Subwellenpaketen zu beobachten, die jeweils eine Phasendifferenz von $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\mathcal{A}}$ zu ihrem nächsten Nachbarn aufweisen. In Kombination mit dem Interferenzmuster zwischen den Subwellenpaketen

entstehen Strukturen mit \mathcal{A} -zähliger Symmetrieachse, vergleichbar mit denen in [Abbildung 3.11](#), die unter Pulszuanregung mit $b = \frac{\beta}{\alpha} T_{cl}$ erzeugt wurden.

Durch Fourier-Transformation des Signals in [Abbildung 3.19](#) erhält man das Frequenzdomänenspektrum in [Abbildung 3.20](#), in dem die Frequenzen der Kohärenzen des Wellenpaketes zu sehen sind. Im Gegensatz zu dem Spektrum

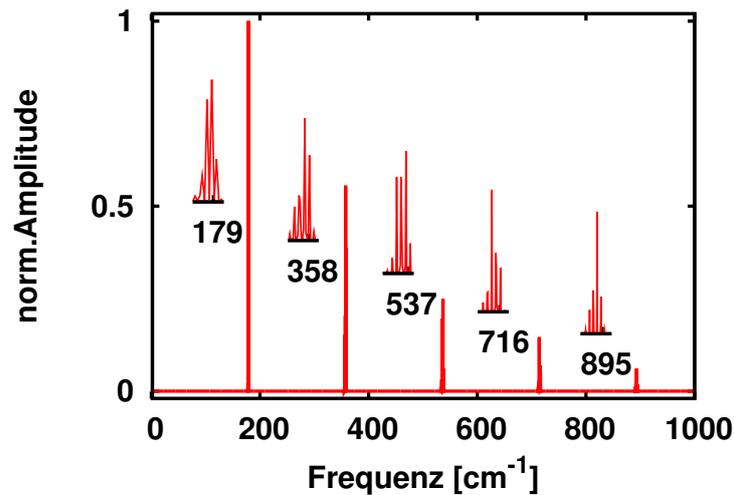


Abbildung 3.20: In dem Frequenzdomänensignal $S(\omega)$, das durch Fourier-Transformation aus dem Zeitdomänensignal in [Abbildung 3.19](#) erhalten wird, sind aufgrund der langen Detektionszeit von 300 ps die Anharmonizitäten des Systems aufgelöst. Die vergrößerten Ausschnitte zeigen die resultierenden Aufspaltungen der Signale der Ein- und Multiquantenkohärenzen.

in [Abbildung 3.7](#) mit einer Detektionszeit von 1.2 ps, ist hier die Detektionszeit von 300 ps lang genug, um die Anharmonizitäten des Systems aufzulösen. In den vergrößerten Bereichen sieht man die Aufspaltungen der Signale der Einquantenkohärenzen bei 179 cm^{-1} , sowie der Multiquantenkohärenzen bei höheren Energien. Durch die hohe Auflösung des Signals in der Frequenzdomäne geht jedoch die zeitabhängige Information über die spektralen Beiträge der Phasenraumstrukturen verloren. Zu Lasten der Frequenzauflösung, kann diese aus der

Korrelationsfunktion mit Hilfe einer gleitenden Kurzzeit Fourier-Transformation wiedergewonnen werden [164, 165]:

$$S(\omega, \tau) = \int_0^{\infty} S(t)g(t - \tau)e^{-i\omega t} dt \quad (3.10)$$

In der resultierenden Zeit-Frequenz aufgelösten Darstellung des Spektrums in

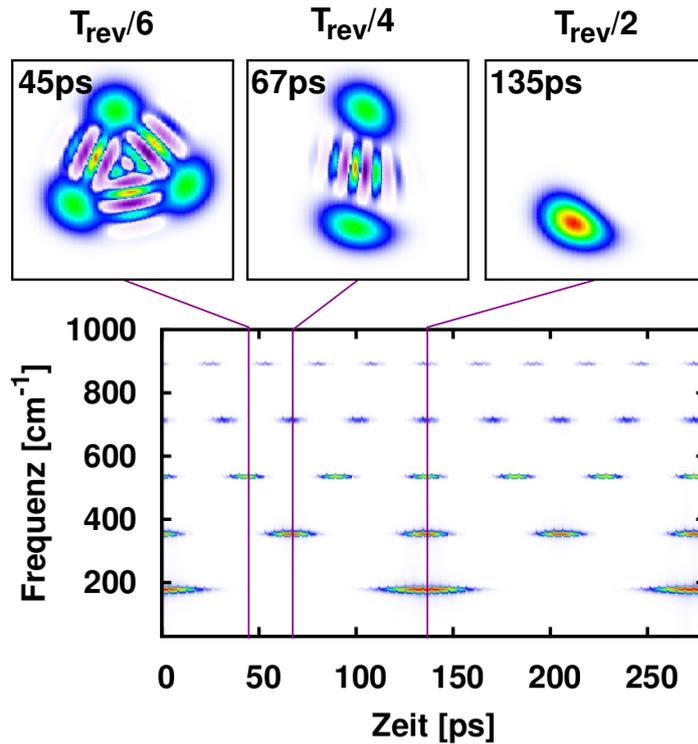


Abbildung 3.21: In der Zeit-Frequenz aufgelösten Darstellung des Signals sind deutlich die temporären Interferenzeffekte zu sehen. Zu Zeiten $t = 0$, $t = 135 \text{ ps} = \frac{T_{\text{rev}}}{2}$ und $t = 270 \text{ ps} = T_{\text{rev}}$, in denen die Schwingungszustände in Phase sind erscheinen alle Signale im Spektrum. Zu Zeiten $t = 67 \text{ ps} = \frac{T_{\text{rev}}}{4}$ und $t = 45 \text{ ps} = \frac{T_{\text{rev}}}{6}$ führen Phasendifferenzen zwischen Äquivalenzklassen von Schwingungszuständen zu symmetrischen Phasenraumstrukturen, vergleichbar mit denen, die durch Pulszug Anregung erhalten wurden. In diesen Zeiten werden durch destruktive Interferenz phasenverschobener Kohärenzen einzelne Signale im Spektrum ausgelöscht.

Abbildung 3.21 sieht man, dass zu fraktionalen Revivalzeiten $t_{\mathcal{R}}$ einzelne Signa-

le im Spektrum verschwinden. Zu Zeiten $t = T_{\text{rev}}$ und $t = \frac{1}{2}T_{\text{rev}}$, in denen das Wellenpaket vollständig refokussiert ist, erscheinen sämtliche Signale. Zu Revivalzeiten $t_{\mathcal{R}}, \mathcal{A} = 1, 2, 3$ beobachtet man dieselben Charakteristika, sowohl in den Phasenraumstrukturen, als auch in den Signalamplituden, wie zuvor unter Pulszuanregung mit $b = \frac{1}{\alpha}T_{\text{cl}}, \alpha = 1, 2, 3$ (vgl. [Abbildung 3.17](#)). Phasendifferenzen $\Delta\phi_{i,j}$ zwischen Schwingungszuständen unterschiedlicher Äquivalenzklassen $\bar{\mathbf{r}}_{\mathcal{A}}$ führen hier zu temporären Interferenzeffekten, die zu einer Auslöschung der jeweiligen Signale führen.

Die beobachteten Effekte im Phasenraum und den resultierenden Spektren, lassen auf eine Verwandtschaft der Dynamik unter Fourier limitierter Anregung im Pikosekundenbereich und Pulszug induzierter Dynamik im Femtosekundenbereich schließen. Eine Bestätigung dieses Zusammenhanges, der neben einer einfachen Interpretation der Pulszug induzierten Effekte auch eine Verknüpfung der Spektren mit der Multilevelstruktur des molekularen Systems erlaubt, wird im folgenden Kapitel gegeben.

3.4.2 Störungstheoretische Behandlung

Unter Verwendung zeitabhängiger Störungstheorie werden im Folgenden die Analogien zwischen Pulszug induzierter Dynamik und der in [Unterabschnitt 3.4.1](#) vorgestellten Dynamik unter Fourier limitierter Anregung im Pikosekundenbereich herausgearbeitet. In diesem Zuge wird eine analytische Formel entwickelt, die die Effekte der Pulszugparameter b und c in Anlehnung an Fourier limitierte Anregung verdeutlicht.

Um eine einfache Formel zu erhalten wird der Pulszug durch drei δ -Funktions Pulse gleicher Intensität beschrieben, die die in [Unterabschnitt 2.2.2](#) beschriebenen Phasenbeziehungen erfüllen.

$$\epsilon(t) = \sum_{\xi=1}^3 \delta(t - t_{\xi}) e^{-i\omega_{\text{L}} t} e^{i\phi_{\xi}} \quad (3.11)$$

Die Zentralfrequenz $\omega_{\text{L}} = \omega_{\text{res}} - \omega_0$ des Lasers wird resonant zu dem Schwingungszustand mit maximalem Franck-Condon Faktor gewählt, wobei ω_0 und ω_{res} die Eigenfrequenzen des Schwingungsgrundzustandes in \mathbf{V}_g und des resonanten Schwingungszustandes in \mathbf{V}_e bezeichnen. Durch Einführen der energetischen Abstände $\tilde{\omega}_n = \omega_n - \omega_{\text{res}}$ erhält man aus den allgemeinen störungstheoretischen Entwicklungen der Wellenfunktionen ([2.78](#)) und ([2.79](#)) die Beschreibung des durch

Pulszuanregung erzeugten Wellenpaketes auf \mathbf{V}_e in Störungstheorie erster und dritter Ordnung:

$$\psi^{(1)}(t) = \frac{1}{i} \left(\sum_{t_\xi \in \{t_1, t_2, t_3\}} e^{i(\sum_n \tilde{\omega}_{(e,n)})(t_\xi - t_2) - i\phi_\xi} \right) \psi_2^{(1)}(t) \quad (3.12)$$

und

$$\psi^{(3)} = \left(\frac{1}{i} \right)^3 \left(\sum_{(t_\xi, t_\nu, t_\mu) \in \mathcal{T}^3} e^{i(\sum_n \tilde{\omega}_{(e,n)})(t_\xi - t_2)} e^{-i(\sum_n \tilde{\omega}_{(e,n)} + 2\omega_L)(t_\nu - t_2)} \times \right. \\ \left. e^{i(\sum_n \tilde{\omega}_{(e,n)})(t_\mu - t_2)} e^{-i(\phi_\xi + \phi_\nu + \phi_\mu)} \right) \psi_2^{(3)}(t) \quad (3.13)$$

Die um ω_{res} verschobenen Schwingungsenergien der Schwingungslevel in \mathbf{V}_e werden durch $\tilde{\omega}_{(e,n)}$ beschrieben. Mit \mathcal{T} wird die Menge der Zeiten bezeichnet, die die Zentren der Subpulse in (3.11) definieren. In (3.12) beschreibt das Wellenpaket

$$\psi_2^{(1)}(t) = e^{-i(\sum_n \omega_{(e,n)})(t - t_2)} e^{-i(\omega_L t_2 + \phi_2)} \boldsymbol{\mu} e^{-i\omega_0 t_2} \Psi_g(0) \quad (3.14)$$

den einseitigen Feynman-Pfad, der durch den zentralen Subpuls induziert wird. Analog dazu wird in (3.13) der einseitige Feynman-Pfad dritter Ordnung, der durch den zentralen Subpuls induziert wird, durch das Wellenpaket

$$\psi_2^{(3)}(t) = e^{-i(\sum_n \omega_{(e,n)})(t - t_2)} e^{-i(\omega_L t_2 + \phi_2)} \boldsymbol{\mu} e^{-i(\omega_0)(t_2 - t_2)} e^{-i(\omega_L t_2 + \phi_2)} \boldsymbol{\mu} \times \\ e^{-i(\sum_n \omega_{(e,n)})(t_2 - t_2)} e^{-i(\omega_L t_2 + \phi_2)} \boldsymbol{\mu} e^{-i\omega_0 t_2} \Psi_g(0) \quad (3.15)$$

beschrieben.

Die einzelnen Terme in den Summen von (3.12) und (3.13) beschreiben somit die Phasenunterschiede der jeweiligen Feynman-Pfade zu demjenigen Pfad, der lediglich Anteile des zentralen Subpulses enthält. Mit diesen Gleichungen kann nun der Effekt der beiden Pulszugparameter b und c analysiert werden.

Effekt des Subpulsabstandes Der Effekt des Subpulsabstandes b erschließt sich bereits aus der Wellenfunktion erster Ordnung (3.12). Hierzu werden zunächst die Frequenzen $\tilde{\omega}_{(e,n)}$ von \mathbf{V}_e durch die Taylor-Reihe (3.5) bis zu zweiter Ordnung beschrieben. Durch Einsetzen der systemspezifischen Zeiten T_{cl} (3.6)

und T_{rev} (3.7), sowie Substitution der zeitliche Differenz $(t_n - t_2)$ zwischen den Subpulsen durch den Subpulsabstand $b = (\frac{\beta}{\alpha} T_{\text{cl}})$ erhält man:

$$\psi^{(1)}(t) = -i \left(\sum_{\xi} \exp \left[i \left(\sum_n \left(\frac{2\pi}{T_{\text{cl}}} (n - \tilde{n}) + \frac{2\pi}{2T_{\text{rev}}} (n - \tilde{n})^2 \right) \frac{\beta}{\alpha} T_{\text{cl}} \right) \right] e^{-i\phi_{\xi}} \right) \psi_2^{(1)}(t) \quad (3.16)$$

In einem Vergleich mit (3.9) erkennt man, dass sich für das Wellenpaket nach Pulszug Anregung dieselben Phasenbeziehungen ergeben, wie sie sich für das Wellenpaket nach Fourier limitierter Anregung finden. Auch hier werden die Phasen der einzelnen Komponenten zu Einen durch die Differenz der Schwingungsquantenzahlen bestimmt. Zum Anderen bestimmt hier der Subpulsabstand b , der in Relation zu der systemspezifischen Zeit T_{cl} der Mode gesetzt wird, die genauen Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Schwingungszuständen. Durch ihn wird die Separation der Schwingungszustände in die Äquivalenzklassen (3.4) erreicht, die unter Fourier limitierter Anregung durch Wahl eines speziellen Zeitpunktes erfolgte. Interessant ist dabei der Unterschied der auftretenden Zeitskalen, in denen die Formierung entsprechender Revivalmuster mit symmetrischer Phasenraumstruktur durch die Separation in Äquivalenzklassen erreicht wird. Während im Fourier limitierten Fall solche Systemzustände erst nach Pikosekunden, in dem durch T_{rev} bestimmten Bereich, erreicht werden, so können diese durch Pulszug Anregung unter geeigneter Wahl von b bereits nach Femtosekunden, in dem durch T_{cl} definierten Regime, generiert werden.

Effekt des Phasenparameters Der Effekt des Phasenparameters c auf die Struktur des Wellenpaketes im Phasenraum und die induzierte Dynamik zeigt wesentlich komplexere Zusammenhänge, für die keine einfache Formel entwickelt werden konnte. Bereits in die störungstheoretische Entwicklung erster Ordnung des Wellenpaketes (3.12), die Feynman-Pfade zwischen zwei Subpulsen enthält, geht die konkrete Phasenbeziehung zwischen den Subpulsen ein. In Übereinstimmung damit, konnte in Experimenten an diatomaren Molekülen unter Verwendung phasenstabiler Doppelpulssequenzen Kontrolle über den Phasenparameter erreicht werden [70, 93, 94, 166, 167]. Im Rahmen der Wellenpaketinterferometrie werden solche Effekte bereits experimentell genutzt, um spektroskopische Information über molekulare Systeme zu erhalten [70, 157, 159, 168]. In den hier betrachteten Phaseneffekt geht die definierte Phasenverteilung der sinusmodulierten Pulszüge mit ein. Durch Variation von c werden gezielt einzelne

Subwellenpakete generiert oder vernichtet, wodurch die durch b induzierte Symmetrie der Phasenraumstrukturen erhalten oder gestört werden kann. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit einer gezielten Steuerung von temporären Interferenzeffekten, die ebenfalls in den Spektren zu sehen ist. Im Falle sinusmodulierter Pulszüge treten diese Effekte in den störungstheoretischen Termen erster Ordnung nicht auf. Die für eine vollständige Beschreibung erforderliche Ordnung der Störung wird durch die Anzahl der Subpulse bestimmt. Im Falle dreier Subpulse ist erst in Termen dritter Ordnung (3.13) ein Intensitätsaustausch zwischen den einzelnen Subwellenpaketen durch Variation von c zu beobachten. Dabei stellt sich heraus, dass diese Effekte sich erst aus der Summe über sämtliche Feynman-Pfade in (3.13) ergeben.

Wichtig ist hier, dass die beschriebenen Effekte unter der in spektroskopischen Berechnungen häufig verwendeten RWA-Näherung (RWA='rotating wave approximation') nicht reproduziert werden können. Im Rahmen dieser Näherung werden einzelne Komponenten vernachlässigt, die in Spektren nur geringe Anteile ausmachen. Nach Transformation in das mit ω_L rotierende Koordinatensystem, ergeben sich zum einen Feynman-Pfade die eine Rotation in der komplexen Ebene mit Frequenzen im Bereich der Schwingungsfrequenzen beschreiben, und zum anderen Feynman-Pfade, die im Bereich der doppelten Laserfrequenz in der komplexen Ebene rotieren. In der RWA-Näherung werden diese schnell oszillierenden Terme vernachlässigt, da sie im Vergleich zu den langsamen rotierenden Termen in den Spektren meist sehr klein ausfallen. In dem betrachteten c -Mechanismus sind jedoch genau diese Terme verantwortlich, für die Population und Depopulation der einzelnen Äquivalenzklassen der Schwingungszustände. Die zu Ende der Präparationszeit erreichte Gauss-Verteilung über die Schwingungszustände wird durch die charakteristische Phasenverteilung sinusoidaler Pulszüge erreicht. Dass sich die beobachteten c Effekte im Rahmen dieser Näherung nicht rekonstruieren lassen, lässt sich bereits aus den in (3.13) auftretenden Exponenten mit der doppelten Laserfrequenz $2\omega_L$ erahnen. In Simulationen unter RWA-Bedingungen konnte dies bestätigt werden.

3.5 Zusammenfassung

In einem Modellsystem diatomarer Moleküle wurde der Kontrollmechanismus unter Pulszügen mit sinusoidaler Phasenmaske untersucht. In Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen wurde durch Variation der Pulsparameter b

und c eine Veränderung der Amplituden einzelner Komponenten in den Spektren erreicht. In einer eingehenden Analyse dynamischer Charakteristika konnten diese Resultate auf reine mikroskopische Interferenzeffekte zurückgeführt werden. Als wesentlicher Faktor für die beobachteten Effekte, stellte sich dabei die Zusammensetzung des Kernwellenpaketes als Überlagerung mehrerer Schwingungszustände heraus. Durch Variation der Pulsparameter konnten Amplituden und Phasen der einzelnen Koeffizienten des Wellenpaketes selektiv angesprochen werden. In ihrer Wirkung unterscheiden sich die beiden Pulsparameter deutlich. Sie lassen sich jeweils mit charakteristischen Eigenschaften des Systems in Verbindung bringen.

Der Subpulsabstand b steht in engem Zusammenhang mit der klassischen Oszillationsperiode T_{cl} der Kernschwingung. Diese bestimmt vorwiegend die Phasenentwicklung der Schwingungszustände in Perioden freier Präzession während der Präparationszeit, deren Dauer durch b definiert wird. Da Richtung und Betrag des Populationstransfers von dem Phasenfaktor der jeweiligen Schwingungszustände abhängen, können diese durch Wahl des Subpulsabstandes selektiv angesprochen werden. Die resultierenden Wellenpakete haben wie im Fourier limitierten Fall eine Gauss-förmige Koeffizientenverteilung, unterscheiden sich jedoch in den Phasen der Koeffizienten. Falls b einem Bruchteil der Oszillationsperiode entspricht, sind in dem Phasenraum der Kernwellenpakete symmetrische Strukturen zu erkennen. Diese bestehen aus phasenverschobenen Subwellenpaketen und Interferenzmustern, die durch die kohärente Natur der molekularen Zustände entstehen. Die Interferenzen dieser Materiezustände übertragen sich ebenfalls auf die experimentellen Spektren. Phasendifferenzen einzelner Kohärenzen führen hier zu destruktiver Interferenz der induzierten Polarisation, wodurch abhängig von der Symmetrie der Phasenraumstrukturen selektiv einzelne spektrale Komponenten temporär gedämpft werden. Unter Fourier limitierter Anregung sind solche symmetrischen Phasenraumstrukturen auch als partielle Revivalzustände bekannt. Zustände, die durch Pulszüge generiert wurden, zeigen im Falle äquivalenter Phasenraumsymmetrie dieselben zeitabhängigen spektralen Interferenzeffekte wie partielle Revivalzustände nach Fourier limitierter Anregung. Während unter Fourier limitierter Anregung die Symmetrie der Phasenraumstruktur und der resultierenden spektralen Interferenzmuster durch die Revivalzeit T_{rev} im Pikosekundenregime bestimmt wird, können diese Zustände unter Pulszuanregung bereits im Femtosekundenbereich durch die Wahl von b in Relation zu T_{cl} erreicht werden. Der spektroskopische Nutzen der auftretenden

temporären spektralen Interferenzeffekte zeigt sich bereits in dem Vergleich mit Revivalzuständen, deren Auftreten und Struktur von der genauen energetischen Zusammensetzung des molekularen Systems bestimmt sind.

Der Phasenparameter c stellt einen zusätzlichen Kontrollparameter dar, der sich ebenfalls auf die Phasenraumstruktur auswirkt. Während durch b die Phasendifferenz zwischen Komponenten des Wellenpaketes definiert werden, kann durch die Wahl von c eine partielle Aufhebung der induzierten Differenz erreicht werden. Dies erklärt sich durch die Phasendifferenz zwischen den Subpulsen (vgl. [Unterabschnitt 2.2.2](#)), die nach der ersten Hälfte des Pulszuges von $\Delta\phi = c$ zu $\Delta\phi = \pi - c$ wechseln. Durch das Zusammenspiel von Pulsphase und Phase der Schwingungszustände, kann die Verteilung der Schwingungszustände auf die phasenverschobenen Subwellenpakete verändert werden. Im Phasenraum führt dies zu einer Störung der Symmetrie, wodurch die erzeugten Interferenzeffekte sowohl im Phasenraum, wie auch in den Spektren gemindert werden. Unter Variation von c wird somit eine oszillative Abhängigkeit der Fourier-Amplituden in den Spektren beobachtet, die auf Interferenzeffekte zwischen Subpulsen und angeregten Schwingungszuständen zurückzuführen ist. In der Oszillation der Amplituden ist somit die Information über die genaue Phasenverteilung der Schwingungszustände im angeregten Zustand enthalten. Die Beobachtung dieser c Abhängigkeit kann somit als Nachweis für die mikroskopische Natur der beschriebenen Interferenzeffekte genutzt werden.

4 Dynamik in dissipativer Umgebung

Die vorgestellte Analyse der Pulszugkontrolle in [Kapitel 3](#) erfolgte im Rahmen eines konservativen Systems, frei von äußeren Störungen. Hier konnte das Prinzip der kohärenten Kontrolle, das die kohärenten Eigenschaften von Photonen und Materie nutzt, uneingeschränkt angewendet werden. Die festen Phasenbeziehungen führten zu Interferenzeffekten destruktiver und konstruktiver Natur, die sich über die Pulsparameter kontrollieren ließen. Interferenzeffekte im Phasenraum der Materiezustände übertrugen sich auf die spektroskopischen Observablen, wodurch im Spektrum gezielt einzelne Komponenten unterdrückt werden konnten.

Spektroskopische Untersuchungen finden jedoch meist in kondensierter Materie statt. Hier können äußere Einflüsse nicht mehr vernachlässigt werden. Neben einem Energieaustausch mit der Umgebung, der durch intermolekulare Stöße induziert wird, können auch Unterschiede in der näheren Umgebung zu einer irreversiblen Dephasierung des betrachteten Systems führen. Inkohärente Prozesse dieser Art stören die Kohärenz des molekularen Systems, die eine Voraussetzung für erfolgreiche Kontrolle ist. Die Auswirkungen dissipativer Umgebung auf Kontrollprozesse sind daher ein wichtiger und wohlstudierter Aspekt auf dem Gebiet der kohärenten Kontrolle [89, 169–176].

Im Folgenden wird die Analyse des Pulszug induzierten Kontrollmechanismus um die Betrachtung dissipativer Umgebungseffekte erweitert. Im Rahmen der reduzierten Dichtematrixtheorie (vgl. [Unterabschnitt 2.1.5](#) und [Unterabschnitt 2.1.9](#)) wird der Einfluss elastischer und inelastischer Prozesse auf die Pulszugkontrolle untersucht. Nach einer Einführung des Modellsystems in [Abschnitt 4.1](#), werden zunächst in [Abschnitt 4.2](#) die Auswirkungen der verschiedenen dissipativen Parameter am Beispiel Fourier limitierter Anregung vorgestellt. Anschließend werden in [Abschnitt 4.3](#), die in [Kapitel 3](#) abgeleiteten Regeln für die Pulszugkontrolle auf ihre Beständigkeit unter dem Einfluss dissipativer Umgebung überprüft und die Grenzen einer möglichen Kontrolle festgesteckt.

4.1 Modellsystem

Als Grundlage des Model für die Betrachtung dissipativer Effekte dient das Modellsystem für elektronische Anregung aus [Abschnitt 3.1](#). Nach Berechnung der Schwingungsenergien und Zustände gemäß [Unterabschnitt 2.1.7](#) wird das System in die Energieeigenbasis transformiert. Für eine vollständige Beschreibung genügt es, die Basis auf die unteren 16 Schwingungszustände der beiden elektronischen Zustände \mathbf{V}_g und \mathbf{V}_e zu reduzieren. In der Eigenbasis werden die dissipativen Lindblad-Operatoren konstruiert, wie es in [Unterabschnitt 2.1.9](#) beschrieben wurde. Bei der Konstruktion der Operatoren wird zwischen elektronischen Dephasierungsprozessen, Schwingungsdephasierungsprozessen und Schwingungsrelaxationsprozessen unterschieden, die jeweils durch die charakteristischen Zeiten T_{2e} , T_{2v} und T_1 ihrer fundamentalen Übergänge beschrieben werden. Um die Auswirkungen der verschiedenen Zeiten zu untersuchen, werden diese im Bereich von $T_i = [0.1; 3]$ ps variiert, in dem dissipative Prozesse in realistischer Umgebung anzusiedeln sind [117, 124–126]. Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix wird durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.15) beschrieben. Die verwendeten Laserfelder sind äquivalent zu den Feldern, die in [Kapitel 3](#) eingeführt wurden.

4.2 Fourier limitierte Anregung

Aufgrund der kurzen Pulsdauer unterscheidet sich die Dynamik in der Präparationszeit unter Fourier limitierter Anregung durch den Einfluss der Dissipation nicht wesentlich von der Dynamik des konservativen Systems. Auf die Besetzung der Schwingungszustände von \mathbf{V}_g in der Detektionszeit wirkt sich lediglich die Schwingungsrelaxation aus. Die entsprechende Entwicklung ist für den Fall der fundamentalen Relaxationszeit von $T_{1v} = 500$ fs in [Abbildung 4.1](#) gezeigt. Einhergehend mit einer Verminderung der Breite verschiebt sich die Gauss-Verteilung über die Schwingungszustände zu kleineren Schwingungsquantenzahlen und endet schließlich im Schwingungsgrundzustand von \mathbf{V}_e . Die einzelnen Schwingungslevel erfahren dabei einerseits einen Zuwachs an Population von energetisch höher gelegenen Zuständen und verlieren andererseits Besetzung an energetisch tiefer liegende Zustände. Nach ca. 3 ps ist nur noch der Grundzustand besetzt.

Die Kohärenzen des induzierten Wellenpaketes in \mathbf{V}_e werden von zwei Pro-

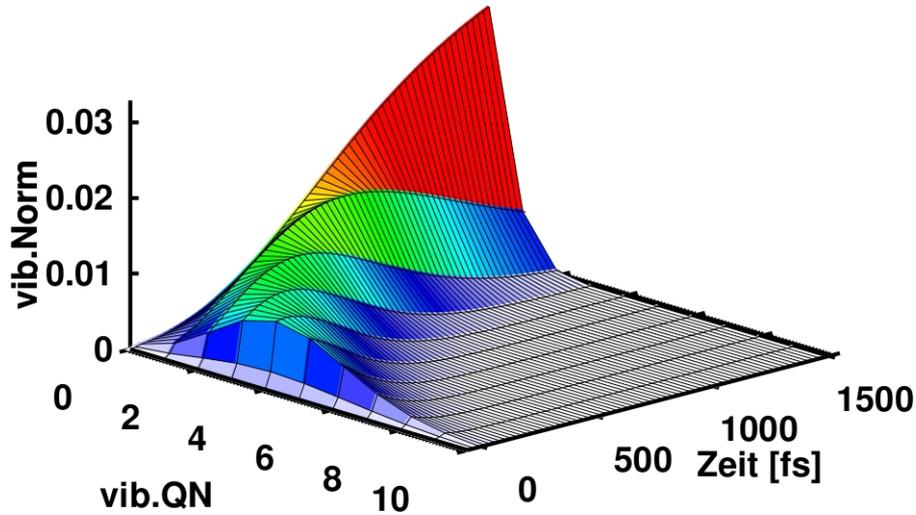


Abbildung 4.1: Unter Schwingungsrelaxation mit einer fundamentalen Zeitkonstante von $T_{1v} = 500$ fs verschiebt sich die Koeffizientenverteilung des Wellenpaketes in \mathbf{V}_e allmählich in Richtung des Schwingungsgrundzustandes.

zessen beeinflusst. Zum Einen verursachen elastische Prozesse eine inkohärente Dephasierung der Schwingungslevel, die durch die Raten γ_v beschrieben werden und zum Anderen bewirken die dissipativen Anteile inelastischer Prozesse Dephasierung die durch die Raten Γ_v beschrieben werden. Elektronische Dephasierung wirkt sich dagegen nicht auf die Kohärenzen in \mathbf{V}_e aus. Die irreversiblen Kohärenzverluste zwischen Schwingungszuständen können am deutlichsten im Phasenraum dargestellt werden. In [Abbildung 4.2](#) ist die Dynamik des induzierten Wellenpaketes in \mathbf{V}_e unter dem Einfluss der reinen Schwingungsdephasierung mit einer fundamentalen Geschwindigkeitskonstanten von $T_{2v} = 500$ fs gezeigt. Der Verlust der Phasenbeziehung zwischen den Schwingungszuständen äußert sich in einem Breitfließen des Zustandes über den Phasenraum. Bereits zu Ende der dritten Schwingungsperiode, zum Zeitpunkt $t = 556$ fs erstreckt sich die Breite der Verteilung über die Hälfte des Phasenraums. Der blaue kreisförmige Schatten zeigt Anteile mit vollständigem Informationsverlust über die Phasen. Im Gegensatz zu der kohärenten Verteilung über den Phasenraum, die in [Kapitel 3](#) beobachtet wurde, haben die Wignerdarstellungen der inkohärent dephasierten Zustände keine negativen Anteile. Interferenzeffekte treten hier nicht

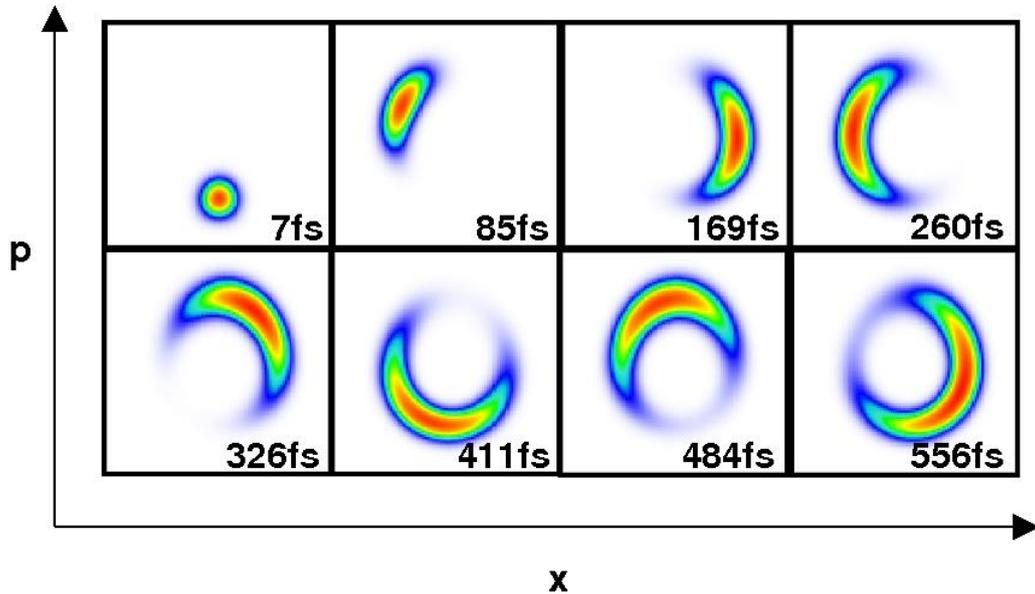


Abbildung 4.2: Unter Einfluss der Schwingungsdephasierung mit einer fundamentalen Zeitkonstanten von $T_{2v} = 500$ fs verteilen sich die Schwingungszustände des Wellenpaketes in \mathbf{V}_e zunehmend über den Phasenraum. Der Kohärenzverlust äußert sich in fehlenden Interferenzeffekten: im Gegensatz zu den kohärent dephasierten Wellenpaketen in [Abbildung 3.11](#) treten hier zwischen Komponenten gegenläufiger Phase keine negativen Anteile in der Wignerfunktion auf.

auf, da die Information über die Phasenbeziehungen zwischen Komponenten unterschiedlicher Phasen verloren ist.

Unter Einfluss der Schwingungsrelaxation findet zusätzlich zu der inkohärenten Dephasierung ein Energieverlust statt. Die entsprechende Phasenraumdarstellung der Entwicklung mit einer fundamentalen Zeitkonstanten von $T_1 = 500$ fs sind in [Abbildung 4.3](#) gezeigt. Der inkohärente Energietransfer in Richtung des Schwingungsgrundzustandes äußert sich in einer spiralförmigen Trajektorie des Schwerpunktes entgegen des Phasenraumursprungs.

Durch $\text{Tr}(\rho_e^2)$ kann die Reinheit des Zustandes auf \mathbf{V}_e dargestellt werden. Sie entspricht dem Informationsgehalt über die Phasenbeziehungen der Schwingungszustände. Die zeitliche Entwicklung $\text{Tr}(\rho_e^2)(t)$ ist in [Abbildung 4.4](#) für die

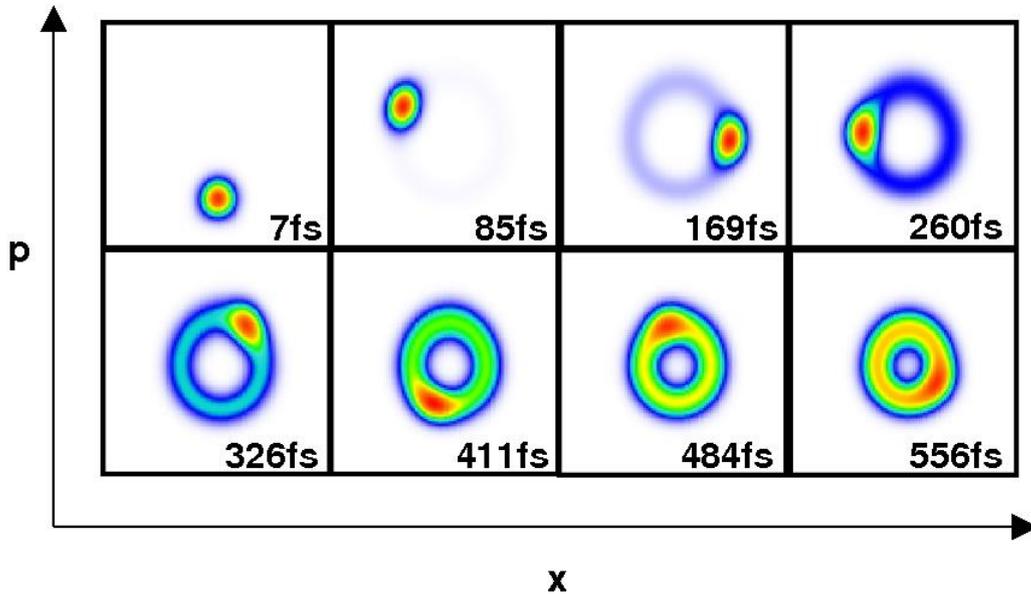


Abbildung 4.3: Unter dem Einfluss der Schwingungsrelaxation mit der fundamentalen Zeitkonstanten $T_{1v} = 500$ fs sind in der zeitlichen Entwicklung des Wellenpaketes in V_e zwei Effekte zu sehen. Neben der inkohärenten Dephasierung, die durch die dissipativen Anteile des Prozesses verursacht werden, äußert sich der Energieverlust, der durch die fluktuativen Anteile beschrieben wird, in einer spiralförmigen Bahn in Richtung des Phasenraumsprungs.

beiden vorgestellten Fälle der Schwingungsdephasierung und der Schwingungsrelaxation gezeigt.

Im Gegensatz zu 2-Level-Systemen, in denen der Zerfall der Reinheit durch eine monoexponentielle Kurve dargestellt werden kann, entstehen hier durch das Zusammenspiel der individuellen Zerfallskonstanten der besetzten Schwingungszustände Zerfallskurven, die annähernd durch biexponentielle Kurven beschrieben werden können. Für fundamentale Zeitkonstanten im Bereich $T_{2v} = [0.1; 3]$ ps bewegen sich die resultierenden Zeitkonstanten des biexponentiellen Zerfalls in den Bereichen $\tau_a \lesssim 200$ fs und $\tau_b \approx \frac{T_{2v}}{2}$. Die Wirkung des Dephasierungsprozesses in der Präparationszeit äußert sich hier in dem Wert der Reinheit zu Anfang der Detektionszeit, $t_0 = 0$, der mit abnehmenden T_{2v} -Zeiten sinkt.

Im Falle der Schwingungsrelaxation ist nach Erreichen eines Minimums ein zu-

sätzlicher Anstieg der Reinheit zu beobachten. Dieser entsteht durch die Relaxation in Richtung des Grundzustandes. Im Falle elektronischer Dephasierungsprozesse bleibt die Reinheit in \mathbf{V}_e erhalten, da diese sich nicht auf die Kohärenzen zwischen Schwingungsleveln auswirken.

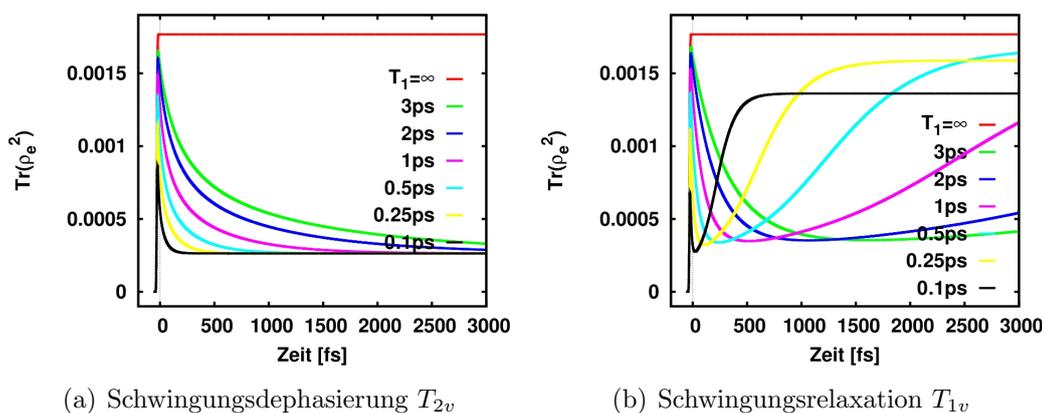


Abbildung 4.4: Der Kohärenzverlust in \mathbf{V}_e kann durch $\text{Tr}(\rho_e^2)(t)$ dargestellt werden. Dephasierungsprozesse zeigen einen biexponentiellen Zerfall, der sich aus den Zerfallskurven der verschiedenen Schwingungszustände des Kernwellenpaketes zusammensetzt. Im Falle der Schwingungsrelaxation steigt nach Erreichen eines Minimums die Reinheit wieder an. Ohne Betrachtung weiterer Prozesse endet das System hier in dem gekühlten Schwingungsgrundzustand von \mathbf{V}_e .

Ähnliche Zusammenhänge sind im Falle der elektronischen Kohärenz zu beobachten, die in die Polarisation des Systems einfließen und somit in den experimentellen Spektren erfasst werden. Sowohl unter dem Einfluss elektronischer Dephasierungsprozesse mit der fundamentalen Zeitkonstanten \mathbf{T}_{2e} , wie auch unter Schwingungsrelaxationsprozessen, zerfallen die einzelnen elektronischen Kohärenzen $c_{ei}^* c_{gj}$ monoexponentiell mit ihren charakteristischen Zerfallszeiten. Die entsprechenden Zerfallsraten sind nach (2.32) proportional zu dem energetischen Abstand der jeweiligen Zustände. Für die Polarisation des Gesamtsystems ergeben sich in beiden Fällen monoexponentielle Zerfallskurven, die in [Abbildung 4.5](#) dargestellt sind. Die Zerfallszeiten dieser Kurven bezeichnen die effektiven Zerfallszeiten der Polarisation τ_{eff} des Multilevelsystems. Neben den Dephasierungszeiten sind sie abhängig von der energetischen Zusammensetzung des Systems, wie auch von der Verteilung des präparierten Zustandes über die Schwingungs-

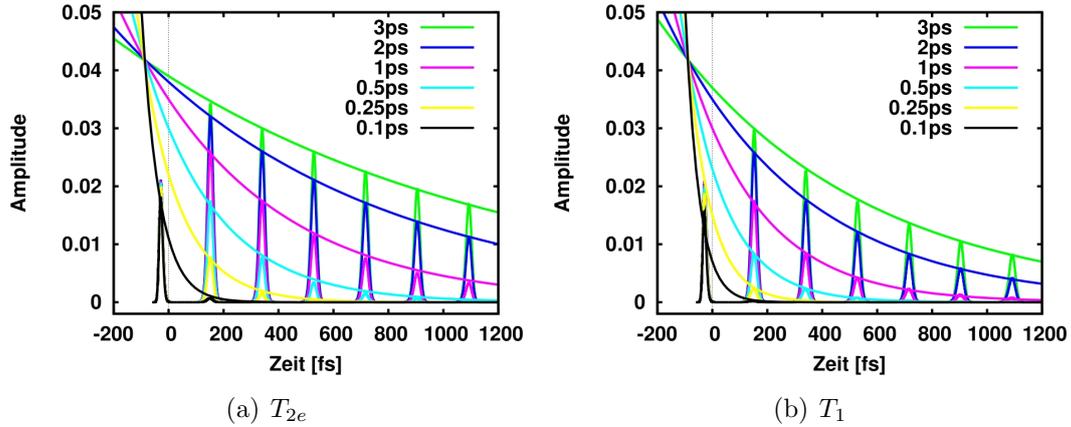


Abbildung 4.5: Die Intensität der Zeitdomänensignale $S(t)$ zerfällt sowohl unter dem Einfluss der elektronischen Dephasierung, wie auch unter Schwingungsrelaxation monoexponentiell. In die effektiven Zerfallszeiten des Signals τ_{eff} gehen neben den Dephasierungszeiten der fundamentalen Übergänge T_2 auch die energetische Zusammensetzung des Systems und die Verteilung über die Schwingungszustände ein.

zustände. Da elektronische Kohärenzen durch reine Dephasierungsprozesse zwischen Schwingungsleveln nicht beeinflusst werden, zeigen Veränderungen von T_{2v} keinerlei Auswirkungen auf die Entwicklung der Polarisation.

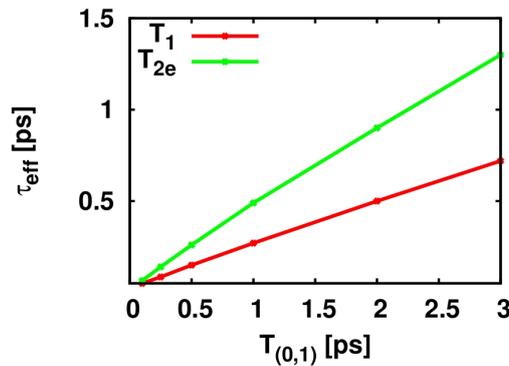


Abbildung 4.6: In [Abbildung 4.5](#) gilt für die Signalzerfallszeiten unter elektronischer Dephasierung und Schwingungsrelaxation: $\tau_{\text{eff}} \approx \frac{T_{2e}}{2}$ und $\tau_{\text{eff}} \approx \frac{T_{1v}}{4}$.

Für das Modellsystem und das verwendete Laserfeld sind resultierende effek-

tive Zerfallszeiten der Polarisation τ_{eff} unter unterschiedlichen fundamentalen Zeiten $T_{01} := T_1$ und $T_{01} := T_{2e}$ in [Abbildung 4.6](#) gezeigt. Für τ_{eff} sind lineare Abhängigkeiten von den fundamentalen dissipativen Zerfallszeiten T_{01} zu erkennen. Die resultierenden effektiven Zerfallszeiten ergeben sich im Falle der elektronischen Dephasierung zu $\tau_{\text{eff}} \approx \frac{T_{2e}}{2}$ und im Falle der Schwingungsrelaxation zu $\tau_{\text{eff}} \approx \frac{T_{1v}}{4}$.

Der durch Dephasieren der elektronischen Kohärenzen induzierte Zerfall des Signals wirkt sich ebenfalls auf die Spektren der Frequenzdomäne aus. In [Abbildung 4.7](#) sind die Frequenzdomänensignale zu [Abbildung 4.5](#) unter T_{1v} und T_{2e} gezeigt. Nach Fourier-Transformation wurden die Signale auf die größte, von Null abweichende Komponente normiert. Mit ansteigenden Dephasierungszeiten, induziert durch T_{1v} oder T_{2e} , äußert sich der exponentielle Zerfall in einer zunehmenden Verbreiterung der Signale der einzelnen Kohärenzen. Unter sehr schnellen Dephasierungszeiten im Bereich unter 100 fs sind Multiquantenkohärenzen kaum noch zu erkennen.

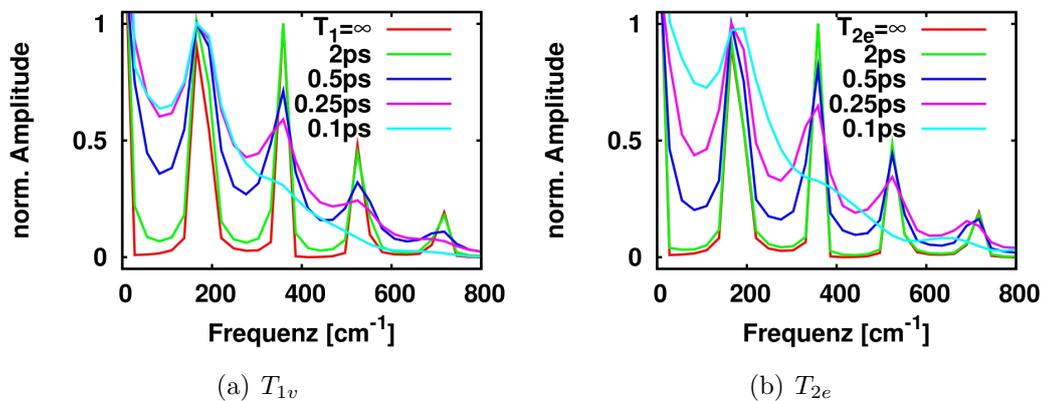


Abbildung 4.7: Die normierten Frequenzdomänen Spektren zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den Schwingungsrelaxationszeiten T_{1v} und den reinen elektronischen Dephasierungszeiten T_{2e} . Der exponentielle Zerfall des Signals in der Zeitdomäne spiegelt sich in einer Verbreiterung der Peaks der einzelnen Kohärenzen wider.

4.3 Pulszuanregung

Bei der Betrachtung Pulszug induzierter Dynamik unter dissipativer Umgebung stellt sich die Frage, inwiefern die in [Kapitel 3](#) abgeleiteten Effekte der beiden Pulsparameter b und c noch gültig sind und von dissipativen Effekten beeinflusst werden. Diesbezüglich soll die durch den Subpulsabstand b induzierte Selektivität der Population der Schwingungslevel in Restklassen \bar{r}_α (3.4) betrachtet werden, sowie der damit verbundene Phasenshift zwischen Subwellenpaketen, der sich in einer Dämpfung der entsprechenden Kohärenzen in den Frequenzdomänen Spektren auswirkt. Zum Anderen soll die c -abhängige Störung der Pha-

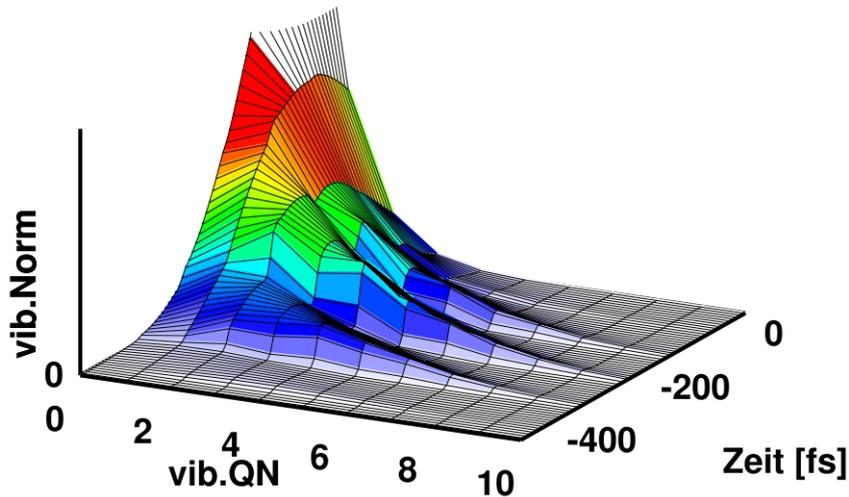


Abbildung 4.8: Auch unter Einfluss von Schwingungsrelaxationsprozessen mit der fundamentalen Zeitkonstanten $T_{1v} = 100$ fs ist in der zeitlichen Entwicklung der Population der Schwingungszustände während der Präparationzeit noch die b induzierte Selektivität gerader und ungerader Schwingungszustände zu erkennen.

senraumsymmetrie untersucht werden, durch die in konservativen Systemen die Dämpfung der Signale gezielt aufgehoben werden kann. Im Folgenden wird die Auswirkung dissipativer Prozesse auf diese Effekte unter Pulszuanregung mit Subpulsabstand $b = T_{cl}/2 = 93$ fs untersucht. Im konservativen System führte dieser zu einer Separation in gerade und ungerade Schwingungslevel in \mathbf{V}_e und somit zu Phasenraumstrukturen mit zweizähliger Symmetrieachse. Materieinter-

ferenzeffekte übertragen sich auf die Polarisation und führten im Spektrum zu einer Dämpfung der Signale der ungeraden Kohärenzen. Wie in [Abschnitt 4.2](#), werden die fundamentalen dissipativen Zeitkonstanten T_{1v} , T_{2v} und T_{2e} im Bereich von $[0.1; 3]$ ps variiert.

Betrachtet man die Entwicklung der Population der Schwingungszustände in der Detektionszeit, so ist sowohl unter dem Einfluss von vibrations und elektronischen reinen Dephasierungszeiten T_{2v} und T_{2e} , wie auch unter Schwingungsrelaxationszeiten T_{1v} im betrachteten Bereich nach wie vor eine selektive Population gerader und ungerader Schwingungszustände durch die einzelnen Subpulse zu sehen. Die stärkste Abweichung von der Entwicklung des konservativen Systems finden unter Schwingungsrelaxationsprozessen statt. Die zeitliche Entwicklung der Schwingungspopulationen in \mathbf{V}_e unter Schwingungsrelaxation mit einer fundamentalen Relaxationszeit von $T_{1v} = 100$ fs sind in [Abbildung 4.8](#) gezeigt. Trotz der Überlagerung von dem durch den Relaxationsprozess induzierten Populationstransfer ist auch hier noch eine selektive Anregung der geraden und ungeraden Schwingungszustände durch die Subpulse schwach zu erkennen.

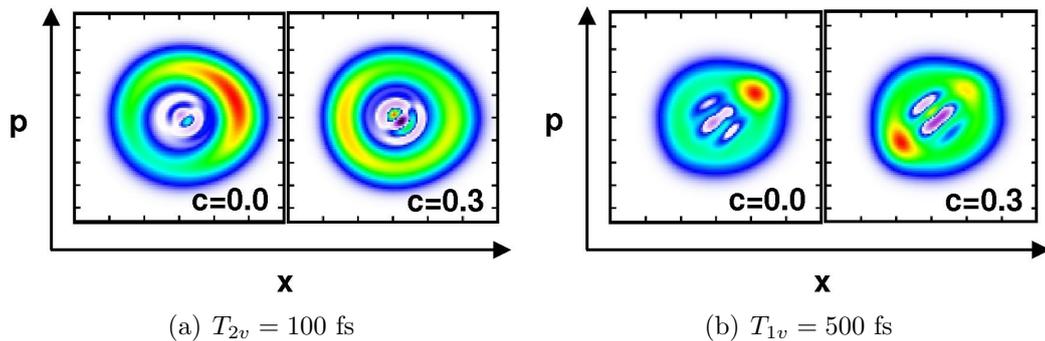


Abbildung 4.9: In den Phasenraumstrukturen von \mathbf{V}_e sind auch unter Einfluss von Schwingungsdephasierung mit $T_{2v} = 100$ fs und Schwingungsrelaxation mit $T_{1v} = 500$ fs noch Interferenzeffekte zwischen kohärenten Anteilen unterschiedlicher Phasen zu sehen (Farbskala wie in [Abbildung 3.11](#)). Schwach erkennt man unter Pulszügen mit $c = 0.3$, die durch den Subpulsabstand b induzierte zweizählige Symmetrieachse. Wie im konservativen System kann auch hier die Symmetrie durch den Phasenparameter c gestört werden.

Die Selektivität der Schwingungsäquivalenzklassen $\bar{\mathbf{r}}_2$ unter dissipativen Einflüssen überträgt sich ebenfalls auf die Phasenraumstrukturen. In [Abbildung 4.9](#)

sind Pulszug induzierte Phasenraumstrukturen unterschiedlicher Phasenparameter $c = 0$ und $c = 0.3$ unter Einfluss reiner Schwingungsdephasierung mit $T_{2v} = 100$ fs und Schwingungsrelaxation mit $T_{1v} = 500$ fs zu Anfang der Detektionszeit gezeigt. Trotz dephasierender Effekte, die eine inkohärente Verteilung über den Phasenraum bewirken, sind im Falle von $c = 0.3$ noch die um $\Delta\phi = \pi$ phasenverschobenen Subwellenpakete zu erkennen. Aufgrund der kurzen T_{2v} Zeiten sind die phasenverschobenen Komponenten in [Abbildung 4.9\(a\)](#) nicht mehr klar voneinander zu unterscheiden. Deutlich wird hier die Phasenraumstruktur von inkohärenten Anteilen dominiert. Die negativen Anteile, die sich im Zentrum des Phasenraumes in den violetten Anteilen der Wigner-Funktion äußern, zeigen jedoch schwache Interferenzeffekte zwischen kohärenten Anteilen. Durch Variation von c werden, wie auch im konservativen System, Intensitäten zwischen den kohärenten Subwellenpaketen ausgetauscht. Unter Verwendung von $c = 0$ führt dies zu der bereits beobachteten Störung der zweizähligen Symmetrieachse der Phasenraumstrukturen.

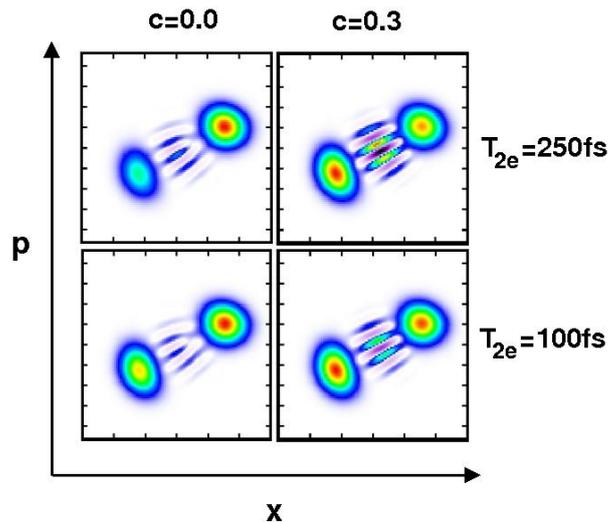


Abbildung 4.10: Unter kurzen elektronischen Dephasierungszeiten nimmt die, durch den Phasenparameter c induzierte Störung der Phasenraumsymmetrie ab.

Anders als im Falle der Fourier limitierten Anregung in [Abschnitt 4.2](#) wirken sich unter Pulszuanregung reine elektronische Dephasierungsprozesse auf die Phasenraumstrukturen aus. Hier ist eine Veränderung der Wirkung des Pha-

senparameters c unter Veränderung der reinen elektronischen Dephasierungszeit T_{2e} zu sehen. In [Abbildung 4.10](#) sind Phasenraumstrukturen unter $T_{2e} = 100$ fs und $T_{2e} = 250$ fs gezeigt, die analog zu [Abbildung 4.9](#) unter Pulszügen mit $c = 0$ und $c = 0.3$ erzeugt wurden. Während unter längeren elektronischen Dephasierungszeiten sich der c -Effekt noch deutlich auf die Symmetrie der Phasenraumstrukturen auswirkt, ist unter kürzeren T_{2e} Zeiten zwar noch die zwei-zählige Symmetrieachse vorhanden, wird aber nur noch geringfügig durch den Phasenparameter c gestört.

Das beschriebene Verhalten der Phasenraumstrukturen äußert sich ebenfalls in der c -Abhängigkeit der Frequenzdomänen Spektren. Diese zeigt unter Variation reiner Schwingungsdephasierung keinerlei Abweichungen von dem in [Unterabschnitt 3.3.3](#) beschriebenen Verhalten in konservativen Systemen. Dagegen ist unter zunehmenden Schwingungsrelaxationszeiten T_{1v} , sowie unter zunehmenden reinen elektronischen Dephasierungszeiten T_{2e} eine Abnahme der Auswirkung auf die Amplitudenvariation durch c zu sehen. Als Beispiele sind in [Ab-](#)

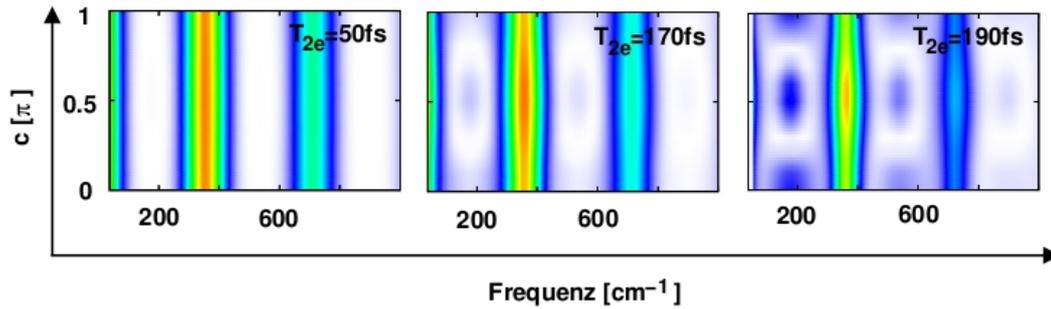


Abbildung 4.11: Unter elektronischen Dephasierungszeiten von $T_{2e} = 50$ fs $\ll 2b$ führen die Interferenzeffekte unter Anwendung von Pulszügen mit $b = \frac{T_{el}}{2}$ in den Spektren zu einer Dämpfung der Ein-Quanten- und ungeraden Multi-Quanten-Kohärenzen, unabhängig von der Wahl des Phasenparameters c . Erst bei elektronischen Dephasierungszeiten in der Größe des doppelten Subpulsabstandes $T_{2e} \approx 2b$ tritt der c -Effekt, der eine Störung der Interferenzeffekte hervorruft, allmählich ein und bei geeigneten c -Werten erscheinen die gedämpften Kohärenzen wieder im Spektrum.

[Abbildung 4.11](#) die Frequenzdomänenspektren in Abhängigkeit von c im Bereich von $c \in [0; \pi]$ unter Einfluss von $T_{2e} = 50$ fs, $T_{2e} = 170$ fs und $T_{2e} = 190$ fs gezeigt. Eine elektronische Dephasierungszeit $T_{2e} = 50$ fs unterhalb des doppel-

ten Subpulsabstandes $2b = 186$ fs führt zwar in Analogie zu den Beobachtungen des konservativen Systems in [Unterabschnitt 3.3.3](#) noch zu einer Auslöschung der Amplitude der Ein-Quanten-Kohärenz um 179 cm^{-1} , sowie der ungeraden Multi-Quanten-Kohärenzen, jedoch kann diese Auslöschung nicht mehr durch Variation von c aufgehoben werden. Steigt die Dephasierungszeit auf eine Größe kurz unterhalb des doppelten Subpulsabstandes, $T_{2e} = 170$ fs, so sind bereits Andeutungen des Phaseneffektes zu sehen. Bereits unter $T_{2e} = 190 \text{ fs} \approx 2b$ ist deutlich zu erkennen, dass die Dämpfung der Signalamplituden durch Variation von c wieder aufgehoben werden kann. Diese Beobachtungen entsprechen dem Verhalten der Symmetrie der Phasenraumstrukturen in dissipativer Umgebung unter Variation von c in [Abbildung 4.10](#).

Das Verhalten unter Dissipation kann durch Betrachtung der in [Unterabschnitt 3.4.2](#) entwickelten störungstheoretischen Formeln erster ([3.12](#)) und dritter Ordnung ([3.13](#)) für Pulszuanregung erklärt werden. Hier zeigte sich, dass die durch den Subpulsabstand b induzierten Effekte, wie die Separation der Schwingungszustände in Restklassen, Phasenraumsymmetrie und Dämpfung der Signalamplituden durch Interferenzeffekte bereits in störungstheoretischer Betrachtung erster Ordnung beschrieben werden konnten. Diese betrachtet Terme, die aus dem Zusammenspiel jeweils zweier Pulse bestehen. Unter dem gewählten Subpulsabstand von $b = 93$ fs und fundamentalen dissipativen Zeitkonstanten im Bereich von $0.1 - 3$ ps, ist die Kohärenz, die durch einen Subpuls erzeugt wurde, in jedem Fall noch bis zu Wirkung des nächsten Subpulses vorhanden. Terme erster Ordnung treten somit in Kraft und führen zu den beschriebenen b -Effekten. Die Effekte des Phasenparameters c dagegen, die zu einer Störung der Phasenraumsymmetrie und damit verbundenen Interferenzeffekten führen, werden erst in störungstheoretischer Betrachtung dritter Ordnung beschrieben. Hier spielen Terme eine große Rolle, die aus dem Zusammenspiel dreier Subpulse bestehen. Für ein Auftreten des c -Effektes, müssen somit Kohärenzen die durch einen Subpuls erzeugt werden, über eine Zeit erhalten bleiben, die dem doppelten Subpulsabstand $2b = 186$ fs entspricht. In [Abbildung 4.10](#) und [Abbildung 4.11](#) war deutlich zu erkennen, wie durch eine Verkürzung der elektronischen Kohärenzzeit die Terme dritter Ordnung allmählich an Gewicht verlieren und der c -Effekt schwächer wird bzw. verschwindet.

4.4 Zusammenfassung

Die in [Kapitel 3](#) beschriebenen Effekte der Pulsparameter b und c wurden auf ihre Beständigkeit unter dissipativer Umgebung untersucht. Für die spektroskopischen Signale erwiesen sich dabei elektronische Dephasierungsprozesse als essentielle Größe. In Übereinstimmung mit der störungstheoretischen Beschreibung in [Unterabschnitt 3.4.2](#), sind die, durch den Subpulsabstand b induzierten Materie- und Signal-Interferenzeffekte noch bei Dephasierungszeiten $T_{2e} \gtrsim b$ in der Größe des Subpulsabstandes zu sehen. Kontrolleffekte des Phasenparameters c , die über Störung der Phasenraumsymmetrie eine gezielte Steuerung der durch b induzierten Interferenzeffekte erlauben, sind nur zu sehen, wenn die elektronische Kohärenz über drei Subpulse hinweg bestehen bleibt, also wenn: $T_{2e} \gtrsim 2b$. Für eine spektroskopische Anwendung der einzelnen Pulszugeffekte müssen somit das molekulare System, Umgebungsvariablen und Pulsdauern innerhalb dieser Grenzen liegen.

5 Dynamik in höher dimensionalen Systemen

Die bisherigen Untersuchungen beschränkten sich auf die Betrachtung diatomarer Moleküle. Nach Separation von Translations- und Rotationsfreiheitsgraden ließ sich dort die interne Kernschwingungsbewegung des Moleküls auf eine Dimension reduzieren. Durch Anwendung von Pulssequenzen mit sinusoidaler Phasenmaske, konnten gezielt Zustände des eindimensionalen Kernwellenpaketes generiert werden, die vergleichbar mit Revivalzuständen unter Fourier limitierter Anregung sind und zu charakteristischen temporären Interferenzeffekten führen.

Auch in Kontrollexperimenten an größeren Molekülen führte die Anwendung von Pulszügen mit sinusoidaler Phase zu Erfolgen. Besondere Aufmerksamkeit erregten dabei Kontrollexperimente an dem Lichtsammelkomplex LH2, in denen das Verhältnis der beiden konkurrierenden Kanäle von Energietransfer und interner Konversion beeinflusst werden konnte. Durch Variation des Phasenparameters c sinusmodulierter Pulszüge gelang es, die Effizienz des Lichtsammelkomplexes zu verändern. Die Form der Pulszüge wurde dabei an Resultate von Lernschleifenexperimenten angepasst, die zuvor durchgeführt wurden, um diesen photochemischen Prozess zu steuern.

Weiteren Einsatz fanden sinusmodulierte Pulszüge auf dem Feld der selektiven Kontrolle von Schwingungsmoden. In ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurde unter Verwendung von Pulszügen eine gezielte Anregung einzelner Raman-Übergänge des organischen Kristalls α -Perylen erreicht [54, 101]. Später konnten ähnliche Erfolge auch in Lösung erzielt werden [104–106, 108, 177–179]. Beobachtet wurde, dass durch Anpassung des Subpulsabstandes an spezifische molekulare Schwingungsmoden, diese selektiv angeregt und andere auftretende Moden dagegen diskriminiert werden. Durch Anwendung dieses Prinzips konnten die internen Freiheitsgrade molekularer Systeme unterschiedlicher Größe kontrolliert werden. Erfolge wurden in unterschiedlichen Szenarien beobachtet. Man erreichte Kontrolle über Schwingungsmoden im elektronischen Grund- und angeregten

Zustand, sowohl unter resonanten, wie auch unter nichtresonanten Bedingungen. Vorschläge für Verwendung dieser Phänomene beziehen sich vor allem auf Gebiete der Spektroskopie und der Mikroskopie [69, 180–182].

Aufbauend auf den Untersuchungen der vorhergehenden Kapiteln soll hier der Mechanismus der Pulszuanregung in polyatomaren Molekülen vorgestellt werden. Die Beschreibung der internen nuklearen Freiheitsgrade erfolgt hier durch Normalmoden, die in erster Näherung als ungekoppelte Oszillatoren dargestellt werden können (vgl. 2.1.6). An einem Beispiel zweier ungekoppelter Normalmoden wird die Pulszug induzierte Dynamik elektronischer Anregungen vorgestellt und die Erkenntnisse aus Kapitel 3 auf die Betrachtung höher dimensionaler Systeme erweitert.

Nach der Einführung des zweidimensionalen Modellsystems in Abschnitt 5.1 wird zunächst in Abschnitt 5.2 die analytische Betrachtung der Dynamik unter Fourier limitierter Anregung aus Unterabschnitt 3.4.1 auf zweidimensionale Systeme erweitert. Anschließend erfolgt in Abschnitt 5.3 die phänomenologische Betrachtung der dynamischen Variablen anhand von Simulationen. Nach einer kurzen analytischen Betrachtung Pulszug induzierter Dynamik in dem zweidimensionalen Modellsystem in Abschnitt 5.4 werden dann die Ergebnisse der Simulationen unter Pulszuanregung in Abschnitt 5.5 vorgestellt. Abschließend erfolgt in Abschnitt 5.6 eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

5.1 Modellsystem

Die Beschreibung der elektronische Anregung in polyatomaren molekularen Systemen erfolgt wie in Kapitel 3 durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (3.1). Werden die betrachteten Schwingungen im eindimensionalen Fall durch die Morsepotentiale (3.3) $\mathbf{V}_\xi(x_A)$ und $\mathbf{V}_\xi(x_B)$ beschrieben, so erhält man das zweidimensionale Potential des ungekoppelten Oszillators durch Multiplikation der beiden Potentiale:

$$\mathbf{V}_\xi(x_A, x_B) = \mathbf{V}_\xi(x_A)\mathbf{V}_\xi(x_B) \quad (5.1)$$

Für das Modell werden die Grundfrequenzen der beiden Morsepotentiale $\mathbf{V}(x_A)$ und $\mathbf{V}(x_B)$ als $\omega_A = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 900 \text{ cm}^{-1}$ gewählt. Zur Vereinfachung wird im Folgenden die Darstellung in dimensionslosen Koordinaten gewählt. Wie im eindimensionalen Fall werden durch die Verschiebungen $\Delta x_{eg}(x_A) = 2.6$ und

$\Delta x_{eq}(x_B) = 3.0$ des elektronisch angeregten Zustandes \mathbf{V}_e gegen den elektronischen Grundzustand \mathbf{V}_g entlang der Koordinaten x_A und x_B die Franck-Condon Faktoren für den elektronischen Übergang bestimmt. In den jeweiligen eindimensionalen Systemen resultieren daraus Maxima in den Franck-Condon Faktoren für die Schwingungseigenfunktionen $\psi_{e3}(x_A)$ und $\psi_{e4}(x_B)$. Das Franck-Condon Maximum des zusammengesetzten Systems liegt in der Schwingungseigenfunktion $|3, 4\rangle$ von \mathbf{V}_e . Die genauen Modellparameter sind in [Tabelle 5.1](#) zusammengefasst.

ω_A [cm ⁻¹]	D_A [nm]	Δx_A	ω_B [cm ⁻¹]	D_B [nm]	Δx_B	$\Delta \epsilon_{eg}$ [nm]
500	15	2.6	900	50	3.0	1.5

Tabelle 5.1: Modellparameter des zweidimensionalen Modellsystems. Längeneinheiten sind in dimensionslosen Koordinaten angegeben.

5.2 Analytische Betrachtung der Dynamik unter Fourier limitierter Anregung

Allgemein gilt für den Übergang zweier eindimensionaler Systeme A und B auf ihren zweidimensionalen Produktraum ($A \otimes B$), dass sich die Operatoren der Teilräume durch Produktbildung mit den Einheitsoperatoren der jeweiligen Komplementäräume zu Operatoren auf dem Produktraum erweitern lassen:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{A \otimes B} &= \mathbf{A}_A \otimes \mathbf{1}_B \\ \mathbf{B}_{A \otimes B} &= \mathbf{1}_A \otimes \mathbf{B}_B \end{aligned} \quad (5.2)$$

Der Hamilton-Operator des molekularen Systems lässt sich somit aus den Hamilton-Operatoren der einzelnen Normalmoden zusammensetzen:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_A + \mathbf{H}_B \quad (5.3)$$

Entsprechend können die Energien des Gesamtsystems durch Addition der Energieeigenwerte der eindimensionalen Systeme erhalten werden:

$$\omega(n) = \omega(n_A) + \omega(n_B) \quad (5.4)$$

Ein Ausschnitt der resultierenden Energien um den Produktzustand $|n_A, n_B\rangle = |3, 4\rangle$ mit maximalen Franck-Condon Faktor für das in [Abschnitt 5.1](#) vorgestellte Modell mit den Grundfrequenzen $\omega_A = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 900 \text{ cm}^{-1}$ ist in [Abbildung 5.1](#) dargestellt.

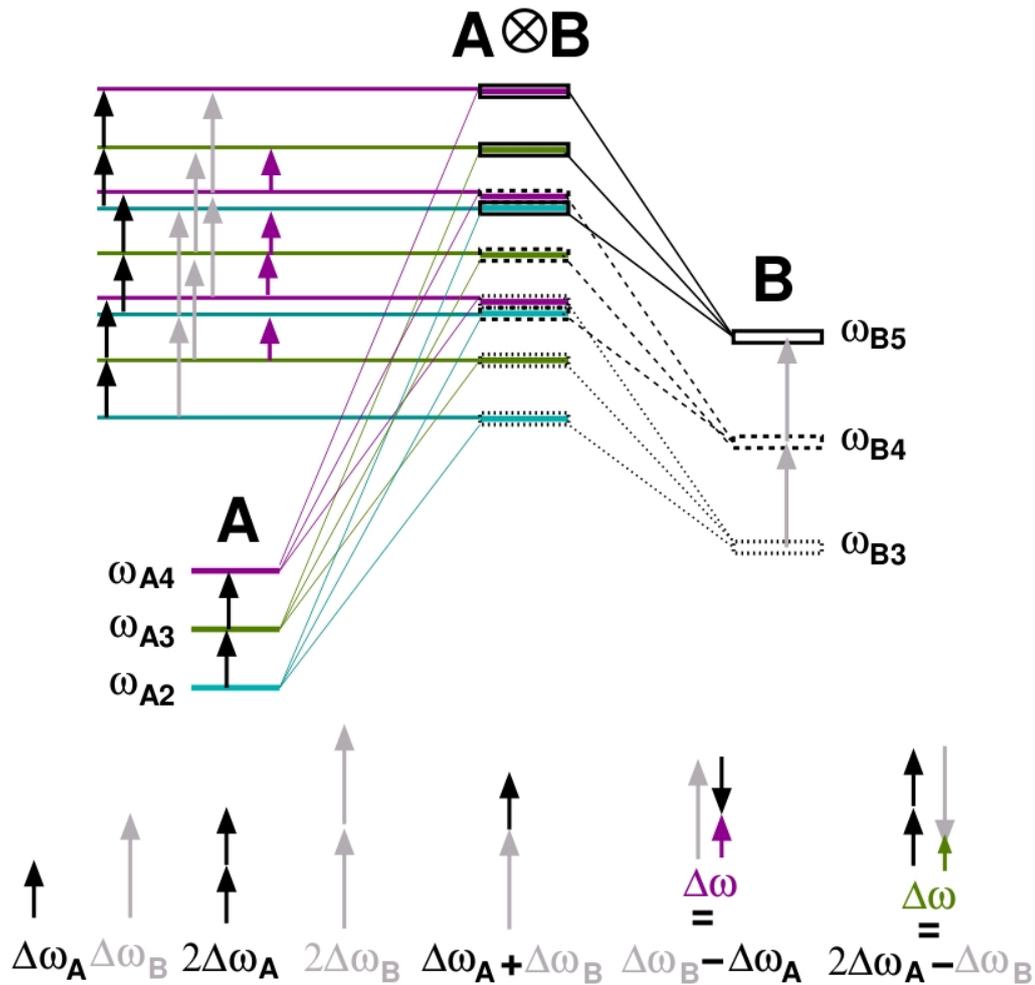


Abbildung 5.1: Die Energien des zweidimensionalen Modellsystems ($A \otimes B$) setzen sich additiv aus den Energien der beiden eindimensionalen Moden A und B zusammen. Die resultierenden energetischen Abstände sind durch Pfeile gekennzeichnet. Neben Differenzen, die Kohärenzen der reinen eindimensionalen Systeme entsprechen treten auch gemischte Kohärenzen auf.

Die Beschreibung der Schwingungseigenfunktionen des zusammengesetzten

Systems erfolgt durch Produkte der eindimensionalen Schwingungseigenfunktionen:

$$\begin{aligned} |\psi(n)\rangle &= |\psi(n_A)\rangle \otimes |\psi(n_B)\rangle \\ |n\rangle &= |n_A, n_B\rangle \end{aligned} \quad (5.5)$$

In einer zeitlichen Entwicklung erfahren die Produktzustände eines Kernwellenpaketes eine Drehung in der komplexen Ebene mit den Frequenzen (5.4) des zusammengesetzten Systems:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_n |c_n| e^{-i\omega_n t} |n\rangle \\ &= \sum_{n_A, n_B} |c(n_A, n_B)| e^{-i\omega(n_A, n_B)t} |n_A\rangle |n_B\rangle \end{aligned} \quad (5.6)$$

In Analogie zu (3.5) lassen sich auch hier die Frequenzen eines Wellenpaketes als Taylorreihe um den Zustand $\tilde{n} = (\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)$ mit maximalen Koeffizientenbetrag entwickeln. Da die Frequenzen des Systems nach (5.4) von den Schwingungsquantenzahlen n_A und n_B abhängen, ergibt sich eine zweidimensionale Funktion in Abhängigkeit der beiden Quantenzahlen. Unter Verwendung der Definition $\Delta n_I = (n_I - \tilde{n}_I)$ lautet die Entwicklung bis zu quadratischen Termen in den beiden Quantenzahlen:

$$\begin{aligned} \omega(n_A, n_B) &= \omega(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B) + \\ &\quad \Delta n_A \partial_{n_A} \omega|_{(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)} + \Delta n_B \partial_{n_B} \omega|_{(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)} + \\ &\quad \Delta n_A \Delta n_B \partial_{n_A} \partial_{n_B} \omega|_{(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)} + \\ &\quad \Delta n_A^2 \partial_{n_A}^2 \omega|_{(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)} + \Delta n_B^2 \partial_{n_B}^2 \omega|_{(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)} + \\ &\quad \Delta n_A^2 \Delta n_B \partial_{n_A}^2 \partial_{n_B} \omega|_{(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)} + \Delta n_A \Delta n_B^2 \partial_{n_A} \partial_{n_B}^2 \omega|_{(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)} + \\ &\quad \Delta n_A^2 \Delta n_B^2 \partial_{n_A}^2 \partial_{n_B}^2 \omega|_{(\tilde{n}_A, \tilde{n}_B)} + \dots \end{aligned} \quad (5.7)$$

Wie bereits in [Unterabschnitt 3.4.1](#) können durch die Ableitungen in (5.7) charakteristische Zeiten des Systems definiert werden. Betrachtet man Terme, die nur von einer der Quantenzahlen n_A und n_B abhängen, so gelangt man zu den bereits bekannten Klassischen- und Revival-Zeiten (vgl. (3.6),(3.7)):

$$\begin{aligned} T_{\text{cl}}^{(A,0)} &= \frac{2\pi}{|\partial_{n_A} \omega|} & T_{\text{rev}}^{(0,B)} &= \frac{2\pi}{\frac{1}{2} |\partial_{n_B}^2 \omega|} \\ T_{\text{cl}}^{(0,B)} &= \frac{2\pi}{|\partial_{n_B} \omega|} & T_{\text{rev}}^{(A,0)} &= \frac{2\pi}{\frac{1}{2} |\partial_{n_A}^2 \omega|} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Sie beschreiben die Dynamik der eindimensionalen Kernwellenpakete, die sich aus der Produktfunktion (5.6) durch Projektion auf die eindimensionalen Unterräume ergeben. Die resultierenden Werte der charakteristischen Zeiten für das in Abschnitt 5.1 vorgestellte Modell sind:

$$\begin{aligned} T_{\text{cl}}^{(A,0)} &= 67 \text{ fs} & T_{\text{rev}}^{(0,B)} &= 976.154 \text{ ps} \\ T_{\text{cl}}^{(0,B)} &= 37 \text{ fs} & T_{\text{rev}}^{(A,0)} &= 162.692 \text{ ps} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Aus (5.4) ergibt sich, dass die partiellen Differentiale im betrachteten ungekoppelten Fall nur noch Funktionen einer Quantenzahl sind:

$$\partial_{n_I} \omega(n_I, n_J) = \partial_{n_I} \omega(n_I) \quad (5.10)$$

Gemischte partielle Differentiale höherer Ordnung fallen somit weg:

$$\partial_{n_J} \partial_{n_I} \omega(n_I, n_J) = 0 \quad (5.11)$$

Durch sie werden Abweichungen von der ungekoppelten Dynamik beschrieben, die hier jedoch nicht betrachtet werden.

Wie in Unterabschnitt 3.4.1 erhält man durch Einsetzen von (5.7) und (5.8) in (5.6) die zeitliche Entwicklung der Phasen des Wellenpaketes:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle = \sum_{n_A, n_B} |c(n_A, n_B)\rangle & e^{-i \left(\Delta n_A \frac{2\pi}{T_{\text{cl}}^{(A,0)}} + \Delta n_A^2 \frac{2\pi}{T_{\text{rev}}^{(A,0)}} \right) t} |n_A\rangle \otimes \\ & e^{-i \left(\Delta n_B \frac{2\pi}{T_{\text{cl}}^{(A,0)}} + \Delta n_B^2 \frac{2\pi}{T_{\text{rev}}^{(B,0)}} \right) t} |n_B\rangle \end{aligned} \quad (5.12)$$

Zu Zeiten der klassischen Perioden von $t = T_{\text{cl}}(A, 0)$ oder $t = T_{\text{cl}}(0, B)$ stimmen die Phasen der Schwingungszustände des entsprechenden Unterraumes überein. Die projizierten Wellenpakete befinden sich wieder in dem Franck-Condon Gebiet des Unterraumes. In dem Gesamtsystem findet ein Überlapp des Produktwellenpaketes mit dem Franck-Condon Gebiet erst statt, wenn sich die beiden projizierten Wellenpakete gleichzeitig in ihren Franck-Condon Gebieten befinden, d.h. die Phasen in den einzelnen Exponenten übereinstimmen. Die klassische Periode $T_{\text{cl}}(A, B)$ des Gesamtsystems, die zu Maxima des Signals in der Zeitdomäne führt, ergibt sich somit als:

$$T_{\text{cl}}^{(A,B)} = n T_{\text{cl}}^{(A,0)} = m T_{\text{cl}}^{(0,B)} \quad ; \quad n, m \in \mathbb{N} \quad (5.13)$$

Für das in [Abschnitt 5.1](#) vorgestellte Modellsystem ergibt sich für die klassische Periode des Gesamtsystems

$$T_{\text{cl}}^{(A,B)} = 334 \text{ fs} = 5 T_{\text{cl}}^A = 9 T_{\text{cl}}^B \quad (5.14)$$

das Verhältnis:

$$\frac{n}{m} = \frac{5}{9} \quad (5.15)$$

Wie in [3.2](#) sind in dem Spektrum der Frequenzdomäne die energetischen Abstände zwischen den Produktzuständen des induzierten Wellenpaketes zu erwarten.

$$\Delta\omega(n, n') = \Delta\omega(n_A, n'_A) - \Delta\omega(n_B, n'_B) \quad (5.16)$$

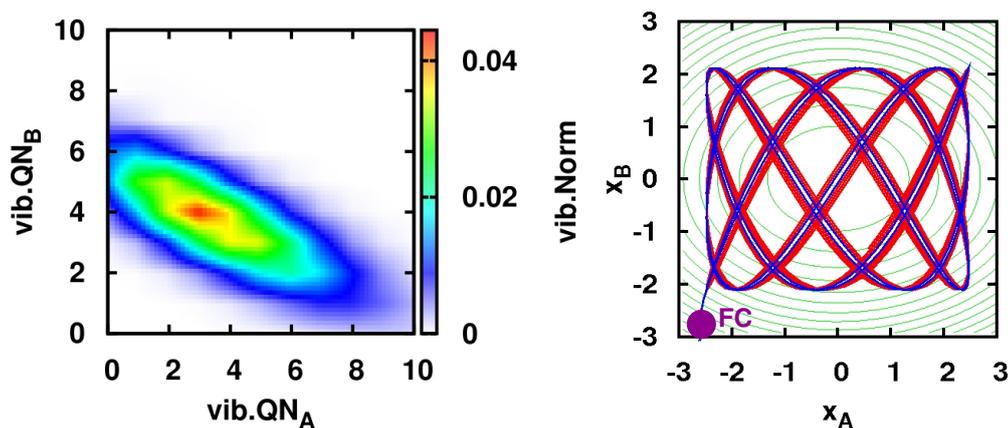
Durch Frequenzen mit reinen Anteilen nur einer Quantenzahl n_A bzw. n_B werden Kohärenzen der jeweiligen eindimensionalen Unterräume beschrieben. Terme gemischter Anteile beschreiben Kohärenzen, die erst durch die Kombination der Unterräume zu einem gemeinsamen Produktraum auftreten. Unterschiedliche Frequenzkomponenten für das Modellsystem sind in [Abbildung 5.1](#) durch Pfeile gekennzeichnet.

5.3 Fourier limitierte Anregung

In Simulationen unter Fourier limitierter Anregung wird nun die Dynamik des zweidimensionalen Modellsystems vorgestellt. Für die elektronische Anregung wird die Zentralfrequenz ω_0 des in [Abschnitt 3.2](#) vorgestellten Lasers resonant zu dem Übergang $\Delta\omega = (|3, 4\rangle_e - |0, 0\rangle_g) = 18789 \text{ cm}^{-1}$ gewählt.

Präparation Wie in [Abschnitt 3.2](#) wird auch im zweidimensionalen System durch die Einwirkung des Laserfeldes elektronische Population in \mathbf{V}_e erzeugt. Zu Beginn der Lasereinwirkung nimmt die Verteilung der Population über die Produktschwingungszustände in \mathbf{V}_e die Form einer nahezu symmetrischen zweidimensionalen Gauss-Verteilung mit Zentrum in $|3, 4\rangle_e$ an. Mit zunehmender Zeit der Lasereinwirkung bildet sich eine elliptische Form der Verteilungsfunktion aus ([Abbildung 5.2\(a\)](#)). Die Hauptachse der elliptischen Verteilung ist parallel zu dem Vektor $(n_A, n_B) = (9, -5)$, der dem Verhältnis in [\(5.15\)](#) entspricht. Nach wie vor bildet der resonante Produktzustand das Zentrum der Verteilungsfunktion.

Detektion Im Femtosekundenregime der Detektionszeit sind die Phasen des präparierten Wellenpaketes noch nicht gestreut. Hier kann die Dynamik in \mathbf{V}_e durch die Trajektorie des Orts-Erwartungswertes dargestellt werden, die in [Abbildung 5.2\(b\)](#) gezeigt ist. Blau gekennzeichnet ist die Trajektorie bis zum Zeit-



(a) Besetzung der Produktzustände in \mathbf{V}_e (b) Trajektorie des Ortserwartungswertes in \mathbf{V}_e

Abbildung 5.2: Nach Abklingen des Fourier limitierten Feldes nimmt die Besetzungsverteilung über die Produktzustände $|n_A, n_B\rangle_e$ eine elliptische Form an. Das so geformte Wellenpaket oszilliert während der Detektionszeit in dem zweidimensionalen Potential. Die Dynamik des Wellenpaketes lässt sich durch die Trajektorie des Ortserwartungswertes beschreiben, die eine Lissajous-Figur im Potential \mathbf{V}_e bildet.

punkt $T_{\text{cl}}^{(A,B)} = 334$ fs, der nach [\(5.14\)](#) einer klassischen Periode des Gesamtsystems entspricht. Die Dynamik des Wellenpaketes in \mathbf{V}_e beschreibt eine Lissajous-Figur, die sich aus der Überlagerung der beiden Moden ergibt und durch das Verhältnis [\(5.15\)](#)

$$\frac{T_{\text{cl}}^A}{T_{\text{cl}}^B} \frac{n}{m} = \frac{5 \times 67 \text{ fs}}{9 \times 37 \text{ fs}} \approx 1 \quad (5.17)$$

bestimmt ist. Nach der Periode $T_{\text{cl}}^{(A,B)} = 334$ fs befindet sich das Wellenpaket wieder im Franck-Condon Gebiet des Potentials. Die Projektionen der Wellenpaketdynamik in \mathbf{V}_e auf die eindimensionalen Unterräume der beiden Moden A und B sind in [Abbildung 5.3](#) dargestellt. Der Vergleich mit der Dynamik

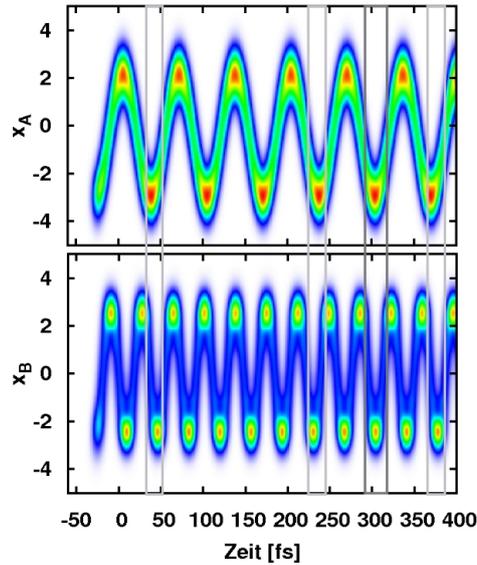


Abbildung 5.3: Die Dynamik der einzelnen Moden ergibt sich durch Projektion des Wellenpaketes auf die jeweiligen Unterräume. Die resultierenden eindimensionalen Wellenpakete oszillieren in Analogie zu [Abbildung 3.5](#) mit den klassischen Frequenzen T_{cl}^A und T_{cl}^B . Grau gekennzeichnet sind Zeiten, zu denen sich die beiden projizierten Wellenpakete gleichzeitig in der Nähe ihrer Franck-Condon Gebiete befinden.

des eindimensionalen Wellenpaketes in [Abbildung 3.5](#) verdeutlicht, dass durch fehlende Kopplung zwischen den Moden, sich die Dynamik des Gesamtsystems aus der Überlagerung der beiden Moden ergibt. Grau gekennzeichnet sind Zeitpunkte, zu denen sich die projizierten Wellenpakete gleichzeitig in der Nähe ihrer Franck-Condon Regionen befinden. Neben der klassischen Zeit $T_{\text{cl}}^{(A,B)}$ treten weitere Zeiten des gemeinsamen Überlapps auf.

Diese sind auch im Zeitdomänen Signal der Dynamik während der Detektionszeit zu sehen ([Abbildung 5.4](#), oben). Sie beschreiben Zeiten zu denen das Verhältnis (5.17) annähernd 1 ergibt. In [Abbildung 5.2\(b\)](#) sieht man, dass zu diesen Zeiten die Trajektorie des Wellenpaketes nur in die Nähe des Franck-Condon Gebietes gelangt, wodurch sich auch die reduzierte Signalintensität erklärt. Nach Fourier Transformation des Signals wird das Spektrum in der Frequenzdomäne erhalten ([Abbildung 5.4](#), unten). Neben den ersten Harmonischen der beiden Moden bei $\omega_A = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 900 \text{ cm}^{-1}$, sowie der Kombinationsmode

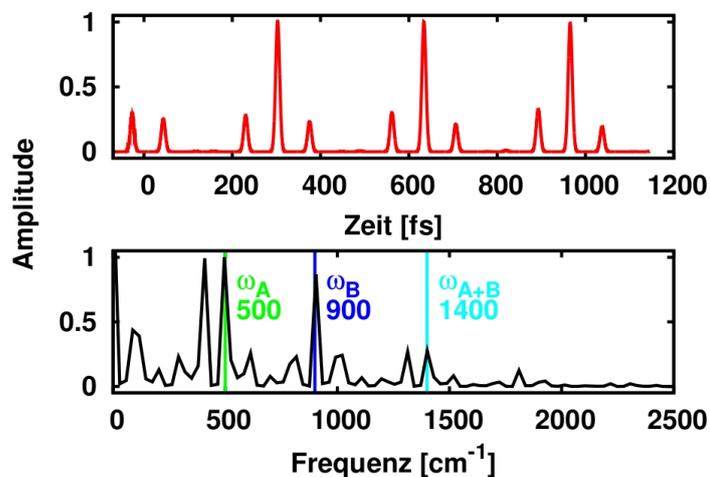


Abbildung 5.4: Wie bereits im eindimensionalen System (vgl. [Abbildung 3.7](#)) spiegelt sich auch hier in dem Zeitdomänensignal $P(t)$ (oben) die Bewegung des Wellenpaketes in \mathbf{V}_e wider. Zu Zeiten, in denen das zweidimensionale Wellenpaket sich in der Nähe des Franck-Condon Gebietes befindet, nimmt das Zeitdomänensignal maximale Werte an. In dem Frequenzdomänenspektrum $P(\omega)$ (unten) sind die Energieunterschiede des gekoppelten Systems aus [Abbildung 5.1](#) zu sehen. Sie beschreiben die Ein-Quanten-Kohärenzen $\omega_A = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 900 \text{ cm}^{-1}$, deren Kombinationsmode $\omega_{AB} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ sowie höhere Multi-Quanten-Kohärenzen.

$\omega_{AB} = \omega_A + \omega_B = 1400 \text{ cm}^{-1}$, sind Frequenzen von Multi-Quanten-Kohärenzen zu sehen, deren Ursprung bereits in [Abschnitt 5.2](#), [Abbildung 5.1](#) vorgestellt wurde.

5.4 Analytische Betrachtung der Dynamik unter Pulszug Anregung

Aus den beschriebenen Effekten der FL induzierten Dynamik zweidimensionaler Systeme in [Abschnitt 5.2](#) und [Abschnitt 5.3](#) lässt sich bereits vermuten, dass

sich die in [Kapitel 3](#) beschriebenen Effekte der Pulszuganregung auf polyatomare Moleküle erweitern lassen. Im Folgenden soll diese Vermutung anhand der analytischen Betrachtung bestätigt werden. Wie in [Unterabschnitt 3.4.2](#) wird die Taylorentwicklung (5.7) der Frequenzen des zweidimensionalen Gesamtsystems $A \otimes B$ in die störungstheoretischen Formeln für Pulszuganregung eingesetzt, wobei hier lediglich die erste Ordnung (3.12) betrachtet werden soll. Durch einsetzen des Subpulsabstandes b ergibt dies analog zu (3.16):

$$\begin{aligned} \psi^{(1)}(t) = & -i \sum_{\xi} \exp \left[i \left(\sum_{\tilde{n}_A} \left(\frac{2\pi}{T_{\text{cl}}^A} (n_A - \tilde{n}_A) + \frac{2\pi}{2T_{\text{rev}}^A} (n_A - \tilde{n}_A)^2 \right) b \right) \right] \psi_2^{(1)}(n_A, t) \times \\ & \exp \left[i \left(\sum_{\tilde{n}_B} \left(\frac{2\pi}{T_{\text{cl}}^B} (n_B - \tilde{n}_B) + \frac{2\pi}{2T_{\text{rev}}^B} (n_B - \tilde{n}_B)^2 \right) b \right) \right] \psi_2^{(1)}(n_B, t) \\ & e^{-i\phi_{\xi}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Wie in (3.16) werden durch die Exponenten die Phasen der Schwingungszustände beschrieben. Dabei setzen sich wie in [Abschnitt 5.2](#) die Wellenfunktion des Produktraumes aus den Schwingungszuständen der eindimensionalen Unterräume A und B zusammen, die jeweils spezifische Phasenfaktoren besitzen.

Ziel der Pulszug induzierten Kontrolle ist es nun, wie in [Abschnitt 5.2](#) selektiv einzelne Zustände anzusprechen. Dies wird durch geeignete Wahl des Subpulsabstandes b , sowie des Phasenparameters c erreicht. Durch das Abstimmen des Subpulsabstandes $b = \frac{\beta}{\alpha} T_{\text{cl}}$ auf die charakteristischen Zeiten des Systems (T_{cl}^A , T_{cl}^B und T_{cl}^{AB}) lassen sich wie in [Abschnitt 3.3](#) gezielt die Phasenrelationen zwischen Komponenten der einzelnen Unterräume A und B , beziehungsweise des gemeinsamen Produktraumes $A \otimes B$ steuern. Um eine Selektivität der Kontrolle in den einzelnen Unterräumen zu erreichen, müssen dabei die Phasen des jeweiligen Komplementärraumes berücksichtigt werden. Unter Verwendung der Äquivalenzklassendefinition (3.4), erfolgt durch die Wahl von α^A und α^B eine Separation der Schwingungszustände der Unterräume A und B in die Restklassen $\bar{\mathbf{r}}_{\alpha^A}$ und $\bar{\mathbf{r}}_{\alpha^B}$. Um die Separation gleichzeitig in beiden Räumen zu erhalten muss somit für die Wahl des Subpulsabstandes b der Parameter β derart gewählt werden, dass gilt:

$$b = \frac{\beta_A}{\alpha_A} T_{\text{cl}}^A = \frac{\beta_B}{\alpha_B} T_{\text{cl}}^B \quad (5.19)$$

Für die Pulszug induzierte Dynamik des zweidimensionalen Modellsystems lässt sich erwarten, dass die in [Abschnitt 3.3](#) abgeleiteten Beobachtungen sich auf den Produktraum erweitern lassen. So sollten zum Einen während der Präparationszeit gemäß der Wahl des Subpulsabstandes b nach [\(5.19\)](#) Schwingungslevel selektiv besetzt werden können. Zum Anderen sollte durch die gezielte Separation der Phasen in [\(5.18\)](#) eine entsprechende Dämpfung selektiver Komponenten in den Spektren erreicht werden können.

5.5 Pulszug Anregung

Durch Anwendung von Pulszügen auf das zweidimensionale Modellsystem werden nun die zuvor geschilderten Erwartungen verifiziert.

Als Ziel der Pulszugkontrolle soll eine selektive Separation in die Restklassen (mod 2) der Unterräume A und B bzw. des Produktraumes $(A \otimes B)$ erreicht werden:

$$(a) \quad \bar{\mathbf{r}}_{2^A} \quad := \bar{\mathbf{r}}_{2^A} \otimes \mathbf{1}$$

$$(b) \quad \bar{\mathbf{r}}_{2^B} \quad := \mathbf{1} \otimes \bar{\mathbf{r}}_{2^B}$$

$$(c) \quad \bar{\mathbf{r}}_{2^{AB}} \quad := \bar{\mathbf{r}}_{2^A} \otimes \bar{\mathbf{r}}_{2^B}$$

Um diese Selektivität zu erreichen erfolgt mit den systemspezifischen charakteristischen Zeiten [\(5.9\)](#) die Wahl der Subpulsabstände nach [\(5.19\)](#):

$$\frac{1}{2}T_{\text{cl}}^A \approx T_{\text{cl}}^B \quad \Rightarrow \quad b_a = \frac{1}{2}T_{\text{cl}}^A \quad = 34 \text{ fs} \quad (5.20a)$$

$$2T_{\text{cl}}^A \approx \frac{7}{2}T_{\text{cl}}^B \quad \Rightarrow \quad b_b = \frac{7}{2}T_{\text{cl}}^B \quad = 130 \text{ fs} \quad (5.20b)$$

$$\frac{5}{2}T_{\text{cl}}^A \approx \frac{9}{2}T_{\text{cl}}^B \quad \Rightarrow \quad b_c = \frac{5}{2}T_{\text{cl}}^A \quad = 167 \text{ fs} \quad (5.20c)$$

Die Abhängigkeit des Kontrollergebnisses von dem Phasenparameter c ist wie bereits in [Unterabschnitt 3.3.3](#) von der konkreten Wahl des Subpulses abhängig. Daher wird im Folgenden zunächst der für das Kontrollergebnis günstigste c Wert vorgestellt und später auf die Abhängigkeit der Resultate von c eingegangen.

Präparation In Analogie zu der Anregung durch Pulszüge im eindimensionalen Fall in [Unterabschnitt 3.3.2](#) werden die verschiedenen Schwingungszustände in \mathbf{V}_e im Laufe der Präparationszeit unterschiedlich angesprochen. Auch hier entstehen Defekte in der ursprünglich erzeugten Gauss-förmigen Koeffizientenverteilung (vgl. [Abbildung 5.2\(a\)](#)), die zum Zeitpunkt nach Einwirkung des zentralen Subpulses ihr Maximum erreichen und anschließend durch die folgenden Subpulse wieder ausgeglichen werden. Die erzielten Defektstrukturen sind in [Abbildung 5.5](#) für die Pulszüge mit den ausgewählten Subpulsabständen b_a , b_b und b_c (5.20) gezeigt. Wie erwartet entstehen Defekte, die eine Separation der Produktzustände in die Klassen $\bar{\mathbf{r}}_{2^A}$, $\bar{\mathbf{r}}_{2^B}$ und $\bar{\mathbf{r}}_{2^{AB}}$ beschreiben. So ergibt sich für die Populationen der Produktzustände des ursprünglichen Wellenpaketes durch Anwenden der Pulszüge mit entsprechenden Subpulsabständen:

- (a) $b_a \rightarrow \|(2k)n_A, n_B\| < \|(2k+1)n_A, n_B\|$
- (b) $b_b \rightarrow \|n_A, (2k)n_B\| < \|n_A, (2k+1)n_B\|$
- (c) $b_c \rightarrow \|in_A, jn_B\| < \|kn_A, ln_B\|,$
mit $[(i+j) = 2m] \wedge [(k+l) = (2m+1)]$

Detektion Die zeitliche Entwicklung der induzierten Wellenpakete ist in Form der Projektionen auf die Unterräume A und B in [Abbildung 5.6](#) gezeigt. Der Vergleich mit den Quanten-Teppichen des Fourier limitierten Falls (vgl. [Abbildung 5.3](#)) zeigt, dass die Pulszüge mit unterschiedlichen Subpulsabständen selektiv auf die Wellenpakete der Unterräume wirken. So wird im Falle des Subpulsabstandes b_a die Dynamik in der Mode B im Vergleich zum Fourier limitierten Fall unverändert gelassen, während in der Mode A ein regelmäßiges Interferenzmuster zu sehen ist, das auf zwei induzierte Subwellenpakete mit einer Phasendifferenz von $\Delta\phi = \pi$ schließen lässt. Analoges Verhalten mit vertauschter Rolle der Unterräume ist im Falle des Subpulsabstandes b_b zu sehen. Durch die Wahl von b_c werden in beiden Moden zwei Subwellenpakete erzeugt, die zu regelmäßigen Interferenzmustern führen. Die so erzeugten Interferenzmuster entsprechen somit Wellenpaketen, die, in Analogie zu [Abbildung 3.11](#), im Phasenraum der entsprechenden Unterräume eine zweizählige Symmetrieachse aufweisen. Eine Variation von c bewirkt analog zu [Abbildung 3.17](#) einen Austausch der Intensitäten der induzierten Subwellenpakete, wodurch die Regelmäßigkeit des entsprechenden

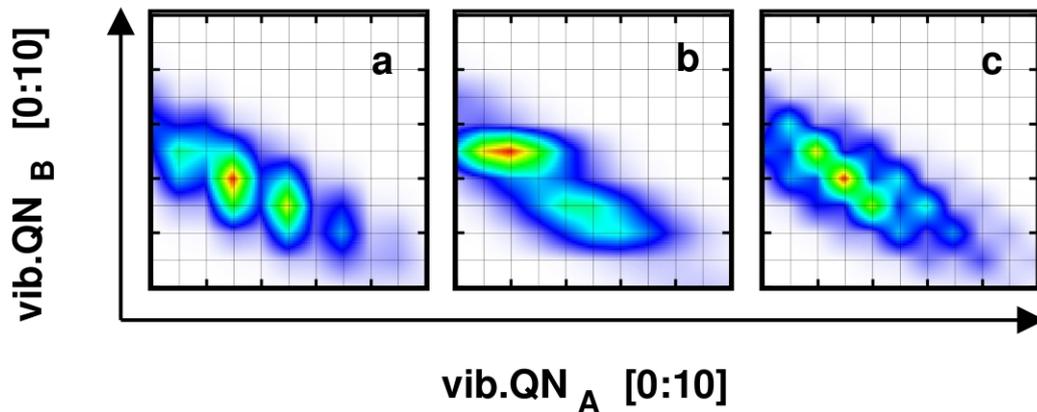


Abbildung 5.5: Nach Wirkung des zentralen Subpulses sind die Defektstrukturen in der ursprünglichen Gauss-Verteilung der Populationen der Produktzustände (vgl. [Abbildung 5.2\(a\)](#)) maximal. Die dargestellten Verteilungen ergeben sich aus der Wahl der drei Subpulsabstände b_a , b_b und b_c , die nach (5.20) auf die Moden A , B bzw. beide Moden eingestellt sind. Deutlich erkennt man in (a) und (b) eine geringere Besetzung der Produktzustände, die durch gerade Quantenzahlen der Moden A bzw. B beschreiben lassen. In (c) führt die Wahl des Subpulsabstandes zu einer Verteilung mit Schachbrettmuster. Gegen Ende der Präparationszeit führen die Phasenbeziehungen der sinusmodulierten Pulszüge zu einem Ausgleich dieser Defektstrukturen und die ursprüngliche Gauss-Verteilung ist wieder hergestellt.

Interferenzmusters, beziehungsweise die Symmetrie der Phasenraumstrukturen gestört wird.

Die Erzeugung von Subwellenpaketen gegenläufiger Phase wirkt sich ebenfalls auf die Trajektorien des Ortserwartungswertes der induzierten Wellenpakete aus. In [Abbildung 5.7](#) sind die Trajektorien für die drei Subpulsabstände b_a , b_b und b_c gezeigt. Blaue und rote Trajektorien entsprechen dabei der Wahl des Phasenparameters c , die zu einer ungleichmäßigen, beziehungsweise gleichmäßigen Koeffizientenverteilung über die erzeugten Restklassen der Schwingungszustände führen. Man beobachtet, dass durch die gegenläufigen Komponenten des Wellenpaketes die Oszillationen der mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wellenpaketes im Potential weniger ausgeprägt sind, als im Fourier limitierten Fall. Durch einen Koeffizientenausgleich zwischen den erzeugten Restklassen he-

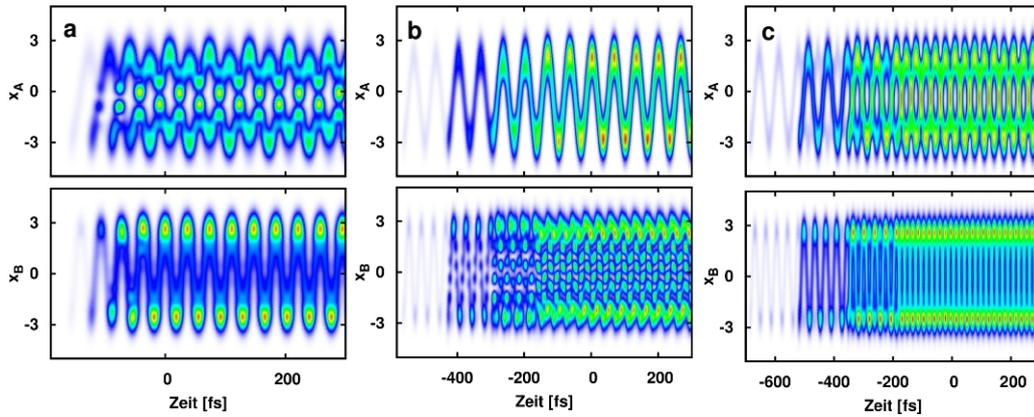


Abbildung 5.6: Die zeitliche Entwicklung der Projektionen der zweidimensionalen Wellenpakete auf die Unterräume der beiden Moden zeigen die Wirkung der unterschiedlichen Subpulsabstände b_a , b_b und b_c , die in (a), (b) und (c) zu sehen sind. In (a) bzw. (b) werden in den Moden A bzw. B zwei Subwellenpakete erzeugt, die nach Ende der Präparationszeit zu dem regelmäßigen Interferenzmuster führen. Die zeitliche Entwicklung der jeweiligen Komplementärmode weist in Analogie zu Fourier limitierter Anregung nur ein Wellenpaket auf. In (c) werden in beiden Unterräumen zwei Subwellenpakete erzeugt.

ben sich gegenläufige Subwellenpakete gegenseitig auf und die Oszillation des Erwartungswertes wird modenselektiv unterdrückt. Die Abhängigkeit von der Wahl des Phasenparameters c kann dabei von den entsprechenden eindimensionalen Fällen in [Unterabschnitt 3.3.3](#) abgeleitet werden.

Die beschriebene Reduktion der Oszillation des Erwartungswertes durch phasenverschobene Komponenten äußert sich, wie bereits im eindimensionalen Fall in [Abschnitt 3.3](#), ebenfalls in der Struktur der Spektren. Für die drei Subpulsabstände b_a , b_b und b_c mit entsprechenden Phasenparametern c , die zu symmetrischen Phasenraumstrukturen in den Unterräumen führen, sind die resultierenden Frequenzdomänenspektren in [Abbildung 5.8](#) gezeigt. Man sieht, dass die Amplituden der beiden Moden ω_A und ω_B durch Pulszüge mit b_a und b_b selektiv unterdrückt werden können. Die Anwendung des Pulszuges mit b_c führt zu einer gleichzeitigen Dämpfung beider Moden. Die Kombinationsmode $\omega_{AB} = \omega_A + \omega_B$

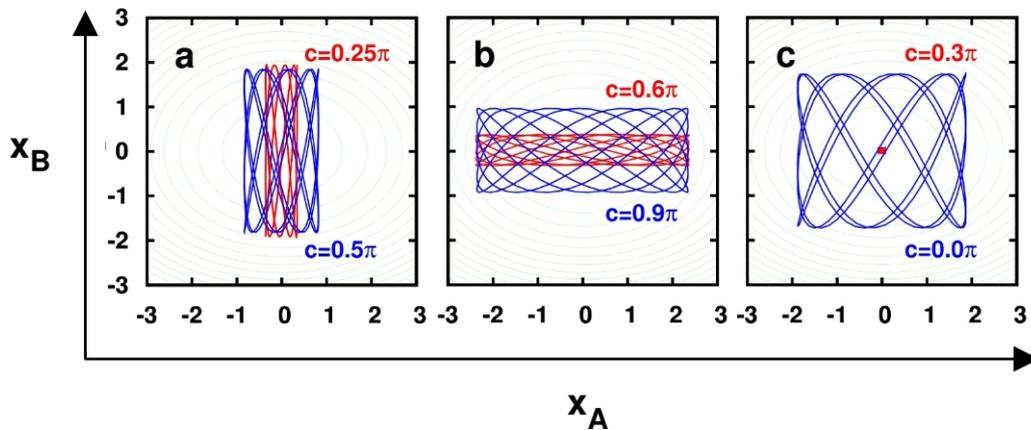


Abbildung 5.7: Die Reduktion der Oszillation des zeitlichen Erwartungswertes, die sich aus der Überlagerung von Subwellenpakete gegenläufiger Phasen ergibt, ist deutlich in den Trajektorien unter Pulszügen mit Subpulsabständen b_a , b_b und b_c zu sehen. Die roten Trajektorien zeigen die selektive stark minimierte Auslenkungen in den Moden A , B bzw. A und B . Werden die Auslenkung in beide Moden gleichzeitig gedämpft, so beschränkt sich die Trajektorie nur noch auf das Zentrum der Potentialfläche (roter Fleck in der Mitte von c). Eine Veränderung des Phasenparameters c induziert analog zu [Abbildung 3.17](#) einen Populationsaustausch zwischen den Subwellenpaketen, wodurch in den blauen Trajektorien die Dynamik der jeweiligen Mode wieder zu sehen ist.

erfährt in den ersten beiden Fällen ebenfalls eine Dämpfung, während sie im dritten Fall noch Intensität behält.

5.6 Zusammenfassung

Anhand eines Modellsystems zweier ungekoppelter Normalmoden wurde gezeigt, dass die in [Kapitel 3](#) erschlossenen Ergebnisse für Anregung unter Pulszügen sich auf polyatomare Moleküle erweitern lassen. Die induzierte Dynamik in den einzelnen Moden des Moleküls, die aufgrund fehlender potentieller Kopplung durch Projektion auf die jeweiligen Unterräume verfolgt werden kann, entspricht der Dynamik in diatomaren Molekülen, die in [Kapitel 3](#) vorgestellt wurde. Die Er-

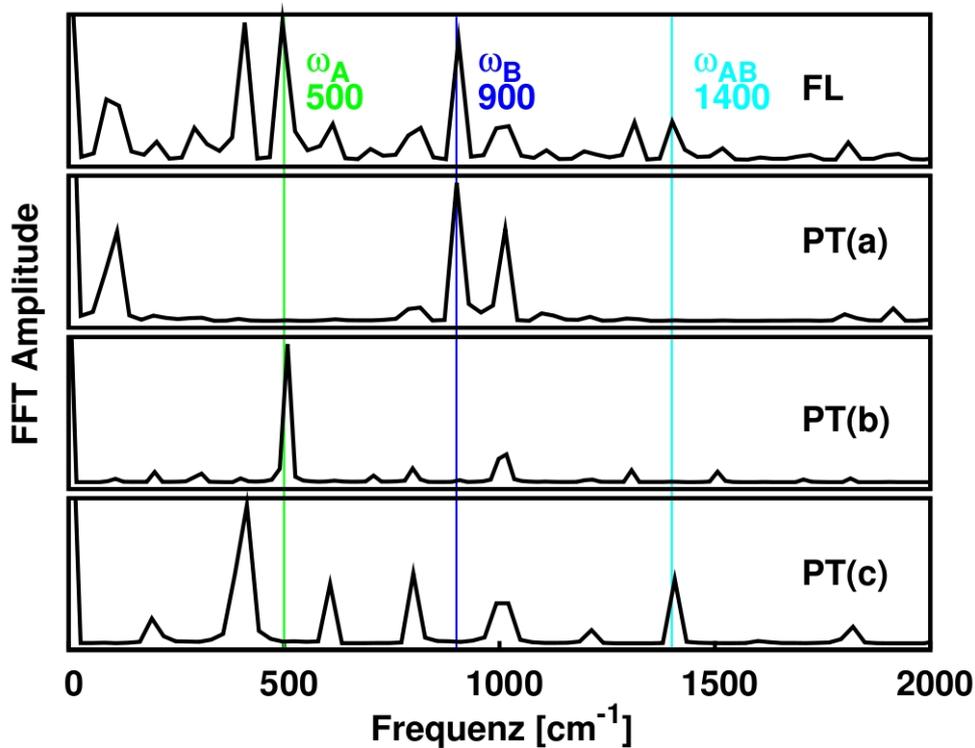


Abbildung 5.8: Die Wahl der Subpulsabstände b_a , b_b und b_c führt in den Spektren zu einer selektiven Dämpfung der Signale der entsprechenden Moden im Vergleich zu Fourier limitierter Anregung. So bewirken die induzierten zeitlichen Interferenzeffekte im Falle b_a eine Unterdrückung des Signals der Mode A bei $\omega_A = 500 \text{ cm}^{-1}$, im Falle b_b eine Unterdrückung des Signals der Mode B bei $\omega_B = 900 \text{ cm}^{-1}$, während unter b_c die Signale beider Moden nicht mehr im Spektrum auftauchen. Die Kombinationsmode $\omega_{ab} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ist in den ersten beiden Fällen ausgelöscht, während sie unter b_c zu sehen ist.

weiterung auf höher dimensionale Systeme ist analog und wurde für dreidimensionale Systeme bestätigt.

Abhängig von ihrer energetischen Struktur, weisen die einzelnen Moden des Moleküls das in [Kapitel 3](#) beschriebene charakteristische Verhalten unter Pulsen auf. So können durch die Wahl des Subpulsabstandes in den einzelnen Mo-

den gezielt Revivalzustände generiert werden, die sich durch die beschriebenen temporären Interferenzeffekte der Materie und der Systemantwort auszeichnen. In Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten, können in dem spektroskopischen Signal hierdurch einzelne Moden ausgelöscht werden. Wichtig ist, dass diese Auslöschung durch temporäre Interferenzeffekte induziert wird. Phasendifferenzen zwischen Komponenten des Signals führen dazu, dass die Amplituden der spektroskopischen Signale nicht proportional zu der Besetzung der Zustände sind. Differenzen zwischen Signalamplituden und Besetzung molekularer Zustände in Kontrollexperimenten wurden bereits in anderem Zusammenhang beobachtet [183, 184]. Die allgemeine Bedeutung dieser temporären Interferenzeffekte in Kontrollexperimenten zeigt sich auch in Arbeiten, in denen unter Verwendung gechirpter Pulse eine Verschiebung der Revivalpattern des Signals beobachtet wurde [185, 186]. Für die Interpretation von Kontrollexperimenten müssen daher mögliche Interferenzeffekte mit in Betracht gezogen werden. Eine quantitative Interpretation der spektroskopischen Daten ist nicht mehr gewährleistet und führt zu fehlerhaften Resultaten. Aus den beobachteten Effekten ergeben sich jedoch neue Möglichkeiten der Interpretation.

Die betrachteten Interferenzeffekte können genutzt werden, um gezielt einzelne Komponenten aus dem Spektrum auszublenden. So ist im Falle polyatomarer Moleküle unter Verwendung von Pulszügen mit sinusoidaler Phasenmaske durch geeignete Wahl der Pulszugparameter b und c sowohl eine selektive, wie auch eine gemeinsame Dämpfung der Signale der einzelnen Schwingungsmoden im Molekül möglich. Um diese Selektivität zu erzielen, müssen dabei die jeweiligen Komplementärmoden berücksichtigt werden. Der spektroskopische Nutzen von Pulszügen ergibt sich dabei aus der direkten Zuweisung von Pulsparametern zu molekularen Parametern.

6 Dynamik in elektronisch gekoppelten Systemen

In den vorhergehenden Untersuchungen wurden molekulare Systeme betrachtet, in denen die Potentialflächen der angeregten Zustände klar voneinander getrennt sind. Da hier die Born-Oppenheimer Näherung greift, ist die durch elektronische Anregung induzierte Dynamik auf den optisch aktiven elektronischen Zustand beschränkt. In Fällen, in denen sich die Potentialhyperflächen nahe kommen, gilt diese Betrachtung nicht mehr. Wie in [Unterabschnitt 2.1.6](#) beschrieben, kommt es hier zu einer Kopplung zwischen energetisch entarteten elektronischen Zuständen. Die auftretende potentielle Kopplung ist dabei um den Schnittpunkt zwischen den beiden Potentialflächen lokalisiert. Liegt die Kopplungsregion in dem energetischen Bereich des induzierten Wellenpaketes, so findet ein Populationstransfer zwischen den koppelnden Potentialflächen statt, der zu einer Verzweigung des Reaktionspfades und zu einer begrenzten Lebensdauer des optisch aktiven Zustandes führt. Die Beschreibung der Dynamik muss dann um den gekoppelten Zustand erweitert werden. Dieser strahlungslose Übergang zwischen den elektronischen Zuständen findet meist im Femtosekundenregime statt und wird auch als interne Konversion bezeichnet.

In einer Vielzahl von chemischen und biologischen molekularen Systemen bilden solche elektronische Kopplungsprozesse einen wesentlichen Bestandteil photochemischer Reaktionen. Ein Beispiel biologisch relevanter Systeme, deren photoinduzierte Dynamik durch diese Umstände bestimmt werden sind Carotinoide. Als Bestandteile der Photosynthese-Lichtsammelkomplexe übernehmen sie unterschiedliche Aufgaben [1, 111, 187–192]. So schützen sie die Zelle vor Photooxidation und führen überschüssige Lichtenergie durch dissipative Prozesse ab. Mit einem Absorptionsspektrum zwischen 450 nm und 570 nm erweitern sie außerdem das Lichtspektrum von Lichtsammelkomplexen und sind maßgeblich an Energietransferprozessen der Photosynthese beteiligt. Der genaue Mechanismus der diesem Energietransfer zugrunde liegt, ist noch nicht vollständig aufgeklärt

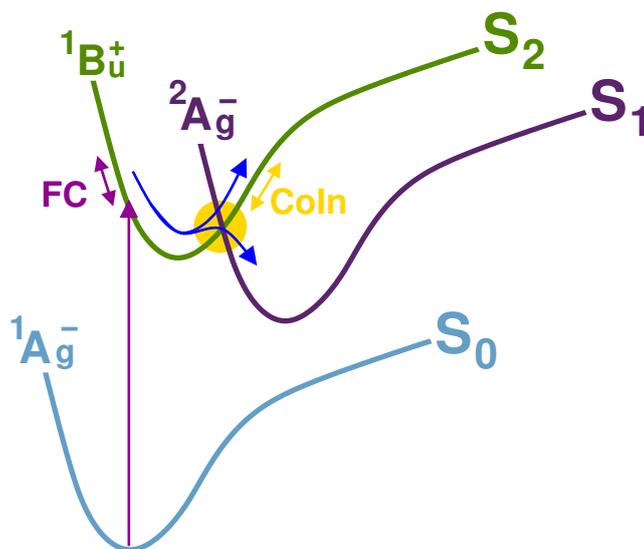


Abbildung 6.1: Die drei elektronischen Zustände S_0 , S_1 und S_2 unterschiedlicher Symmetrien, sind an dem photochemischen Prozess in Carotinoiden beteiligt. Durch elektronische Anregung findet ein Transfer von dem elektronischen Grundzustand S_0 in den Franck-Condon-Bereich (FC) des optisch aktiven S_2 Zustandes statt. Die konische Durchschneidung (CoIn) koppelt den optisch aktiven Zustand mit dem optisch dunklen S_1 -Zustand. Der dadurch induzierte strahlungslose Übergang zwischen den beiden angeregten Zuständen bedingt die kurze Lebensdauer von S_2 , die im Bereich von 180 fs liegt.

und liegt nach wie vor im Fokus vieler Forschungsarbeiten. Hauptsächlich beteiligt an photochemischen Prozessen in Carotinoiden, sind nach allgemeiner Auffassung, die drei elektronischen Singulett-Zustände unterschiedlicher Symmetrien, S_0 ($1^1A_g^-$), S_2 ($1^1B_u^+$) und S_1 ($2^1A_g^-$), die in [Abbildung 6.1](#) schematisch dargestellt sind. Modellsysteme und Untersuchungen des vorliegenden Kapitels orientieren sich an der grundlegenden Anordnung dieser Potentialflächen und bilden die Basis für die spektroskopische Anwendung von Pulszügen an β -Carotin in [Abschnitt 7.1](#). Der Beitrag der Dynamik weiterer Potentialflächen zu spektroskopischen Beobachtungen an Carotinoiden wird in Fachkreisen diskutiert, ist jedoch noch nicht geklärt [193]. Die Symmetrien der elektronischen Zustände führen dazu, dass lediglich der angeregte Zustand S_2 optisch aktiv ist. Durch die

Kopplung des hellen Zustandes mit dem optisch dunklen S_1 Zustand wird die Dynamik entsprechend komplizierter als in elektronisch ungekoppelten Systemen. Der dynamische Prozess hängt hier wesentlich von den energetischen Beziehung zwischen induziertem Wellenpaket und elektronischer Kopplung ab. Geometrische Faktoren der Potentialhyperflächen, wie die energetische und die lokale Lage der beteiligten Potentialflächen fließen somit in den Prozess ein. Neben den Franck-Condon Faktoren, die die energetische Lage des Wellenpaketes bestimmen, sind auch die elektronischen Kopplungselemente, die den energetischen Bereich des Kopplungsprozesses definieren, durch die relative Lage zwischen den Potentialflächen bestimmt (vgl. [Abbildung 6.1](#)).

Diese Umstände führen dazu, dass neben den in [Kapitel 4](#) behandelten dynamischen Umgebungseffekten, zusätzlich statische Effekte, die die Energielandschaft des molekularen Systems beeinflussen, sich erheblich auf die Dynamik des betrachteten molekularen Prozesses auswirken. So kann zum Beispiel die Polarisierbarkeit des Lösemittels, durch Wechselwirkungen mit dem molekularen System, stabilisierende und destabilisierende Effekte hervorrufen, die zu Verschiebungen der Potentialflächen und somit zu Änderungen der Lebenszeiten von S_2 führen. Im Falle unterschiedlicher Symmetrien der beteiligten elektronischen Zustände kann es dabei auch zu einer gegenläufiger Beeinflussung der einzelnen Zustände kommen. Entsprechende Beobachtungen wurden in spektroskopischen Untersuchungen an Carotinoiden gemacht. Hier wirkt sich die Polarisierbarkeit des Lösemittels wesentlich stärker auf die Energie des hellen S_2 -Zustandes, als auf die des dunklen S_1 -Zustandes aus, wodurch sich eine Lösemittel-Abhängigkeit der Lebensdauer von S_2 ergibt [111].

Neben den erwähnten energetischen Faktoren auf den Kopplungsmechanismus, spielt in höher dimensionalen Systemen außerdem die Richtung der lokalen Lage der elektronischen Kopplung eine Rolle. Die Richtung der Kopplungsregion wird dabei von den Auslenkungen der Potentialhyperflächen entlang der einzelnen Moden des Systems bestimmt. Durch die Abhängigkeit der Kopplungselemente von den Koordinaten des molekularen Systems wird der elektronische Kopplungsprozess nur von einzelnen reaktiven Moden reguliert, während die Dynamik anderer Moden, die auch als Zuschauer- oder Spektatormoden bezeichnet werden, sich nicht auf den Prozess auswirkt. Für das Verständnis des photochemischen Kopplungsprozesses ist die Differenzierung zwischen reaktiven und Spektatormoden essentiell. So ist zum Beispiel im Falle der Carotinoide noch nicht klar, durch welche Moden der elektronische Kopplungsprozess gesteuert

wird. Vermutet wird jedoch, dass niederfrequente Schwingungen für den Prozess verantwortlich sind. Die spektroskopische Erfassung des Kopplungsprozesses ist insbesondere in großen Molekülen wie den Carotinoiden sehr schwierig. In elektronischen Spektren sind meist die Informationen über sämtliche Franck-Condon aktive Moden enthalten, wodurch eine Extraktion der kopplungsrelevanten Moden problematisch ist. Die Aufklärung des elektronischen Kopplungsmechanismus erfordert daher tiefer greifende Untersuchungen der durch elektronische Anregung induzierten Dynamik, sowie deren Zusammenhang mit experimentell zugänglichen Messungen. Die Relevanz dieser Aspekte ist bereits in der großen Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet konischer Durchschneidungen zu erkennen. Sowohl die Dynamik der internen Konversion, als auch damit verbundene spektroskopische Signale wurden an vielen unterschiedlichen molekularen Systemen untersucht [2, 150, 171, 194–211]. Trotz des entwickelten Verständnisses für die zu Grunde liegenden Mechanismen sind jedoch noch keine Möglichkeiten bekannt, aus den gemessenen spektroskopischen Signalen genaue Information über die partizipierenden Schwingungsmoden zu erhalten.

Um die experimentellen spektroskopischen Daten im Rahmen der in [Kapitel 7](#) vorgestellten Kontrollstudien an β -Carotin interpretieren zu können, wird im Folgenden der Einfluss unterschiedlicher Modellparameter sowohl auf die Dynamik, wie auch auf spektroskopische Daten elektronisch gekoppelter Systeme untersucht. Begonnen wird die Betrachtung in einem eindimensionalen Modell, das in [Abschnitt 6.1](#) vorgestellt wird. Hier werden zunächst in [Abschnitt 6.2](#) grundlegende Eigenschaften der Dynamik und spektroskopischer Observablen in elektronisch gekoppelten Flächen unter Fourier limitierter Anregung vorgestellt. An diesem Modell werden dann die Auswirkungen oben beschriebener statischer Lösemittleffekte auf die Dynamik und die spektroskopischen Daten untersucht. Anschließend wird der Einfluss weiterer Schwingungsmoden vorgestellt, wobei zwischen Spektator- und reaktiven Moden unterschieden wird. Die hierzu verwendeten zweidimensionalen Modellsysteme werden in [Abschnitt 6.3](#) eingeführt. In [Abschnitt 6.4](#) werden dann Dynamik und spektroskopische Observablen der unterschiedlichen zweidimensionalen Modellsysteme analysiert. Die phänomenologisch erzielten Ergebnisse werden dann in [Abschnitt 6.5](#) anhand einer analytischen Betrachtung der Dynamik unter elektronischer Kopplung begründet und mit den energetischen Eigenschaften der Modellsysteme in Zusammenhang gebracht. Abschließend wird in [Abschnitt 6.6](#) kurz auf die Pulszuanregung in

elektronisch gekoppelten Systemen eingegangen und die Ergebnisse dann in [Abschnitt 6.7](#) zusammengefasst.

6.1 Modelle eindimensionaler elektronisch gekoppelter Systeme

Anlehnend an die Anordnung der elektronischen Zustände in Carotinoiden, wird das Modellsystem für die Analyse elektronischer Kopplung aus drei Potentialflächen aufgebaut, die schematisch in [Abbildung 6.2](#) dargestellt sind. Dabei sollen die Potentialflächen zunächst auf eine für den Kopplungsprozess relevante Dimension der Kopplungsmode \boldsymbol{x} beschränkt werden. Das Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{02}$, in der Condon-Näherung (vgl. [Unterabschnitt 2.1.8](#)), verbindet den elektronischen Grundzustand S_0 mit dem optisch aktiven elektronisch angeregten Zustand S_2 . Dieser ist durch die elektronischen diabatischen Kopplungselemente $\boldsymbol{C}_{21}(\boldsymbol{x})$ (vgl. [Unterabschnitt 2.1.6](#)) mit dem optisch dunklen Zustand S_1 verbunden. Die Modellpotentiale basieren auf einer Normalmodenanalyse (DFT/B3LYP (6-31G*) [212–214]) von β -Carotin im elektronischen Grundzustand. Gestützt auf experimentelle Beobachtungen an β -Carotin [178], wurde aus dieser exemplarisch eine niederfrequente Mode ausgewählt und die Potentialfläche durch Auslenkung entlang dieser Mode berechnet. Die betrachtete Mode von 179 cm^{-1} wurde dabei aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu der, für den elektronischen Kopplungsprozess in Butadien verantwortlichen Schwingungsmode [215] gewählt.

Für die unterschiedlichen elektronischen Zustände werden äquivalente Topographien angesetzt. Die energetischen Verschiebungen zwischen den Potentialflächen entsprechen in spektroskopischen Untersuchungen an β -Carotin, experimentell bestimmten Werten von $\varepsilon_{02} = 19750\text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_{12} = 13630\text{ cm}^{-1}$ [111, 216].

Die relative Verschiebung zwischen S_0 und S_2 entlang der Koordinate der Kopplungsmode x definiert die Franck-Condon Region und wird im Bereich $\Delta\boldsymbol{x}_{02} = [0.8; 1.6]$ a.u. variiert. Der energetische und lokale Bereich der elektronischen Kopplung wird durch den Schnittpunkt x_1 zwischen den elektronisch angeregten Potentialflächen S_2 und S_1 definiert. Bei festgehaltenem energetischen Abstand ε_{12} ist er abhängig von der relativen Verschiebung $\Delta\boldsymbol{x}_{12}$ der beiden

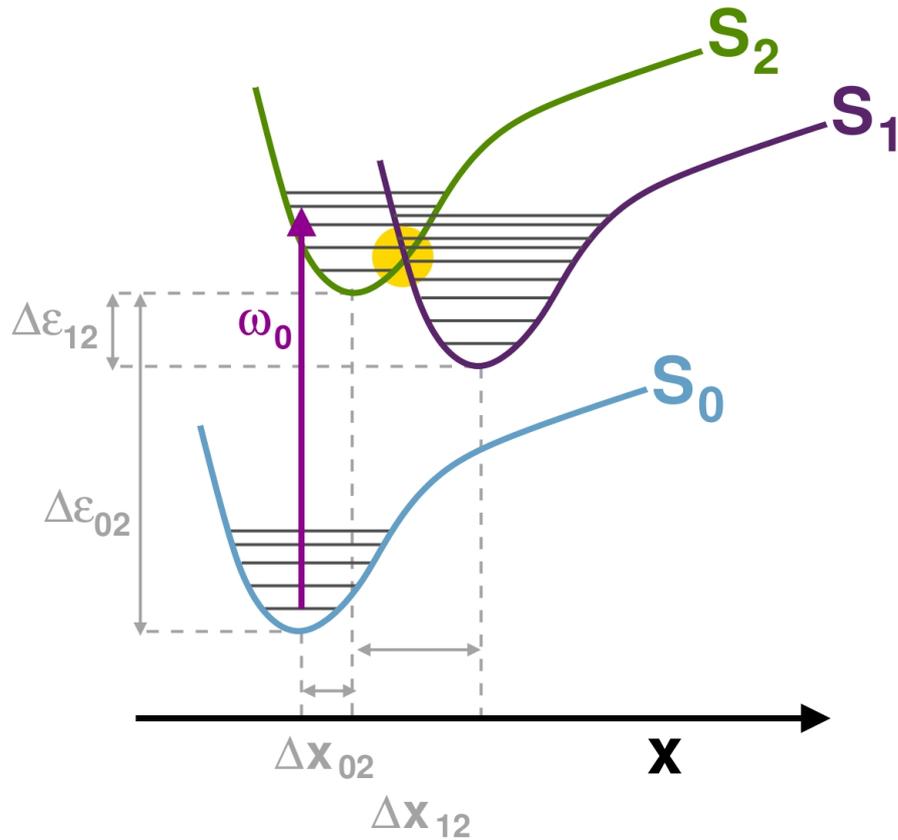


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Modellpotentiale für β -Carotin. Der optisch aktive Zustand S_2 ist über das elektronische diabatische Koppelungselement mit dem optisch dunklen Zustand S_1 verbunden. Energetische und geometrische Lage der Franck-Condon- und der Kopplungsregion (gelber Punkt), werden durch die energetischen und lokalen Verschiebungen (Δx_{02} , $\Delta\epsilon_{02}$, Δx_{12} und $\Delta\epsilon_{12}$) der Potentialflächen bestimmt.

angeregten Zustände entlang der Koordinate der Kopplungsmode x . Diese wird im Bereich von $\Delta x_{12} = [5.9; 6.9]$ a.u. variiert.

Für die ortsabhängigen diabatischen Koppelungselemente wird eine um den Schnittpunkt x_I der beiden Potentialflächen S_2 und S_1 zentrierte Gauss-Kurve angenommen:

$$C_{21}(x) = \frac{h_C}{\sigma_C \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_I}{\sigma_C} \right)^2} \quad (6.1)$$

Neben dem, durch $\Delta\mathbf{x}_{12}$ definierten, Überlapp zwischen den Schwingungseigenfunktionen, wird die Kopplungseffizienz von der Breite σ_C und der Höhe h_C der Gauss-Kurve reguliert. Anpassung der Lebensdauer des S_2 -Zustandes in Dynamikrechnungen an die experimentell beobachtete Lebensdauer $\tau_{S_2} \approx 180$ fs in β -Carotin ergaben für das Modellsystem Werte von $\sigma_C = 0.35$ a.u. und $h_C = 0.006$ a.u..

Die erwähnte Lebensdauer des S_2 -Zustandes kommt durch einen irreversiblen Populationstransfer von S_2 nach S_1 zustande. Mit den bisher beschriebenen Komponenten würde das Wellenpaket in S_1 jedoch nach einer Oszillationsperiode wieder in den energetischen Bereich der Kopplung gelangen und zurück in den S_2 -Zustand koppeln. Diese Rückkopplung wird in Carotinoiden nicht beobachtet. Das Fehlen einer Rückkopplung kann unterschiedliche Gründe haben.

Bei gegebenen energetischen Abständen ε_{12} liegt der Schnittpunkt zwischen den beiden elektronisch angeregten Zuständen S_2 und S_1 in einem Bereich, der weit von dem Minimum in S_1 entfernt ist. Die Beschreibung der Potentialflächen eines polyatomaren Moleküls durch den harmonischen Teil der Taylor-Reihe ist in diesem Bereich nicht mehr ausreichend. Anteile der Entwicklung höherer Ordnung führen hier zu potentiellen Kopplungen zwischen den Normalmoden. Es findet eine energetische Umverteilung zwischen den Normalmoden auf S_1 statt, die das Wellenpaket aus dem energetischen Bereich der elektronischen Kopplung lenkt. Eine Rückkopplung von S_1 in S_2 ist dann nicht mehr möglich, wodurch der beobachtete exponentielle Zerfall der S_2 -Population zustande kommt. Neben den Kopplungen zwischen Normalmoden kann außerdem ein dissipativer Energieverlust einen verminderten Rücktransfer bewirken. Zusätzlich führt die Beteiligung vieler Moden zu einer reduzierten Häufigkeit des Überlapps der Trajektorie des Wellenpaketes mit dem Kopplungsgebiet. Eine vollständige Beschreibung dieser Prozesse durch die Betrachtung zusätzlicher Moden führt schnell zu einer Größe des Modellsystems, die die Rechenkapazitäten übersteigen. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch die Analyse des elektronischen Kopplungsprozesses im Fokus liegt, genügt es, die Dynamik auf S_2 vollständig zu beschreiben.

Die Reduktion der Anteile, die nach einer Kopplung in S_1 nicht mehr an dem betrachteten Kopplungsprozess teilnehmen, kann dann durch eine Dämpfung Γ_{S_1} des Wellenpaketes auf S_1 erzielt werden. Je nachdem, ob die Beschreibung der Dynamik im Rahmen eines konservativen oder dissipativen Systems erfolgt, kann die Dämpfung durch Verwendung absorbierender Potentiale auf S_1 , oder auch durch schnelle Schwingungsrelaxation auf S_1 erfolgen. In der vorliegenden

Arbeit wurden beide Beschreibungen verwendet und führten zu vergleichbaren Resultaten.

Im konservativen Fall wird somit die Dynamik des Modellsystems durch die zeitabhängige Schrödinger Gleichung wie folgt beschrieben:

$$i\partial_t\Psi = \begin{pmatrix} \mathbf{T} + \mathbf{S}_0 & 0 & \epsilon(t)\boldsymbol{\mu}_{02} \\ 0 & \mathbf{T} + \mathbf{S}_1 + \boldsymbol{\Gamma}_{S_1} & \mathbf{C}_{21} \\ \epsilon(t)\boldsymbol{\mu}_{02} & \mathbf{C}_{21} & \mathbf{T} + \mathbf{S}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{S_0} \\ \Psi_{S_1} \\ \Psi_{S_2} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Um eine Rückkehr des Wellenpaketes auf S_1 zu vermeiden, wurde die Dämpfungsfunktion $\boldsymbol{\Gamma}_{S_1} = \delta_{i,S_1}$ mit einem zeitlichen Abstand von 1 fs angewendet.

Die Beschreibung des elektronischen Kopplungsprozesses mit der reduzierten Dichtematrix erfolgt in Analogie zu [Kapitel 4](#) in der Eigenbasis des elektronisch ungekoppelten Systems aus (6.2). Die Dämpfung $\boldsymbol{\Gamma}_{S_1}$ wurde hier durch Schwingungsrelaxation auf S_1 mit einer fundamentalen Zeitkonstante von $T_{1v}^{S_1} = 20$ fs beschrieben. Weitere dissipative Effekte wurden ausgeschlossen, um die essentiellen Charakteristika der Dynamik zu extrahieren.

6.2 Fourier limitierte Anregung

Für eine Einführung in die Beschreibung der Dynamik unter Einfluss elektronischer Kopplung, werden in dem vorliegenden Absatz zunächst Werte von $\Delta\mathbf{x}_{02} = 1.5$ a.u. und $\Delta\mathbf{x}_{12} = 4.8$ a.u. gewählt. Das Zentrum der elektronischen Kopplung liegt damit auf Höhe des vierten Schwingungslevels in S_2 . Für die Beschreibung der elektronischen Anregung wird ein Fourier limitierter Puls einer Halbwertsbreite von $\text{fwhm} = 16$ fs und einer maximalen Amplitude von $0.00144 \text{ GVcm}^{-1}$ verwendet. Die Zentralfrequenz $\omega_0 = 20.520 \text{ cm}^{-1}$ ist resonant zu dem dritten Schwingungslevel v_2 in S_2 mit maximalem Franck-Condon Faktor.

Nach dem Populationstransfer von dem elektronischen Grundzustand S_0 in den optisch aktiven elektronisch angeregten Zustand S_2 beginnt das induzierte Wellenpaket in S_2 zu oszillieren ([Abbildung 6.3](#), oben). Jedes Mal, wenn das Wellenpaket mit der elektronischen Kopplungsregion, die um $\mathbf{x} = 1.8$ a.u. zentriert ist, räumlich überlappt, findet ein Populationstransfer von dem optisch aktiven S_2 in den optisch dunklen S_1 -Zustand statt, der in [Abbildung 6.3](#) (unten) in der Abnahme der S_2 -Population zu sehen ist. Mit jedem Kopplungsschritt nimmt

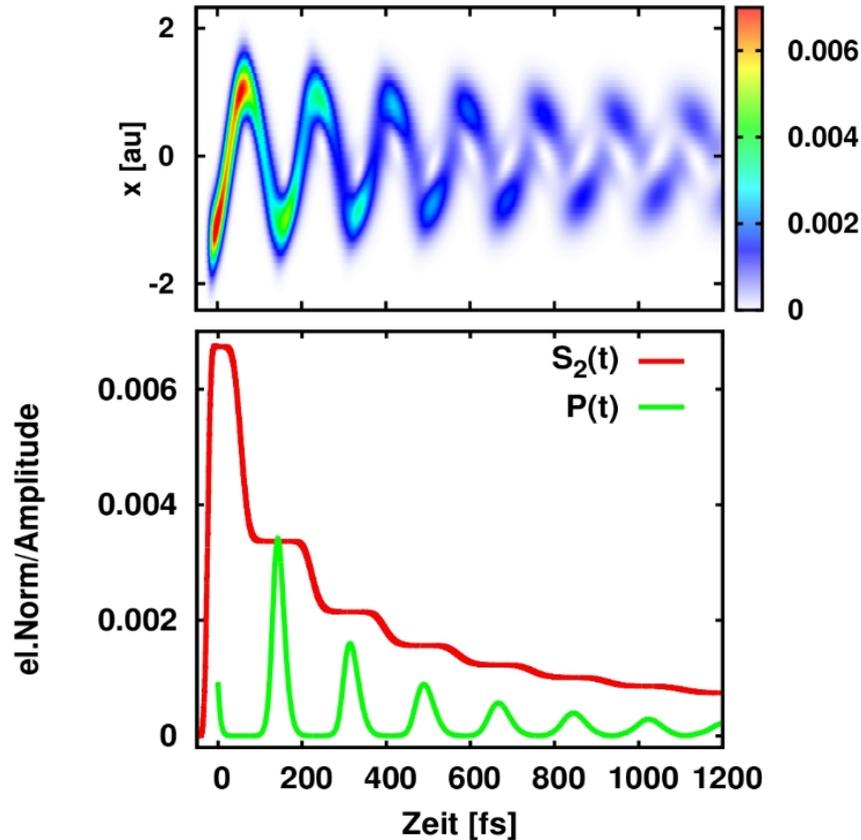


Abbildung 6.3: Die zeitliche Entwicklung des Wellenpaketes auf S_2 (oben) zeigt wie im Falle ungekoppelter Potentiale eine Oszillation mit der Periode der koppelnden Mode. Neben einem Intensitätsabfall äußert sich die elektronische Kopplung in einer Dephasierung des Wellenpaketes. In der zeitlichen Entwicklung der S_2 -Population $S_2(t)$ kann der Prozess der internen Konversion verfolgt werden. Die exponentielle Zerfallskurve ist von Stufen überlagert, die aus der kohärenten Wellenpaketdynamik resultieren. Sie entstehen durch den lokalen Überlapp des räumlich zentrierten Wellenpaketes mit der Kopplungsregion. Der exponentielle Zerfall der S_2 -Population ist ebenfalls in der Abnahme des Signals $P(t)$ zu sehen.

dementsprechend die Intensität des Wellenpaketes ab. Einhergehend damit verwischt die klare Bahn des Wellenpaketes zunehmend und die Auslenkung der Trajektorie reduziert sich.

In der Phasenraumdarstellung des Wellenpaketes auf S_2 in [Abbildung 6.4](#) ist das beschriebene Verhalten ebenfalls zu sehen. Neben der Intensitätsabnahme durch die Kopplung findet eine zunehmende Verteilung des Wellenpaketes im Phasenraum statt. In den negativen Anteilen der Wigner-Funktion spiegelt sich die kohärente Natur des Dephasierungsprozesses wider. Dieser hat seinen Ursprung in den energetischen Verschiebungen des Systems, die durch die Kopplung zwischen den beiden elektronisch angeregten Zuständen S_2 und S_1 zustande kommt. Außer den Dephasierungseffekten sieht man, dass ähnlich wie im Falle der dissipativen Dynamik unter Schwingungsrelaxation in ungekoppelten Potentialen ([Kapitel 4, \[Abbildung 4.3\]\(#\)](#)), sich das Wellenpaket dem Ursprung des

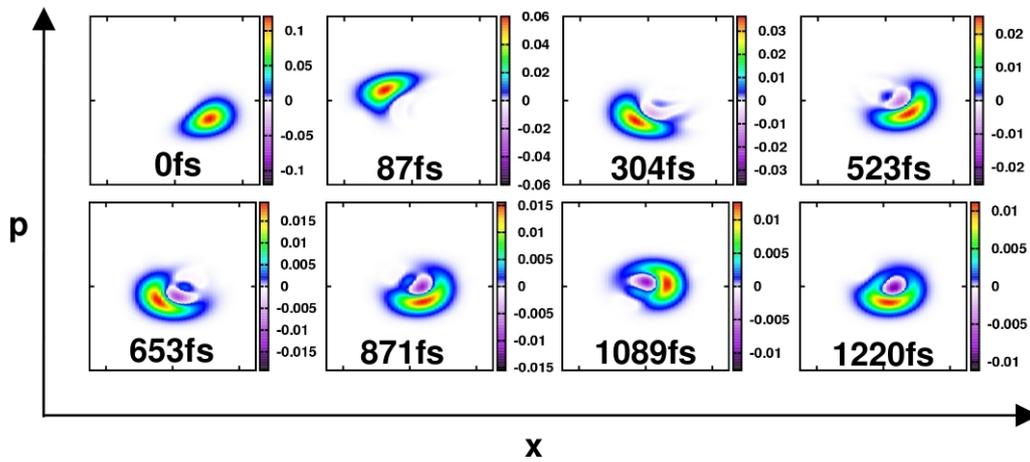


Abbildung 6.4: Die Dynamik des S_2 -Wellenpaketes beschreibt auch unter elektronischer Kopplung eine Rotation im Phasenraum. Die spiralförmige Bahn des Wellenpaketes in Richtung des Phasenraumursprungs zeigt den energetischen Verlust durch die Kopplung an. Anders als im Falle dissipativer Relaxation treten mit der einhergehenden Dephasierung negative Anteile in der Wigner-Funktion auf, an denen die kohärente Natur des Kopplungsprozesses ausgemacht werden kann.

Phasenraumes in einer spiralförmigen Bahn nähert. In diesem Verhalten äußert sich der Verlust höher energetischer Anteile des Wellenpaketes auf S_2 durch die elektronische Kopplung.

Die durch den Anregungspuls erzeugte Polarisation $P(t)$ ([Abbildung 6.3, unten](#)), verliert aufgrund des Normverlustes in S_2 durch die elektronische Kopplung,

ebenfalls mit jedem Kopplungsschritt an Intensität. Zusätzlich äußert sich die Dephasierung des Wellenpaketes in einer Verbreiterung der transienten Signale.

Neben der Polarisation bietet im Falle gekoppelter Potentialflächen, die zeitliche Entwicklung der elektronisch angeregten Population $S_2(t)$ eine weitere Möglichkeit, das System spektroskopisch zu erfassen. Experimentell ist diese im Rahmen nichtlinearer spektroskopischer Prozesse, wie durch die Verwendung von Pump-Probe oder auch Pump-DFWM (DFWM='degenerate four wave mixing') Sequenzen zugänglich. Durch weitere Anregung des induzierten Wellenpaketes in unbesetzte elektronische Zustände wird hier eine Polarisation induziert, die der Population des angeregten Zustandes proportional ist [197, 198, 200, 217–220]. Entsprechend obiger Beobachtungen der induzierten Dynamik, sind in der zeitlichen Entwicklung der S_2 -Population zwei charakteristische Merkmale zu finden, die oft in spektroskopischen Messungen beobachtet werden. So entspricht zum Einen der exponentielle Zerfall der S_2 -Population der Lebenszeit des optisch hellen S_2 -Zustandes, während zum Anderen die Stufen in der Zerfallskurve aus der kohärenten Wellenpaketdynamik resultieren [124].

Nach Abzug des exponentiellen Zerfalls der S_2 -Population erhält man eine oszillierende Funktion, deren Fourier-Transformierte $S_2(\omega)$ das Frequenzdomänen Spektrum des Systems ergibt. Zum Vergleich sind in [Abbildung 6.5](#) die Frequenzdomänen Spektren der Polarisation $P(\omega)$, sowie der S_2 -Norm $S_2(\omega)$ gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Fourier-Transformierte der S_2 -Population

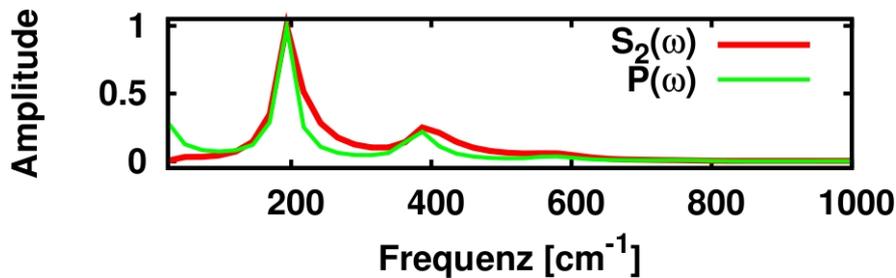


Abbildung 6.5: Sowohl das Frequenzdomänenspektrum der Polarisation $P(\omega)$, wie auch der S_2 -Population $S_2(\omega)$ zeigt die Energien des elektronisch gekoppelten Systems. Neben einer Blauverschiebung der Fundamentalen von der Frequenz des ungekoppelten Systems $\omega = 179 \text{ cm}^{-1}$ zu $\omega_c = 195 \text{ cm}^{-1}$ bewirkt die Kopplung außerdem eine Verbreiterung der einzelnen Signale. Die höheren Harmonischen sind nur noch schwach zu erkennen.

ebenfalls die Energien des Systems widerspiegelt. In beiden Fällen sind die Ein-Quanten-Kohärenzen, sowie die zweite Harmonische des Systems zu erkennen. Im Vergleich zu dem Spektrum des elektronisch ungekoppelten Systems sind die Signale leicht verschoben. So erfährt zum Beispiel die Fundamentale einen Shift um $\delta\omega = 15 \text{ cm}^{-1}$ von der Frequenz des ungekoppelten Systems von $\omega = 179 \text{ cm}^{-1}$ zu $\omega_c = 195 \text{ cm}^{-1}$. Diese leichte Blauverschiebung der Signale von dem elektronisch ungekoppelten System zeigt die durch die elektronische Kopplung induzierte energetische Verschiebung an, die sich bereits in den kohärenten Dephasierungen des Wellenpaketes über den Phasenraum andeuteten. Neben der energetischen Verschiebung zeigen die auftretenden Signale im Vergleich zu den Signalen des elektronisch ungekoppelten Systems in [Kapitel 3, Abbildung 3.7](#) eine leichte Verbreiterung, sowie einen Intensitätsverlust in den Obertönen. Auf die genaue Charakteristik der beobachteten Signale in Zusammenhang mit den energetischen Eigenschaften des elektronisch gekoppelten Systems wird in [Abschnitt 6.5](#) im Rahmen einer analytischen Betrachtung des Kopplungsprozesses eingegangen.

6.2.1 Einfluss der Systemparameter

Wie die Verschiebung der Signale in [Abbildung 6.5](#) bereits erkennen lässt, ist in den Spektren des elektronisch gekoppelten Systems Information über die Kopplung im energetischen Bereich des durch elektronische Anregung induzierten Wellenpaketes enthalten. Von Bedeutung sind dabei zum Einen die energetische Lage des Wellenpaketes, wie zum Anderen die energetische Lage der Kopplungsregion. Wie eingangs erwähnt, werden diese von experimentellen Parametern beeinflusst und spielen daher eine wichtige Rolle bei der Interpretation spektroskopischer Daten. Durch Variation systemspezifischer Parameter wird im Folgenden gezeigt, dass eine Änderung der energetischen Relationen zwischen Wellenpaket und elektronischer Kopplung sich in charakteristischer Weise auf die Spektren $S_2(t)$ und $S_2(\omega)$ auswirkt.

Energetische Lage des Franck-Condon Gebietes

Die energetische Lage des durch elektronische Anregung induzierten Wellenpaketes hängt von den Franck-Condon Faktoren eines molekularen Systems ab. Ihre Größe wird bestimmt von der relativen Verschiebung $\Delta\mathbf{x}_{02}$ der Potentialminima des elektronischen Grundzustandes S_0 und des elektronisch angeregten optisch

aktiven S_2 -Zustandes entlang der Koordinate \boldsymbol{x} (vgl. [Abbildung 3.1](#)). Wie bereits erwähnt, kann die Größe $\Delta\boldsymbol{x}_{02}$ neben molekularen Eigenschaften auch durch Umgebungseffekte beeinflusst werden. Insbesondere in Carotinoiden, in denen die energetische Lage des hellen S_2 -Zustandes wesentlich mehr von Lösemittelfekten bestimmt wird, als die des dunklen S_1 -Zustandes, ist daher der Einfluss der energetischen Lage des Franck-Condon Gebietes auf die Dynamik für die Interpretation experimenteller Daten von Bedeutung. Für die Untersuchungen wird die Verschiebung im Bereich $\Delta\boldsymbol{x}_{02} = [0.8; 1.6]$ a.u. in Schritten von 0.2 a.u. verändert, wodurch sich das Maximum der Franck-Condon Faktoren verschiebt. Einhergehend mit der Verschiebung wird die Anregungsfrequenz des Lasers resonant zu dem Schwingungszustand mit maximalem Franck-Condon-Faktor eingestellt. Der Abstand $\Delta\boldsymbol{x}_{12}$ wird konstant gehalten. Die Auswirkungen der Variation auf die Dynamik werden anhand der Zeit- und Frequenzdomänen Signale, $S_2(t)$ und $S_2(\omega)$ diskutiert, die in [Abbildung 6.6](#) abgebildet sind. Mit steigender

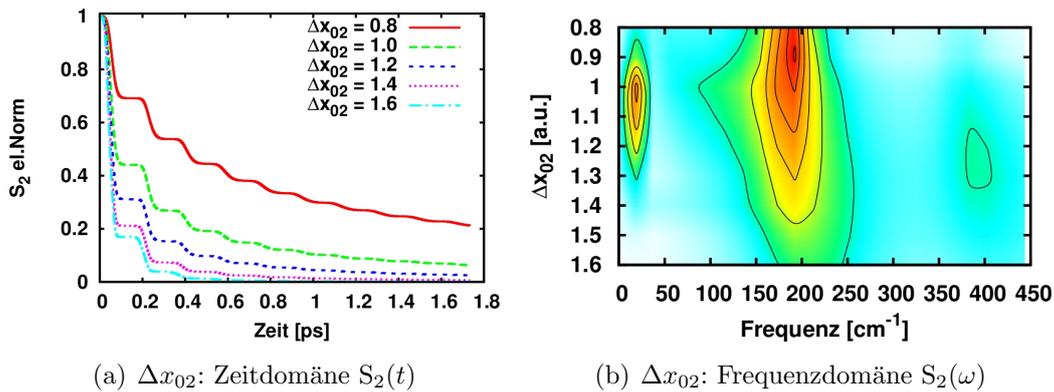


Abbildung 6.6: Mit zunehmender Auslenkung $\Delta\boldsymbol{x}_{02}$ des optisch aktiven Zustandes S_2 von der Geometrie des Grundzustandes S_0 rückt das generierte Wellenpaket in den energetischen Bereich der elektronischen Kopplung. Der einhergehende Anstieg der elektronischen Kopplungseffizienz ist deutlich in den Zerfallskurven der S_2 -Population $S_2(t)$ zu sehen. Der Anstieg der Kopplungseffizienz bewirkt einen Übergang von mono- zu biexponentiellem Charakter der Zerfallskurve. In der Frequenzdomäne treten die Fundamentale, die zweite Harmonische, sowie eine niederfrequente Komponente auf. Breite und Intensität der Signale sind von der Auslenkung $\Delta\boldsymbol{x}_{02}$ abhängig.

Verschiebung $\Delta\boldsymbol{x}_{02}$ verschiebt sich das Maximum der Franck-Condon Faktoren zu höheren Schwingungszuständen. Einhergehend damit erfährt ebenfalls das

Zentrum des erzeugten Wellenpaketes eine energetische Verschiebung entlang des Kopplungsgebietes von tiefen zu hohen Energien.

Betrachtet man die normierten transienten Signale der Zeitdomäne in [Abbildung 6.6\(a\)](#), so sieht man, dass mit Anregung steigender Schwingungszustände der Populationstransfer von S_2 nach S_1 schneller und effizienter wird. Der zunächst monoexponentielle Trend der Zerfallskurve nimmt mit zunehmender Effizienz des Kopplungsprozesses einen biexponentiellen Charakter an. Der biexponentielle Charakter bewirkt hier, dass besonders im ersten Kopplungsschritt eine Steigerung der Effizienz des Populationstransfers erreicht wird. Liegt das generierte Wellenpaket im energetischen Bereich der Kopplung, so kann die schnelle Komponente des biexponentiellen Zerfalls sogar eine Zerfallszeit unterhalb von 10 fs erreichen. Das Auftreten eines solchen ersten ultraschnellen Populationstransferschrittes wurde bereits in anderen theoretischen Arbeiten beobachtet [150, 217, 221].

In der Frequenzdomäne ([Abbildung 6.6\(b\)](#)) äußert sich die steigende Koppelungseffizienz in einer zunehmenden Verbreiterung des Signals der Fundamentalen. Begleitet von der Verbreiterung ist eine Änderung der Intensität, die nach einem kurzen Anstieg bei einer Verschiebung von $\Delta x_{02} = 0.9$ a.u. ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt. Mit steigender Energie des Wellenpaketes ist eine leichte Blauverschiebung des Signals der Fundamentalen zu beobachten. Neben der Fundamentalen sieht man zwei weitere Signale, deren Amplitude ebenfalls von der Franck-Condon Energie abhängt. Die Zwei-Quanten-Kohärenz um 400 cm^{-1} erreicht bei $\Delta x_{02} = 1.25$ a.u. ein Maximum. Das Signal um 20 cm^{-1} , das sein Maximum bei einer Verschiebung von $\Delta x_{02} = 1$ a.u. erreicht wurde in vorherigen Spektren ungekoppelter Systeme nicht beobachtet. Auf den Ursprung des Signals wird in [Abschnitt 6.5](#) im Rahmen der Interpretation der Ergebnisse näher eingegangen, es soll hier jedoch erwähnt werden, dass das Signal aus energetischen Verschiebungen resultiert, die durch die Kopplung induziert werden.

Energetische Lage der elektronischen Kopplung

Die energetische Lage des Kopplungselementes wird durch den Schnittpunkt der beiden koppelnden Potentiale von S_2 und S_1 bestimmt. Wie das Franck-Condon Gebiet, wird auch die elektronische Kopplung durch stabilisierende und destabilisierende Umgebungseffekte beeinflusst und spielt somit ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Analyse experimenteller Daten. Die energetische Lage der Kopp-

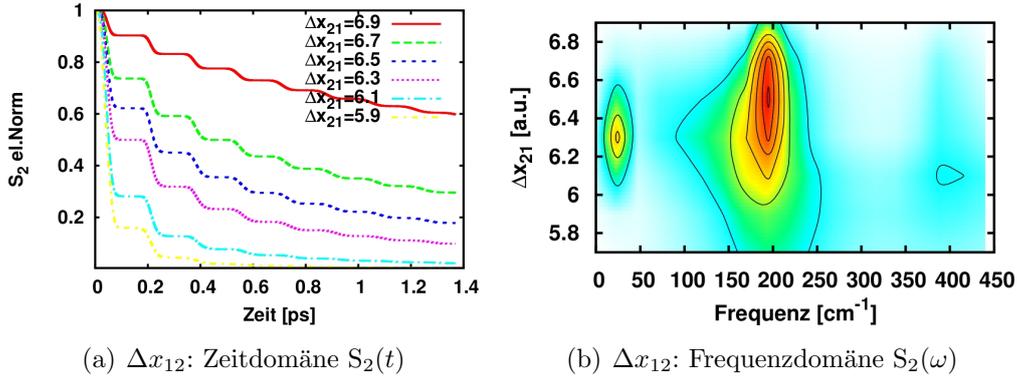


Abbildung 6.7: Mit abnehmender Auslenkung Δx_{12} zwischen den beiden angeregten elektronischen Zuständen S_2 und S_1 wird der energetische Bereich der Kopplung von höheren Schwingungszuständen in S_2 zu niedrigeren Energien verschoben, wodurch die Zustände des generierten Wellenpaketes stärker an den dunklen S_1 Zustand gekoppelt werden. Die einhergehende Zunahme der Kopplungseffizienz äußert sich wie bereits in [Abbildung 6.6\(a\)](#) in einem Anstieg des biexponentiellen Charakters der Kurven $S_2(t)$. Die Frequenzdomänensignale $S_2(\omega)$ weisen ähnliche Abhängigkeiten von der Kopplungseffizienz auf, wie sie bereits in [Abbildung 6.6\(b\)](#) beobachtet wurden.

lung lässt sich, bei festgehaltenem energetischen Abstand $\Delta \varepsilon_{12}$ zwischen den Minima der beiden Potentialflächen, durch die relative Verschiebung $\Delta \mathbf{x}_{12}$ zwischen S_2 und S_1 variieren (vgl. [Abbildung 3.1](#)). Für die Untersuchungen wird der Abstand der Potentialminima im Bereich $\Delta \mathbf{x}_{12} = [5.7; 6.9]$ a.u. in Schritten von 0.2 a.u. verändert. Die restlichen System-, wie Präparationsparameter entsprechen den eingangs gewählten Werten und werden konstant gehalten.

Mit sinkendem Abstand der beiden Potentiale verschiebt sich das Zentrum der elektronischen Kopplung zu niedrigeren Energien. Bei festgehaltenen Anregungsparametern entspricht dies einer Verschiebung der effizient gekoppelten Schwingungslevel des angeregten Wellenpaketes von hochenergetischen Schwingungszuständen in Richtung des Schwingungsgrundzustandes $|\psi_{S_2,0}\rangle$. Während im Falle der Variation des Franck-Condon Gebietes das Wellenpaket im energetischen Bereich der Kopplung verschoben wurde, wird hier die Kopplung im energetischen Bereich des Wellenpaketes verschoben. Die resultierenden Signale, $S_2(t)$ und $S_2(\omega)$, in [Abbildung 6.7](#) weisen starke Ähnlichkeit zu den Signalen in [Abbildung 6.6](#) auf. Die normierten Signale $S_2(t)$ in [Abbildung 6.7\(a\)](#) zeigen eine

zunehmende Steigerung der Kopplungseffizienz mit energetischer Verschiebung der Kopplungsregion in Richtung des Schwingungsgrundzustandes. Wie im Falle der Änderung des Franck-Condon Gebietes führt auch hier eine zunehmende Kopplungsgeschwindigkeit zu einer zunehmenden biexponentiellen Form der Zerfallskurve, die sich primär aus der Zunahme des Populationstransfers während des ersten Kopplungsschrittes ergibt.

Die Abhängigkeit des Signals in der Frequenzdomäne von der energetischen Verschiebung der Kopplungsregion in [Abbildung 6.7\(b\)](#) zeigt ebenfalls Ähnlichkeiten zu den Signalen in [Abbildung 6.6\(b\)](#). Der Verlauf der Signalintensitäten, der Breiten der Signale, sowie der leichten Verschiebungen mit zunehmender Kopplungseffizienz entspricht den zuvor geschilderten. Auch hier sind in den Bereichen um 20 cm^{-1} , 190 cm^{-1} und 400 cm^{-1} drei Signale zu erkennen, deren Amplitudenmaxima bei steigender Kopplungseffizienz in der gleichen Reihenfolge erreicht werden. Die Zuordnung der Amplitudenmaxima zu ihren Zerfallskurven ergeben dieselben Zerfallszeiten, die durch die entsprechende Zuordnung in [Abbildung 6.6](#) erhalten werden.

Die Ähnlichkeit der Signale unter Variation der energetischen Bereiche des Wellenpaketes und der Kopplungsregion zeigt, dass durch die Kopplung eine charakteristische energetische Verschiebung der Energiezustände erfolgt. Die energetischen und dynamischen Eigenschaften im Bereich der Kopplungsregion, die durch elektronische Anregung im Molekül angesprochen werden spiegeln sich in den Eigenschaften der Signale in Zeit- und Frequenzdomäne wider. Durch Variationen der energetischen Beziehung zwischen Wellenpaket und Kopplungsregion können Kopplungseffizienz, so wie die energetische Landschaft der Kopplung gescannt werden. Analoge Beziehungen können daher durch eine Variation des Lösemittels mit entsprechenden Auswirkungen auf die energetischen Faktoren des Moleküls erwartet werden.

6.2.2 Einfluss der Zentralfrequenz

Durch Variation systemspezifischer Parameter konnte in [Unterabschnitt 6.2.1](#) gezeigt werden, dass die charakteristische energetische Landschaft im Bereich der Kopplung durch relative energetische Verschiebungen zwischen induziertem Wellenpaket und Kopplungsregion spektroskopisch erfasst werden kann. Eine Verschiebung des Zentrums des Wellenpaketes wird unter konstanten Systemparametern auch durch Variation der Zentralfrequenz des anregenden Laserfeldes

erreicht. Unter Verwendung der eingangs gewählten Modellparameter wird im Folgenden gezeigt, dass sich die energetische Landschaft der Kopplungsregion des Modellsystems ebenfalls durch Abstimmen der Zentralfrequenz erreichen lässt. Dazu wird die Zentralfrequenz im Bereich von $\omega_0 = [506; 478]$ nm in schrittweisen, die etwa zwei Schwingungsquanten der betrachteten Mode entsprechen, verändert. Die Signale $S_2(t)$ und $S_2(\omega)$ unter Variation der Zentralfrequenz sind in [Abbildung 6.8](#) gezeigt. Durch den Anstieg der Zentralfrequenz

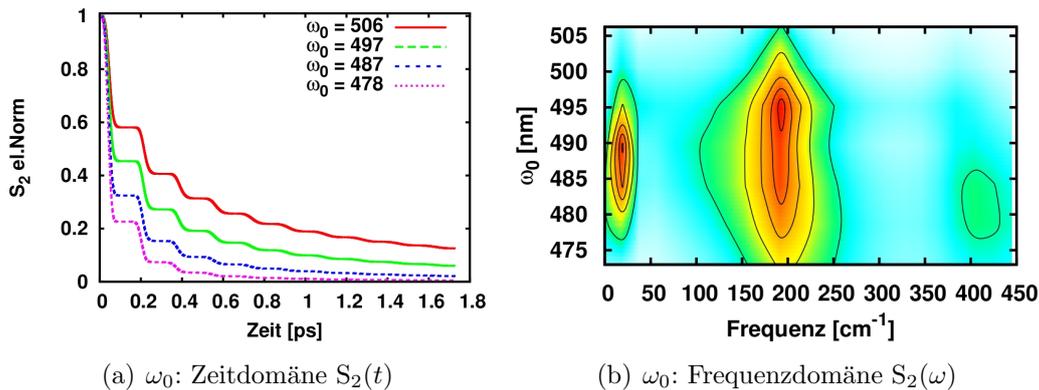


Abbildung 6.8: Wird die Anregungsenergie des Laserfeldes erhöht, so wird das Zentrum des Wellenpaketes entlang des energetischen Bereiches der Kopplungsregion verschoben. Hierdurch lassen sich die Eigenschaften der Kopplungsregion scannen. Die Zeitdomänensignale $S_2(t)$ spiegeln die Koppungseffizienz wider, während die Frequenzdomänensignale $S_2(\omega)$ Informationen über den energetischen Bereich des Systems in der Kopplungsregion enthalten.

wird das Zentrum der Gauss-Verteilung über die Schwingungszustände des angeregten Wellenpaketes zu höheren Schwingungszuständen verschoben. Auch hier beobachtet man mit zunehmender Energie des Wellenpaketes in den normierten Signalen der Zeitdomäne ([Abbildung 6.8\(a\)](#)) einen Anstieg des biexponentiellen Charakters der Zerfallskurven. Die Spektren der Frequenzdomäne in [Abbildung 6.8\(b\)](#) weisen ebenfalls dieselben Merkmale der Amplitudenverteilungen auf, die zuvor beschrieben wurden. Auch die Zuordnung der Amplitudenmaxima zu ihren Zeitdomänen-Signalen ergeben dieselben Zerfallszeiten wie im Falle der Änderung der systemspezifischen Parameter in [Unterabschnitt 6.2.1](#).

Die Beobachtungen zeigen, dass durch Variation der Zentralfrequenz im energetischen Bereich der Kopplungsregion, ein Scannen der Koppungseffizienz und

der charakteristischen energetischen Landschaft der Kopplungsregion erreicht werden kann.

6.3 Modelle zweidimensionaler elektronisch gekoppelter Systeme

In [Abschnitt 6.2](#) wurde an eindimensionalen Modellsystemen gezeigt, dass der elektronische Kopplungsprozess wesentlich von den energetischen Eigenschaften der angeregten Schwingungszustände in der Kopplungsregion ergeben. Bei dem Übergang der Betrachtung von eindimensionalen auf höher dimensionale Systeme nimmt die Koordinatenabhängigkeit der Kopplungsregion ein weiteres zentrales Kriterium für den Vorgang der internen Konversion ein. Wie bereits im eindimensionalen Fall wird die Kopplungsregion auch in höher dimensionalen Systemen durch die Schnittlinie bzw. -fläche zwischen den koppelnden Potentialflächen definiert. Ihre Koordinatenabhängigkeit ergibt sich aus den unterschied-

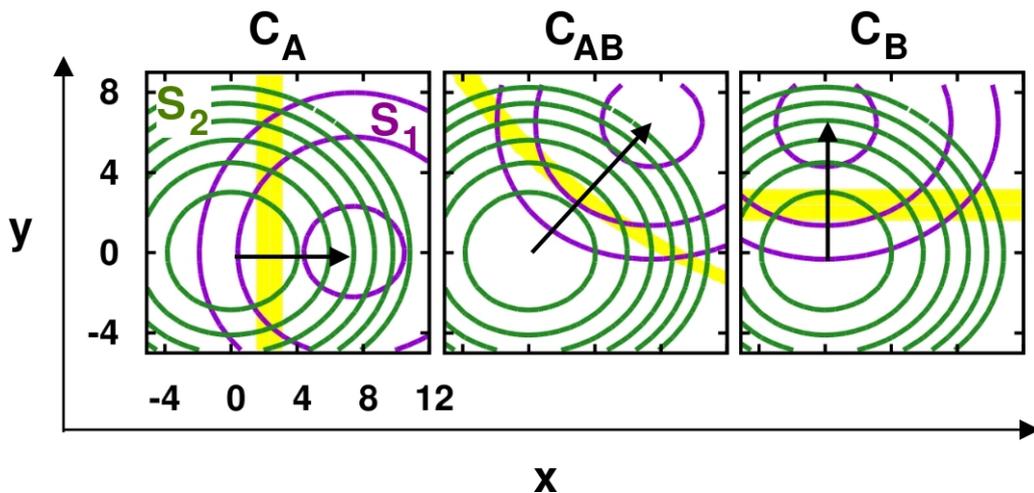


Abbildung 6.9: Durch die Verschiebung $(\Delta x_{12}, \Delta y_{12})$ (schwarzer Pfeil) zwischen den Potentialflächen der angeregten elektronischen Potentialflächen S_2 und S_1 wird festgelegt, ob sich die die die Kopplungsregion (gelb) in Richtung der Mode A (C_A), in Richtung beider Moden (C_{AB}) oder in Richtung der Mode B (C_B) befindet.

lichen Auslenkungen der einzelnen Potentialflächen entlang der betrachteten

Moden. Unter Beschränkung auf zwei Franck-Condon aktive Moden \mathbf{A} und \mathbf{B} mit den Koordinaten \mathbf{x} und \mathbf{y} können drei wesentliche Fälle unterschieden werden, die in [Abbildung 6.9](#) dargestellt sind. Um eine Unterscheidung zwischen Kombinationsmoden und höheren Harmonischen zu gewährleisten und einen Vergleich zu Dynamik und Spektren ungekoppelter Systeme zu erhalten, soll dabei für das zweidimensionale Modellsystem auf die in [Kapitel 5](#) eingeführten Potentialflächen mit den Frequenzen $\omega_A = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 900 \text{ cm}^{-1}$ zurückgegriffen werden. Dabei werden, wie in [Abschnitt 6.1](#), äquivalente Topographien für die drei elektronischen Zustände S_0 , S_1 und S_2 angenommen. Die genauen Systemparameter können [Tabelle 6.1](#) entnommen werden. In erstem Fall ([Abbildung 6.9](#), links (\mathbf{C}_A)) unterscheiden sich die Koordinaten der beiden Minima der Potentialflächen S_2 und S_1 nur in der Koordinate \mathbf{x} . Die Auslenkung zwischen den beiden Potentialflächen wird hier durch den Vektor $\Delta\mathbf{X}_{12} = (\Delta\mathbf{x}_{12}, 0)$ beschrieben, der als schwarzer Pfeil gekennzeichnet ist. Die Schnittlinie zwischen den Potentialflächen befindet sich in diesem Fall in Richtung der Koordinate \mathbf{x} . Die resultierende Kopplungsregion, lässt sich wie in [Abschnitt 6.1](#), als Gauss-Funktion um die Schnittlinie nähern und ist in gelb gekennzeichnet. Wird, wie im zweiten Fall ([Abbildung 6.9](#), Mitte (\mathbf{C}_{AB})), die Auslenkung zwischen den Potentialflächen S_2 und S_1 durch den Vektor $\Delta\mathbf{X}_{12} = (\Delta\mathbf{x}_{12}, \Delta\mathbf{y}_{12})$ beschrieben, so resultiert eine Schnittlinie, die von den beiden Koordinaten \mathbf{x} und \mathbf{y} abhängt. Der dritte Fall ([Abbildung 6.9](#), rechts (\mathbf{C}_B)), der einer Auslenkung zwischen den Potentialflächen durch den Vektor $\Delta\mathbf{X}_{12} = (0, \Delta\mathbf{y}_{12})$ entspricht, resultiert in einer Schnittlinie, die durch eine Auslenkung der Koordinate \mathbf{y} erreicht wird. Die Unterschiede der durch Fourier limitierte Anregung induzierten Dynamik und der resultierenden spektralen Eigenschaften der Modelle \mathbf{C}_A , \mathbf{C}_{AB} und \mathbf{C}_B sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Modell	$(\omega_A, \omega_B) [\text{cm}^{-1}]$	Δx_{02}	Δy_{02}	Δx_{12}	Δy_{12}	$(\Delta\epsilon_{02}, \Delta\epsilon_{12}) [\text{nm}]$
\mathbf{C}_A	(500, 900)	2.6	3.0	7.4	0	(13630, 5000)
\mathbf{C}_{AB}	(500, 900)	2.6	3.0	7.4	6.5	(13630, 5000)
\mathbf{C}_B	(500, 900)	2.6	3.0	0	6.5	(13630, 5000)

Tabelle 6.1: Modellparameter der zweidimensionalen elektronisch gekoppelten Modellsysteme. Längeneinheiten sind in dimensionslosen Koordinaten angegeben. Parameter der Morsepotentiale entsprechen [Tabelle 5.1](#).

6.4 Fourier limitierte Anregung

Da sich die Modelle C_A , C_{AB} und C_B nicht in den Koordinaten der Potentialflächen S_0 und S_2 unterscheiden, sind auch die Franck-Condon Aktivitäten der beiden betrachteten Moden A und B in den einzelnen Modellen äquivalent. Unterschiede in der Dynamik der verschiedenen Modelle sind daher rein auf die Natur der elektronischen Kopplung zurückzuführen.

Wie in dem Falle elektronisch ungekoppelter Potentialflächen in [Kapitel 5](#), wird auch hier durch Fourier limitierte Anregung eine Wellenpaketdynamik in dem optisch aktiven Zustand S_2 induziert, deren Trajektorie des Orts-Erwartungswertes eine Lissajous-Figur beschreibt. Die resultierenden Lissajous-

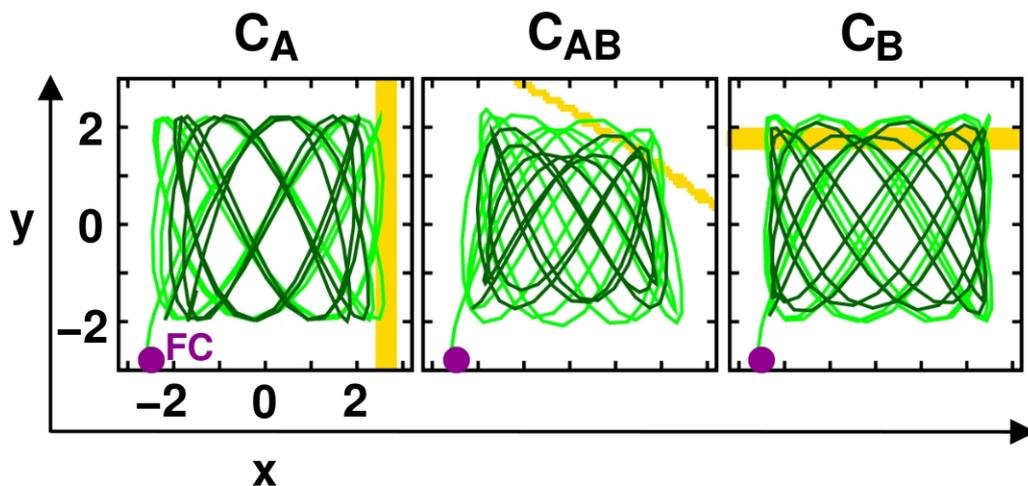


Abbildung 6.10: Lissajous-Figuren der Trajektorien des Wellenpaketes auf den elektronisch gekoppelten S_2 -Flächen. Die Kopplungselemente (gelb) in den unterschiedlichen Richtungen ($(\mathbf{x}, 0)$, (\mathbf{x}, \mathbf{y}) und $(0, \mathbf{y})$) bewirken eine Reduktion der Auslenkungen der Trajektorien in den entsprechenden Richtungen und einhergehend damit eine Verzerrung der Lissajous-Figuren.

Figuren der S_2 -Dynamik in den drei Modellen während der ersten zwei Lissajous-Perioden sind in [Abbildung 6.10](#) gezeigt. In einem Vergleich mit der Trajektorie der ungekoppelten Dynamik in [Abbildung 5.2](#) wird bereits deutlich, dass sich für die Dynamik der einzelnen Modellsysteme Abweichungen von der regelmäßigen Lissajous-Figur des ungekoppelten Falles ergeben, die eine Abhängigkeit von den Koordinaten der Kopplungsregion aufweisen. Die Trajektorien der elek-

tronisch gekoppelten Systeme während der ersten (hellgrün) und der zweiten Lissajous-Periode (dunkelgrün) zeigen deutliche Unterschiede. Der durch die elektronische Kopplung induzierte energetische Verlust auf S_2 äußert sich hier mit fortschreitender Zeit in einer zunehmenden Verzerrung der Trajektorien der Wellenpaketdynamik. Die drei Modellsysteme unterscheiden sich, wie bereits beschrieben, durch die Koordinaten ihrer Kopplungsregionen. Da eine Kopplung zwischen den beiden angeregten Potentialflächen S_2 und S_1 stattfindet, wenn das Wellenpaket sich im lokalen Bereich der Kopplungsregion befindet, wirkt sich hier die Dynamik der einzelnen Moden unterschiedlich auf den Kopplungsprozess aus. In Modellsystem \mathbf{C}_A findet ein Überlapp des Wellenpaketes mit der Kopplungsregion bei maximaler Auslenkung des Wellenpaketes in Richtung der Koordinate \mathbf{x} der Mode \mathbf{A} statt, die aus diesem Grund als Kopplungsmode bezeichnet werden soll. Da das Kopplungselement hier lediglich von der Koordinate \mathbf{x} abhängt, ist auch der Überlapp des Wellenpaketes mit der Kopplungsregion unabhängig von dem Wert der Koordinate \mathbf{y} . Die Koordinate der Mode \mathbf{B} hat somit keinerlei Einfluss auf den Kopplungsprozess und wird daher als Zuschauer- oder auch Spektatormode bezeichnet. Die Vertauschung der Rollen der beiden Koordinaten bezüglich des Kopplungsprozesses führt zu Modellsystem \mathbf{C}_B , in dem die Mode \mathbf{B} die Kopplungsmode beschreibt, während hier \mathbf{A} als Spektatormode fungiert. In Modellsystem \mathbf{C}_{AB} dagegen, ist die Kopplungsregion von beiden Koordinaten \mathbf{x} und \mathbf{y} abhängig, wodurch beide Moden \mathbf{A} und \mathbf{B} zu prozesstreibenden Kopplungsmoden werden. Der Vergleich der Trajektorien der beiden Modellsysteme \mathbf{C}_A und \mathbf{C}_B zeigt, dass sich die beschriebenen Verzerrungen aus einer Reduktion der Auslenkung der Wellenpaketdynamik vornehmlich in Richtung der entsprechenden Kopplungsmode ergeben. Im Falle des Modellsystems \mathbf{C}_{AB} wirkt sich der energetische Verlust durch die Kopplung auf die Auslenkung entlang beider Moden aus.

Der Prozess der internen Konversion, der durch die zeitabhängigen Zerfallskurven der S_2 -Populationen in den unterschiedlichen Modellen \mathbf{C}_A , \mathbf{C}_B und \mathbf{C}_{AB} verfolgt werden kann, spiegelt die beschriebene Dynamik wider ([Abbildung 6.11](#)). In Analogie zu dem eindimensionalen Fall in [Abbildung 6.3](#) zeigen die Zerfallskurven der Modelle mit nur einer Kopplungsmode, \mathbf{C}_A und \mathbf{C}_B , Stufen mit regelmäßigen Abständen, die der klassischen Periodendauer der jeweiligen Kopplungsmode entsprechen. In den regelmäßigen Kopplungsschritten wird deutlich, dass der Prozess der internen Konversion unabhängig von der Spektatormode, lediglich von der Dynamik der Kopplungsmode getrieben wird. Im

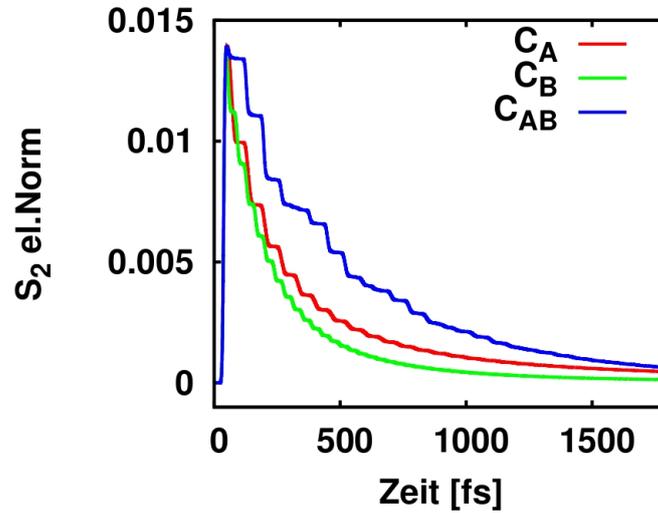


Abbildung 6.11: Der Normverlust der S_2 -Population zeigt unterschiedliche Stufen für die verschiedenen 2 dimensionalen Systeme C_A , C_B und C_{AB} . In den Systemen C_A und C_B sind die Repetitionsraten der Kopplungsschritte regelmäßig und entsprechen in etwa den klassischen Oszillationsperioden der Kopplungsmoden A , bzw. B . Die Zerfallskurve des Systems C_{AB} weist dagegen unregelmäßige Kopplungsschritte auf.

Falle des Modellsystems C_{AB} dagegen sind unregelmäßige Kopplungsschritte zu erkennen, die auf die Beteiligung unterschiedlicher Moden an dem Kopplungsprozess hindeuten. Durch die Abhängigkeit des Kopplungsprozesses von beiden Koordinaten wird im Falle des Modells C_{AB} die Kopplungseffizienz im Gegensatz zu den Modellen mit nur einer Kopplungsmode erheblich vermindert. Um vergleichbare Lebenszeiten des S_2 -Zustandes für die verschiedenen Modelle zu erzielen, muss daher bei äquivalenten Verschiebungen der Potentialflächen S_2 und S_1 die Kopplungsstärke des Modells C_{AB} erheblich angehoben werden.

Die beschriebene Dynamik der induzierten Wellenpakete auf S_2 , sowie das Kopplungsverhalten der drei Modellsysteme hat ebenfalls auf die entsprechenden Spektren in der Frequenzdomäne unterschiedliche Auswirkungen. Während die Spektren $P(\omega)$ und $S_2(\omega)$ im Falle des eindimensionalen Modells (Abbil-

ung 6.5) noch zu vergleichbaren Resultaten führten, sind unter Hinzunahme weiterer Dimensionen erhebliche Differenzen zwischen den verschiedenen Spektren zu beobachten.

Die durch Fourier limitierte Anregung erzeugte Polarisation $P(t)$ kann, wie in [Abschnitt 3.2](#) vorgestellt, über die Korrelationsfunktion (2.89) direkt mit der induzierten Wellenpaketbewegung in Verbindung gebracht werden. In [Abschnitt 5.3](#) wurde bereits die Dynamik in zweidimensionalen elektronisch ungekoppelten Systemen und die induzierten Spektren der Zeit- und Frequenzdomäne, $P(t)$ und $P(\omega)$, vorgestellt ([Abbildung 5.4](#)). Die Lissajous-Figur, die durch die Dynamik des induzierten Wellenpaketes während der Detektionsphase beschrieben wird, resultiert hier in einer Veränderung des zeitabhängigen Überlapps zwischen Ausgangszustand und propagierendem Wellenpaket, dessen Fourier-Transformierte die energetischen Eigenschaften des Systems widerspiegelt. Die Frequenzdomänenspektren des elektronisch ungekoppelten Systems werden vornehmlich von den Frequenzen der beiden betrachteten Moden $\omega_A = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 900 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Mit zumeist geringeren Intensitäten werden daneben auch Frequenzen der Kombinationsmoden beobachtet. Ein Vergleich mit den normierten Polarisationen $P(\omega)$ der elektronisch gekoppelten Modelle C_A , C_B , und C_{AB} in [Abbildung 6.12](#) zeigt, dass die Kopplung sich auf die Intensitäten einzelner Peaks auswirkt. Frequenzen der Kombinationsmoden sind geringer gewichtet, als im Falle des elektronisch ungekoppelten Systems. Betrachtet man die Spektren der Modelle mit einer Kopplungs- und einer Spektatormode, C_A und C_B , so sieht man, dass durch die Kopplung das Verhältnis der Amplituden der Kopplungs- und Spektatormoden beeinflusst wird. Der durch die elektronische Kopplung induzierte energetische Verlust in der Kopplungsmode, der sich, wie zuvor beschrieben, in einer Verzerrung der Lissajous-Figur äußert, führt durch die reduzierte Auslenkung der Wellenpakettrajektorie in Richtung der Kopplungsmode zu einer absinkenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wellenpaketes in der Franck-Condon Region. Die damit verbundene Dämpfung des Überlappintegrals mit dem Ausgangszustand führt in der Frequenzdomäne zu einem Verlust der Intensität in der Kopplungsmode. Die Frequenz der Spektatormode dominiert das Spektrum, während die Amplitude der prozesstreibenden Kopplungsmode deutlich reduziert ist und sich nicht mehr klar von Multiquantenkohärenzen unterscheiden lässt. Lediglich in dem Spektrum des Systems C_{AB} sind die Kopplungsmoden deutlich zu erkennen, da hier keine Spektatormoden mit dominierenden Intensitäten vorhanden sind.

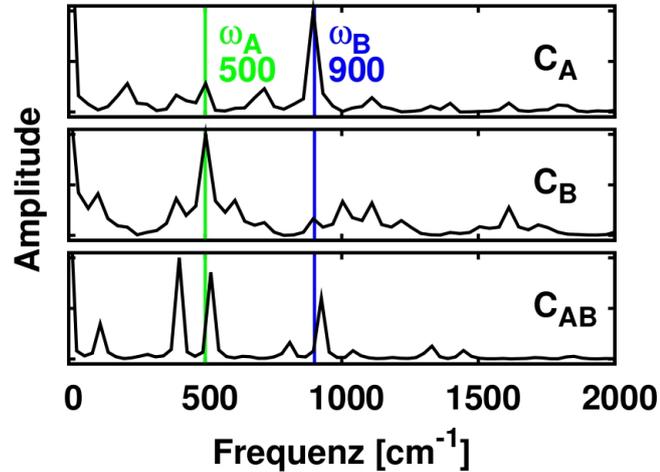


Abbildung 6.12: Durch die elektronische Kopplung wird das Intensitätsverhältnis der Frequenzen der Kopplungs- und Spektatormoden in den Spektren $P(\omega)$ beeinflusst. Die normierten Spektren der Modellsysteme C_A und C_B , mit einer Kopplungs- und einer Spektatormode, werden von der Frequenz der Spektatormode dominiert. Durch die reduzierte Amplitude ist die Kopplungsmode von Multiquantenkohärenzen nicht zu unterscheiden. Da in Modellsystem C_{AB} keine dominierende Spektatormode vorhanden ist, sind hier die beiden Kopplungsmoden noch zu erkennen.

Während die Spektren $P(\omega)$ in [Abbildung 6.12](#) von den Frequenzen der Spektatormoden dominiert werden und die Kopplungsmoden geringe Intensitäten aufweisen, zeigen die Spektren $S_2(\omega)$ in [Abbildung 6.13](#) ein konträres Verhalten. Wie sich bereits aus den regelmäßigen Stufen der Zerfallskurven der Modelle C_A und C_B in [Abbildung 6.11](#) vermuten lässt, werden die resultierenden Spektren von der Dynamik bzw. den Energien der Kopplungsmode bestimmt. Betrachtet man das Spektrum $S_2(\omega)$ des Modells C_A , so sieht man ein breites Spektrum dessen globales Maximum sich im Bereich der Kopplungsmode $A = 500 \text{ cm}^{-1}$ befindet. Weitere Nebenmaxima sind etwas oberhalb der doppelten Kopplungsfrequenz bei 1050 cm^{-1} , sowie bei niedrigen Frequenzen im

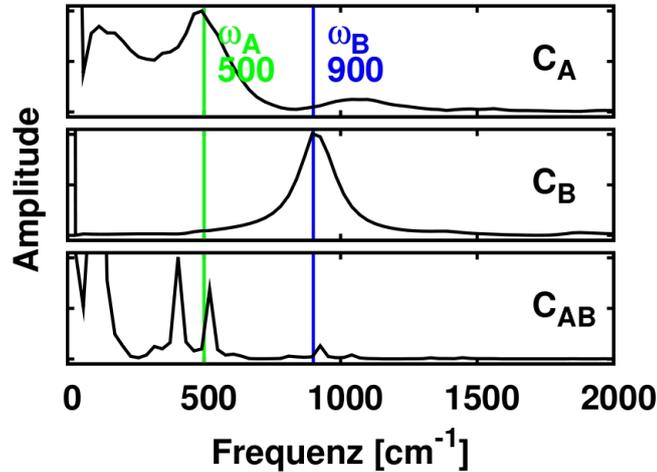


Abbildung 6.13: Die Spektren $S_2(\omega)$ der drei Modelle C_A , C_B und C_{AB} enthalten lediglich die Frequenzen der Kopplungsmoden, deren Dynamik für den Prozess der internen Konversion verantwortlich sind. Spektatormoden, die nicht an dem elektronischen Kopplungsprozess beteiligt sind erscheinen nicht im Spektrum.

Bereich um 100 cm^{-1} zu sehen. Im Gegensatz zu den Spektren $P(\omega)$ ist die Spektatormode $B = 900 \text{ cm}^{-1}$ in dem Spektrum $S_2(\omega)$ nicht zu sehen. Ähnliche Beobachtungen werden im Falle des Modells der schnelleren Kopplungsmode C_B gemacht. Das Spektrum wird dominiert von einem breiten Peak im Bereich der Kopplungsmode $B = 900 \text{ cm}^{-1}$. Um 1800 cm^{-1} ist hier nur schwach das Signal der zweiten Harmonischen zu erkennen. Auch hier tritt die Frequenz der Spektatormode $A = 500 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum $S_2(\omega)$ nicht auf. Die unregelmäßigen Stufen der Zerfallskurve $S_2(t)$ des Modells C_{AB} deuten bereits darauf hin, dass das Spektrum $S_2(\omega)$ in diesem Fall von beiden Kopplungsmoden bestimmt wird. Durch die starke Kopplung erfahren die Signale der beiden Kopplungsmoden hier eine leichte Verschiebung um $\delta\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Frequenzen. Unter der gewählten Verschiebung der Potentialflächen hat das Signal der langsamen Kopplungsmode eine deutlich höhere Amplitude als das der schnellen

Kopplungsmode. Die energetische Charakteristik des Systems und des Kopplungselementes führen hier dazu, dass aus der breiten Frequenzverteilung, die im Falle einer einzelnen Kopplungsmode zu sehen waren, nur selektive Komponenten an dem Kopplungsprozess teilnehmen. Das niederfrequente Signal um 100 cm^{-1} , das bereits in Modellsystem C_A zu erkennen war erhält eine sehr hohe Amplitude. Auch das Signal der Kombinationsmode $\omega_B - \omega_A = 400 \text{ cm}^{-1}$ ist deutlich zu sehen.

Die beschriebenen Ergebnisse der zweidimensionalen Modelle lassen sich ebenfalls auf das Modellsystem des β -Carotin aus [Abschnitt 6.2](#) übertragen. Hier ist noch nicht klar, welche Schwingungsmode als prozesstreibende Kopplungsmode fungiert. Vermutet wird jedoch, dass im Falle der elektronischen Kopplung zwischen S_2 und S_1 eine niederfrequente Mode diese Aufgabe übernimmt [222], während transiente Spektren klar von hochfrequenten Moden dominiert werden. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Kopplungsmoden auf die Spektren $S_2(\omega)$ zu untersuchen, wurde daher das eindimensionale Modellsystem für β -Carotin um eine $C-C$ -Streckmode einer Frequenz von $\omega_B = 1150 \text{ cm}^{-1}$ erweitert, die häufig für die Dynamik in S_1 verantwortlich gemacht wird. In Analogie zu den zweidimensionalen Modellen in [Abschnitt 6.3](#) wurden drei Modellsysteme konstruiert, die sich in der Funktion ihrer Moden als Kopplungsmoden unterscheiden. Die resultierenden Spektren $S_2(\omega)$ sind in [Abbildung 6.14](#) gezeigt. Trotz des großen Frequenzunterschiedes der betrachteten Moden, sind auch hier deutlich die zuvor beschriebenen Effekte zu erkennen. In den zweidimensionalen Modellsysteme C_{178} , bzw. C_{1150} , sind lediglich die Moden von $\omega_A = 178 \text{ cm}^{-1}$, bzw. $\omega_B = 1150 \text{ cm}^{-1}$ Kopplungsmoden, während die jeweiligen Komplementärmoden nicht an der Kopplungsdynamik beteiligt sind. Klar ist zu sehen, dass lediglich die Kopplungsmoden in den normierten Spektren $S_2(\omega)$ auftreten. In den Spektren des Modellsystems $C_{178,1150}$ dagegen, in dem beide Moden prozesstreibend sind, sind beide Kopplungsmoden zu sehen.

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass sich die lokale Struktur der Potentialflächen und des Kopplungselementes in unterschiedlicher Weise auf die vorhandenen Moden und die Dynamik des Kopplungsprozesses auswirken. Die resultierenden Unterschiede in der Reaktivität der vorhandenen Moden wirken sich ebenfalls auf die experimentell zugänglichen Messresultate aus. Durch geschickte Wahl der spektroskopischen Methode kann die Information auf die reaktiven Moden reduziert werden, indem der zeitliche Populationstransfer zwischen den koppelnden Moden betrachtet wird.

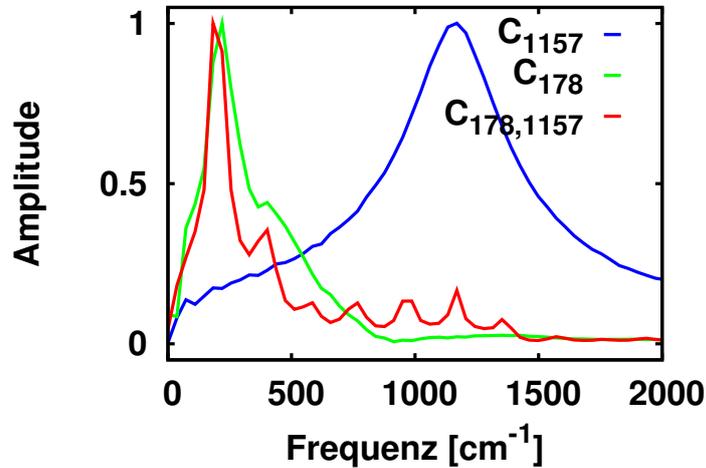


Abbildung 6.14: Auch in zweidimensionalen Modellsystemen zu β -Carotin, die sich in Analogie zu den zweidimensionalen Modellsystemen in [Abbildung 6.9](#) durch die Funktionalität ihrer Moden als Kopplungs- und Spektatormoden unterscheiden, ist trotz des großen energetischen Unterschiedes der betrachteten Moden $\omega_A = 178 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 1150 \text{ cm}^{-1}$ deutlich zu sehen, dass das Spektrum $S_2(\omega)$ nur die Frequenzen der Kopplungsmoden enthält.

6.5 Analytische Betrachtung

Die Resultate der vorhergehenden Untersuchung an elektronisch gekoppelten Systemen können anhand der Bewegungsgleichungen in der Dichtematrixdarstellung verstanden werden. Da nach Laseranregung kein Populationstransfer mit dem elektronischen Grundzustand S_0 mehr stattfindet, ist dieser nicht an dem Kopplungsprozess beteiligt und es genügt, die Betrachtung auf die Dynamik der elektronisch angeregten Zustände S_1 und S_2 zu beschränken. Der Hamilton-Operator des elektronisch gekoppelten Systems kann in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil zerlegt werden. Der kohärente Anteil \mathbf{H}^0 beschreibt die Dynamik der elektronisch gekoppelten Potentialflächen S_2 und S_1 unter Einfluss der elektronischen Kopplung \mathbf{C}_{12} . Durch den inkohärenten Anteil \mathbf{H}^Γ wird

der Relaxationsprozess auf S_1 beschrieben, der wie in [Abschnitt 6.1](#) erwähnt, einen Rückfluss der Population von S_1 nach S_2 verhindert.

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^\Gamma \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{T} + \mathbf{V}_{S_1} & \mathbf{C}_{12} \\ \mathbf{C}_{12} & \mathbf{T} + \mathbf{V}_{S_2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Gamma_{S_1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix, die durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.15) beschrieben wird, lautet somit:

$$\begin{aligned} \partial_t \rho &= \mathcal{L}^0 \rho + \mathcal{L}^\Gamma \rho \\ &= i [\rho, \mathbf{H}^0] + \mathcal{L}^{\Gamma_{S_1}} \rho \end{aligned} \quad (6.4)$$

Während elektronische Anregung, sowie Detektion aufgrund der Symmetrien der elektronischen Zustände in der Basis der ungekoppelten Zustände stattfinden, wird aus (6.4) klar, dass der Entwicklung des molekularen Systems die Energien E_n^D der Eigenbasis des gekoppelten Systems zugrunde liegt⁴ [202]. Diese können durch Diagonalisierung von \mathbf{H}^0 erhalten werden. Nach (2.33) und (2.34) ergibt sich die zeitliche Entwicklung der Matrixelemente des Dichteoperators in der diagonalisierten Basis zu:

$$\partial_t \rho_{nn} = \sum_k^N [\Gamma_{kn}^{S_1, D} \rho_{kk} - \Gamma_{nk}^{S_1, D} \rho_{nn}] \quad (6.5)$$

$$\partial_t \rho_{nm} = -i [(E_n^D - E_m^D) \rho_{nm}] \quad (6.6)$$

Wie bereits in elektronisch ungekoppelten Systemen, bewirkt auch hier die zeitliche Entwicklung der Kohärenzen ρ_{nm} in (6.6) das Laufen des Wellenpaketes. Auch in der Darstellung der ungekoppelten Basis, die die Grundlage für die spektroskopische Erfassung des Systems bildet, entwickelt sich das System unter den Energien des gekoppelten Systems. Durch die Wirkung der elektronischen Kopplung in der Basis der ungekoppelten Zustände (6.7), ist hier zusätzlich ein Populationstransfer zwischen den Zuständen zu sehen, der in Zeiten auftritt, in denen das Wellenpaket $|\psi_{S_2}\rangle$ sich im lokalen Bereich der Kopplung befindet.

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^0 |\Psi\rangle &= \begin{pmatrix} \mathbf{T} + \mathbf{V}_{S_1} & \mathbf{C}_{12} \\ \mathbf{C}_{12} & \mathbf{T} + \mathbf{V}_{S_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} E_{S_1} |\psi_{S_1}\rangle + \mathbf{C}_{12} |\psi_{S_2}\rangle \\ E_{S_2} |\psi_{S_2}\rangle + \mathbf{C}_{12} |\psi_{S_1}\rangle \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.7)$$

⁴Durch ein hochgestelltes D wird die Basis des diagonalisierten Systems gekennzeichnet.

Der Rücktransfer von S_1 nach S_2 wird durch Wirkung des Operators Γ_{S_1} vermieden. Wie in (6.5) zusehen ist, bewirkt dieser einen inkohärenten Relaxationsprozess auf S_1 , wodurch das Wellenpaket aus dem energetischen Einflussbereich der Kopplung gelenkt wird. Durch die fehlende Rückkopplung entsteht der in [Abbildung 6.3](#) beobachtete exponentielle Zerfall der S_2 -Population. Anhand der Variation von System- und Präparationsparametern wurde in [Unterabschnitt 6.2.1](#) gezeigt, dass die Kopplungseffizienz stark von den energetischen Beziehungen zwischen induziertem Wellenpaket und Kopplungsregion abhängt. Mit steigender Kopplungseffizienz wurde hier ein zunehmend biexponentieller Charakter der Zerfallskurven $S_2(t)$ beobachtet. Der biexponentielle Zerfall, der häufig durch Beteiligung zusätzlicher Schwingungsmoden an dem Prozess erklärt wird, tritt hier bereits im Falle des eindimensionalen Modellsystems auf. In Dichtematrixpropagationen wirkten sich starke Schwingungsdephasierung auf S_2 nicht auf S_2 -Lebenszeiten aus⁵. Der biexponentielle Charakter der Zerfallskurven bleibt hier erhalten. Lediglich die Stufen der Zerfallskurven, die aus der Kohärenz des Wellenpaketes in S_2 resultieren, werden durch Zerstörung der Kohärenz ausgeglichen. Untersuchungen der Dynamik des Modellsystems unter Anregung einzelner Schwingungszustände auf S_2 zeigten, dass diese jeweils monoexponentielle Zerfallskurven aufweisen, deren Zerfallszeiten im energetischen Bereich der Kopplung stark ansteigen⁵. Die Zerfallskurven von S_2 ergeben sich aus der Überlagerung der angeregten Schwingungszustände in dem generierten Wellenpaket. Der biexponentielle Charakter resultiert aus der Summe der monoexponentiellen Zerfallskurven der einzelnen Schwingungszustände mit stark differierenden Zerfallskonstanten. Hier wird deutlich, dass für eine Interpretation der Spektren im Femtosekundenbereich die explizite Betrachtung der einzelnen Schwingungszustände unabdingbar ist.

Dass neben Informationen über die Kopplungseffizienz in der zeitlichen Änderungen der Population $S_2(t)$ auch Informationen über die energetischen Charakteristika des gekoppelten Systems enthalten sind, lässt sich bereits aus (6.4) vermuten. Unter Verwendung der Transformationsmatrix \mathbf{D} , die sich aus der Diagonalisierung von \mathbf{H}_0 ergibt, lässt sich die zeitliche Entwicklung der S_2 -Population auch in Abhängigkeit der Entwicklung des diagonalisierten Systems beschreiben:

$$S_2(t) = \text{Tr}_{S_2} \left(\mathbf{D} \boldsymbol{\rho}^D(t) \mathbf{D}^\dagger \right) \quad (6.8)$$

Es wird deutlich, dass auch die Dynamik des durch die Kopplung induzierten

⁵Diese Simulationen wurden nicht vorgestellt.

Populationstransfers von den Energien des diagonalisierten Systems abhängt. Bestärkt wird dies durch den Vergleich der Energien des diagonalisierten Sys-

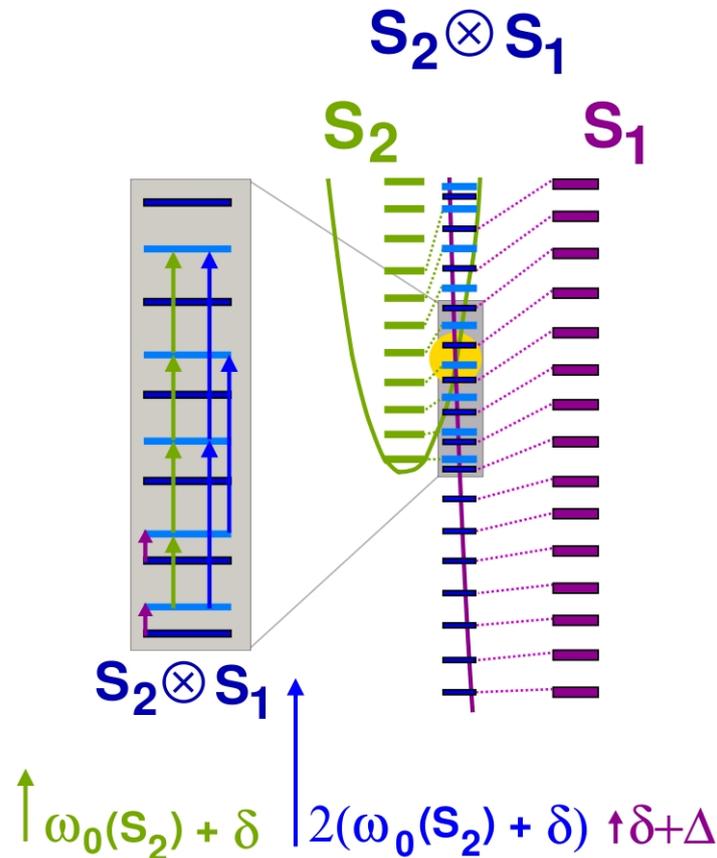


Abbildung 6.15: Der Einfluss der elektronischen Kopplung äußert sich in den Energien des gekoppelten Systems in einer Mischung der elektronischen Zustände S_2 und S_1 . Einhergehend damit finden energetische Verschiebungen δ der Kohärenzen statt und Kohärenzen zwischen Schwingungszuständen von S_2 und S_1 treten auf, deren Energiedifferenzen hier mit Δ bezeichnet werden. Wie deutlich zu erkennen ist, sind die Größen δ und Δ von der energetischen Lage der jeweiligen Schwingungszustände abhängig.

tems mit den Spektren $S_2(\omega)$. Für das, in [Abschnitt 6.2](#) eingangs vorgestellte, eindimensionale Modellsystem sind in [Abbildung 6.15](#) schematisch die Schwingungsenergien der Potentialflächen der elektronischen Zustände S_2 (grün) und S_1 (rot) des ungekoppelten Systems im Vergleich zu den Energien E^D (blau) des

elektronisch gekoppelten Systems dargestellt. Die energetische Lage des Schnittpunktes zwischen den beiden Potentialflächen ist in gelb gekennzeichnet. Durch den Einfluss der Kopplung werden die Schwingungszustände von S_2 und S_1 gemischt, wodurch ihre Energien leicht verschoben werden. Die energetische Verschiebung der Zustände ist durch die gestrichelten Linien angedeutet, die den Zuständen des gekoppelten Systems die jeweiligen Zustände des ungekoppelten Systems zuordnen, die den größten Anteil in der entsprechenden Linearkombination einnehmen. Zustände mit dominantem S_2 -Anteil sind hellblau gefärbt, während Zustände mit dominantem S_1 -Anteil dunkelblau gefärbt sind. Energetische Verschiebung, sowie Mischungsanteil steigen im energetischen Bereich der Kopplung deutlich an, wodurch sich auch die Steigerung der Kopplungseffizienz, sowie der Anstieg des biexponentiellen Charakters der Zerfallskurven $S_2(t)$ in [Unterabschnitt 6.2.1](#) und [Unterabschnitt 6.2.2](#) erklärt. Der graue Kasten bezeichnet den energetischen Bereich der Schwingungszustände, die vorwiegend durch elektronische Anregung besetzt werden. In der Vergrößerung dieses besetzten Bereichs sind energetische Übergänge durch Pfeile angedeutet, deren Kohärenzen auch in den Spektren $S_2(\omega)$ des eindimensionalen Modellsystems zu finden sind. Es ist zu erkennen, dass die Übergänge zwischen Zuständen mit dominantem S_2 -Anteil (grüne Pfeile) im unteren Bereich der Kopplung noch den Kohärenzen des ungekoppelten Systems entsprechen, wobei mit steigender Energie die Kopplung eine Verschiebung δ zu höheren Energien bewirkt. Dieses Verhalten erklärt die beobachtete Blauverschiebung des Signals der Kopplungsmode in den Bereich um 190 cm^{-1} , sowie die einhergehende Verbreiterung des Signals. Ähnliches Verhalten ist auch im Falle der Doppelquantenkohärenzen (blaue Pfeile) zu sehen. Die Anharmonizitäten, die durch die Kopplung induziert werden bewirken, dass Signale höherer Übergänge aufgrund der kohärenten Dephasierung, die auch in der Wellenpaketdynamik in [Abbildung 6.3](#) und [Abbildung 6.4](#) zu sehen war, in den Spektren kaum noch erscheinen. Übergänge zwischen Zuständen mit dominantem S_2 -Anteil und dominanten S_1 -Anteil (violette Pfeile) können ebenfalls auftreten und zu Signalen bei niedrigen Frequenzen führen. Diese setzen sich aus den Unterschieden Δ zwischen den Energien der jeweiligen Zustände des ungekoppelten Systems zusammen, sowie einer zusätzlichen Verschiebung δ die durch die Kopplung induziert wird. Durch die energetische Abhängigkeit des Kopplungsshifts δ von der energetischen Lage der Kopplungsregion sind ihre Intensität, sowie ihre Lage jedoch stark Abhängig von den energetischen Beziehungen zwischen induziertem Wellenpaket und der Kopplungsregion. Dies ä-

Berte sich in [Unterabschnitt 6.2.1](#) und [Unterabschnitt 6.2.2](#) in der Abhängigkeit der niederfrequenten Signale um 20 cm^{-1} von den entsprechenden System- und Präparationsparametern. Ähnliche Abhängigkeiten von den energetischen Beziehungen zwischen induziertem Wellenpaket und Kopplungsregion ergaben sich auch für die Signale der ersten und zweiten Harmonischen der Kopplungsmoden in $S_2(\omega)$, in die ebenfalls die durch die Kopplung induzierte Verschiebung δ einfließt. Der Vergleich der energetischen Charakteristik des gekoppelten Systems mit den Spektren $S_2(\omega)$ zeigt somit deutlich, dass die Eigenschaften der Kopplungsregion sich, wie beschrieben, in den Parameterabhängigkeiten der Spektren widerspiegelt.

Der Übergang auf zweidimensionale elektronisch gekoppelte Systeme in [Abschnitt 6.4](#) zeigte, dass die Koordinatenabhängigkeit der Kopplungsregion sich wesentlich auf die Dynamik des Kopplungsprozesses, sowie die Resultate der unterschiedlichen Spektren $P(\omega)$ und $S_2(\omega)$ auswirkt. Durch unterschiedliche Lokalisierung der Kopplungsregion erfolgt eine Differenzierung der beteiligten Moden in reaktive, den Kopplungsprozess treibende Kopplungsmoden und unreaktive Spektatormoden. Die Beobachtungen zeigten, dass durch diese Differenzierung die Spektren $P(\omega)$ und $S_2(\omega)$ konträre Informationen über das koppelnde System und somit den induzierten Kopplungsprozess enthalten. Während die Spektren $P(\omega)$ von den Signalen der Spektatormoden dominiert werden, sind in den Spektren $S_2(\omega)$ ausschließlich die reaktiven Kopplungsmoden zu beobachten. Auch hier lassen sich die Ergebnisse durch nähere Betrachtung der entsprechenden Bewegungsgleichungen nachvollziehen.

Da keine potentiellen Kopplungen zwischen den Moden betrachtet werden, lassen sich für die drei Modellsysteme die resultierenden Hamilton-Operatoren $\mathbf{H}(x, y)$ der Produkträume $(A \otimes B)$, in Analogie zu [Abschnitt 5.2](#), in Komponenten der eindimensionalen Komplementärräume der Moden $\mathbf{A}(x)$ und $\mathbf{B}(y)$ zerlegen:

$$\mathbf{H}_{AB}(x, y) = \mathbf{H}_A(x) + \mathbf{H}_B(y) \quad (6.9)$$

Da die ortsabhängigen Koordinaten kommutieren, gilt dies auch für die Hamilton-Operatoren der Zerlegung (6.9):

$$[\mathbf{H}_A(x), \mathbf{H}_B(y)] = 0 \quad (6.10)$$

Die zeitliche Entwicklung der Systemzustände wird nach (2.13) durch den Propagator $\mathbf{U}(t) = e^{-i\mathbf{H}t}$ beschrieben. Aufgrund der Kommutatorbeziehungen (6.10)

lässt dieser sich als Produkt von Exponentialfunktionen auf den jeweiligen Subräumen schreiben:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t) &= e^{-i(\mathbf{H}_A + \mathbf{H}_B)t} \\ &= e^{-i\mathbf{H}_A t} e^{-i\mathbf{H}_B t} \end{aligned} \quad (6.11)$$

Wie in (6.3) setzen sich dabei \mathbf{H}_A und \mathbf{H}_B aus den Hamilton-Operatoren der beiden elektronischen Zustände S_2 und S_1 , dem dissipativen Anteil $\mathbf{H}_{S_1}^\Gamma$ und dem diabatischen Kopplungselement zusammen, das durch die Schnittlinie der Potentialflächen definiert ist. Durch die verschiedenen relativen Auslenkungen $\Delta\mathbf{X}_{12}$ zwischen den Potentialflächen S_2 und S_1 unterscheiden sich die Kopplungselemente der drei Modellsysteme in ihrer Koordinatenabhängigkeit. So sind in den beiden Fällen \mathbf{C}_A und \mathbf{C}_B , in denen die Potentialflächen lediglich entlang einer Koordinaten verschoben sind, die Kopplungselemente ebenfalls nur von der ausgelenkten Koordinate abhängig. Das Kopplungselement des Modellsystems \mathbf{C}_{AB} dagegen, weist eine Abhängigkeit von beiden betrachteten Moden auf.

Für die Hamilton-Operatoren der drei Modellsysteme ergibt sich somit, dass nach der Zerlegung (6.9), die Operatoren der Unterräume sich durch das Auftreten von Außerdiagonalelementen \mathbf{C}_{12} unterscheiden. Diese treten dann auf, wenn das Kopplungselement von der Koordinaten des entsprechenden Unterraumes abhängig ist. Ist das Kopplungselement unabhängig von einer Koordinaten, so ist auch der Hamilton-Operator des entsprechenden Unterraumes diagonal. Exemplarisch soll dies noch einmal an dem Modellsystem \mathbf{C}_A dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{C_A} &= \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{S_1} & \mathbf{C}_{12} \\ \mathbf{C}_{12} & \mathbf{H}_{S_2} \end{pmatrix}_A + \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{S_1} & 0 \\ 0 & \mathbf{H}_{S_2} \end{pmatrix}_B + \begin{pmatrix} \mathbf{\Gamma}_{S_1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_{AB} \\ &= \mathbf{H}_A^{nd} + \mathbf{H}_B^d + \mathbf{H}_{AB}^\Gamma \end{aligned} \quad (6.12)$$

Durch die Koordinatenabhängigkeit des Kopplungselementes $\mathbf{C}_{12}(x)$, führt die Zerlegung (6.9) im Unterraum der Kopplungsmode zu einem nicht diagonalen (nd) Anteil \mathbf{H}_A^{nd} , während der Anteil \mathbf{H}_B^d des Komplementärtraumes der Spektromode Diagonalgestalt (d) besitzt. Eine ähnliche Situation findet man im Falle des Modellsystems \mathbf{C}_B vor, in dem der Hamilton-Operator \mathbf{H}_B^{nd} des Unterraumes der Kopplungsmode \mathbf{B} durch die Kopplung Außerdiagonalelemente erhält, während hier \mathbf{H}_A^d durch fehlende Koordinatenabhängigkeit des Kopplungselementes von y Diagonalgestalt besitzt. Im Modellsystem \mathbf{C}_{AB} dagegen, besitzen

die beiden Komponenten, \mathbf{H}_A^{nd} und \mathbf{H}_B^{nd} , der Zerlegung des Hamilton-Operators koppelnde Außerdiagonalelemente.

Da sich die Wellenfunktion des Produktraumes, wie bereits im Falle des elektronisch ungekoppelten Modells (5.5), als Produkt der eindimensionalen Wellenfunktionen darstellen lässt, folgt aus (6.11) auch für die zeitliche Entwicklung des Gesamtsystems, dass diese sich aus den zeitlichen Entwicklungen der Wellenpakete in den Unterräumen zusammensetzt:

$$|\Psi_t\rangle_{AB} = e^{-i\mathbf{H}_A t} |\Psi_0\rangle_A \otimes e^{-i\mathbf{H}_B t} |\Psi_0\rangle_B \quad (6.13)$$

Hier wird nun deutlich, dass die für den Kopplungsprozess verantwortliche Dynamik auf den Unterraum beschränkt ist, in dem der Hamilton-Operator der Zerlegung (6.9) Anteile auf den Außerdiagonalen besitzt. Entsprechende Moden wurden aus diesem Grund als Kopplungsmoden bezeichnet. Besitzt dagegen der Hamilton-Operator eines Unterraumes Diagonalgestalt, so nimmt die Dynamik in diesem Unterraum keinen Einfluss auf den Prozess der internen Konversion, wodurch sich die Bezeichnung als Spektatormode begründet.

Ebenfalls die unterschiedlichen Resultate der spektroskopischen Erfassung des elektronisch gekoppelten molekularen Systems lassen sich somit anhand der zeitlichen Entwicklung der Systemzustände (6.13) verstehen.

Die durch den Anregungspuls erzeugte Polarisation $P(t)$ kann, wie bereits in Abschnitt 3.2, durch die Korrelationsfunktion (2.89) genähert werden. Diese entspricht der zeitlichen Entwicklung des Überlapps der Ausgangswellenfunktion $|\Psi(t_0)\rangle_{S_0}$ mit der induzierten Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle_{S_2}$, deren Entwicklung durch (6.13) gegeben ist. Die Zerlegung in die beiden Komplementäräume \mathbf{A} und \mathbf{B} zeigt, dass die Signalkomponente der Spektatormode analog zum Fall elektronisch ungekoppelter Potentiale entsteht, während im Falle der Kopplungsmoden durch die elektronische Kopplung eine Reduktion des Überlapps induziert wird. In dem Frequenzdomänenspektrum $P(\omega)$ äußert sich dieses Verhalten, wie bereits in Abbildung 6.12 beobachtet, in einer Reduktion des Signals der Kopplungsmoden im Verhältnis zu dem Signal der Spektatormode.

Das Signal $S_2(t) = |\langle \Psi(t)_{S_2} \rangle|^2$ dagegen entspricht der zeitlichen Entwicklung des, durch die Kopplung induzierten, Normverlustes auf S_2 . Da die Dynamik des Unterraumes der Spektatormode in (6.13) durch fehlende Außerdiagonalelemente keinerlei Anteil an dem Prozess der internen Konversion besitzt, wirkt sie sich auch nicht auf das Signal $S_2(t)$ aus. Lediglich die Dynamik der Kopplungsmoden bestimmt den Kopplungsprozess und somit den Populationstransfer

zwischen den elektronischen Zuständen S_2 und S_1 . Somit wirkt, wie in bereits in [Abbildung 6.12](#) beobachtet, das Frequenzdomänenspektrum $S_2(\omega)$ als Fenster auf die den Prozess der internen Konversion steuernden Kopplungsmoden.

6.6 Pulszug Anregung in elektronisch gekoppelten Systemen

Auch in elektronisch gekoppelten Systemen lassen sich die zuvor extrahierten Regeln für Pulszuanregung noch anwenden. Für die Darstellung dieser Effekte wird das eindimensionale Modellsystem aus [Abschnitt 6.1](#) verwendet. Die Pulszüge entsprechen Laserfeldern, die nach (2.48) aus dem Fourier limitierten Puls in [Abschnitt 6.2](#) durch Anwenden einer sinusoidalen Phasenmaske mit den Parametern $a = 1.23$, $b = 85$ fs und $c = [0; 2\pi]$ erhalten werden. Der Subpulsabstand $b = 85$ fs entspricht dabei einer halben Oszillationsperiode der elektronisch gekoppelten Mode mit $T_{\text{coup}} = \frac{1}{\bar{\nu}_{\text{coup}} c_0} = \frac{1}{195 \text{ cm}^{-1} c_0} = 170 \text{ fs}$ ⁶. Die Entwicklung der elektronischen Population des optisch aktiven Zustandes S_2 ist für die drei ausgewählten Werte des Phasenparameters $c = 0.4$, $c = 0.7$ und $c = 0.9$ in [Abbildung 6.16\(a\)](#) gezeigt. Während der Präparationszeit wird die Population sowohl von dem Transfer durch die Pulsanregung, wie auch von der elektronischen Kopplung beeinflusst. Unter Verwendung unterschiedlicher c -Parameter, sind ab dem dritten Subpuls Unterschiede in dem Betrag elektronischen Anregung zu sehen. Nach Beendigung des Pulszuges wirkt sich nur noch die elektronische Kopplung auf die Besetzung des S_2 -Zustandes aus. Die resultierenden Kurven $S_2(t)$ oszillieren in der Detektionszeit um eine biexponentielle Funktion, die hier in schwarz dargestellt ist. Dabei resultiert diese Oszillation wie bereits unter Fourier limitierter Anregung aus der kohärenten Wellenpaketbewegung in S_2 . Es fällt auf, dass unter Verwendung unterschiedlicher c -Parameter, die Oszillation der Populationskurven um den biexponentiellen Trend eine zeitliche Verschiebung aufweisen.

Deutlich wird diese zeitliche Verschiebung bei Betrachtung der zeitabhängigen Signale $S_2(t)$ in der Detektionszeit in Abhängigkeit des Phasenparameters c in [Abbildung 6.16\(b\)](#). Zu Beginn der Detektionszeit, zum Zeitpunkt $t = 0$ fs, sind zwei Maxima bei Phasenparametern von $c = 0.4$ und $c = 1.4$ zu sehen. Etwa eine halbe Oszillationsperiode später, zum Zeitpunkt $t = 100 \text{ fs} \approx \frac{T_{\text{coup}}}{2}$, erkennt man

⁶ $c_0 = 299.792.458 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] = \text{Lichtgeschwindigkeit im Vakuum}$

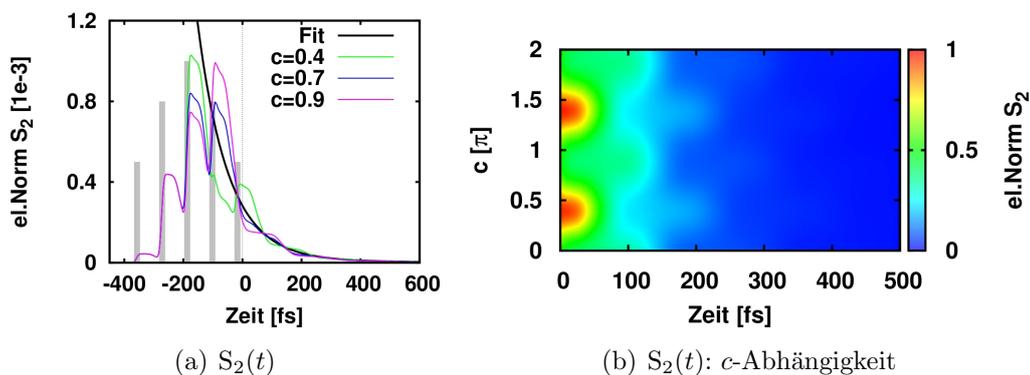


Abbildung 6.16: Wie bereits in elektronisch ungekoppelten Systemen, wirkt sich auch hier, unter dem Einfluss einer elektronischen Kopplung, der Phasenparameter c auf den elektronischen Populationstransfer zwischen S_0 und S_2 , insbesondere in der zweiten Hälfte des Pulszuges aus. In der Detektionszeit äußert sich die Wirkung des Phasenparameters c in einer Verschiebung der Zerfallsstufen der S_2 -Population. Unter einem Subpulsabstand, der der Hälfte der Oszillationsperiode der Kopplungsmode entspricht, resultieren unter Variation des Phasenparameters in dem Bereich $c = [0; 2\pi]$ zeitabhängige Spektren $S_2(t)$, die in Abhängigkeit von c zwei Maxima aufweisen.

wieder zwei Signalmaxima. Sie treten auf bei $c = 0.9$ und $c = 1.9$, verschoben um $\Delta c = 0.5$ von den c -Werten der ersten Maxima. In [Abbildung 6.17](#)(links), nach Abzug des biexponentiellen Zerfalls, treten diese Effekte noch deutlicher hervor. In einem Vergleich mit den generierten Wellenpaketen erkennt man hier die induzierte Dynamik. Die Phasenraumdarstellungen der Wellenpakete unter Pulszuanregung mit $c = 0.4$, $c = 0.7$ und $c = 0.9$, zum Zeitpunkt $t = 20$ fs, sind in [Abbildung 6.17](#)(Mitte) gezeigt. Unter Anregung mit $c = 0.7$ ist deutlich die Phasenraumstruktur des Revivalzustandes mit zweizähliger Symmetrieachse zu sehen, die aus der Wahl des Subpulsabstandes $b = \frac{T_{\text{coup}}}{2}$ resultiert. Wie bereits bei der Behandlung elektronisch ungekoppelter Systeme in [Unterabschnitt 3.3.3](#) geschildert, bewirkt auch hier eine Variation des Phasenparameters c einen Populationsaustausch zwischen den phasenverschobenen Subwellenpaketen und einhergehend damit die Zerstörung der Phasenraumsymmetrie. In den Phasenraumstrukturen zu $c = 0.4$ und $c = 0.9$ ist dabei deutlich zu sehen, wie durch Variation von c jeweils das erste und das zweite Subwellenpaket generiert wird. Diese Erzeugung phasenverschobener Wellenpakete bewirken somit die zeitliche Ver-

schiebung der Oszillationen in [Abbildung 6.16](#) und [Abbildung 6.17](#)(links) unter Variation von c . Die Wellenpaketdynamik ist hier klar zu erkennen. Zeigen die Oszillationen in [Abbildung 6.17](#)(links) mit fortschreitender Zeit einen Wechsel von positiven Werten (rot) zu negativen Werten (blau), so befindet sich das Wellenpaket in der Kopplungsregion. Umgekehrt bedeutet der Wechsel von blau zu rot eine Phase, in der kein Populationstransfer zwischen S_2 und S_1 stattfindet.

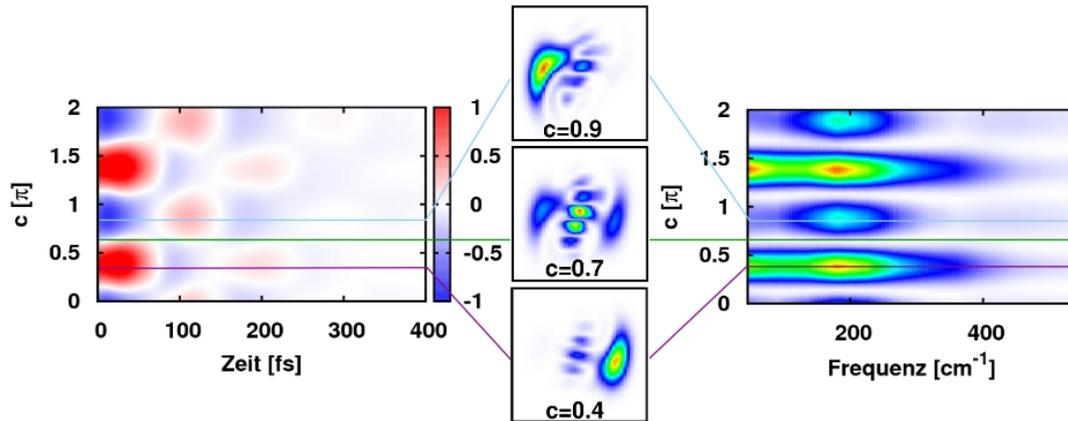


Abbildung 6.17: Nach Abzug des exponentiellen Zerfalls von den Spektren $S_2(t)$, ist der Einfluss des Phasenparameters c auf die Dynamik deutlich an der Verschiebung der Amplitudenmaxima zu sehen (links). Auch hier, in Gegenwart einer elektronischen Kopplung, lassen sich in der Wigner-Darstellung die unter Pulszuanregung mit $b = \frac{T_c}{2}$ generierten Phasenraumstrukturen mit zweizähliger Symmetrieachse erkennen, die in den Frequenzdomänenspektren $S_2(\omega)$ zu einer Auslöschung der Frequenz der Kopplungsmode führen. Wie bereits zuvor bewirkt der Phasenparameter c eine Störung der Symmetrie und führt damit verbunden zu einer Störung der induzierten Interferenzeffekte. Hier in der Frequenzdomäne entspricht die Anzahl der resultierenden Amplitudenmaxima der Kopplungsmode in dem Bereich von $c = [0; 2\pi]$ dem doppelten der Zähligkeit der induzierten Phasenraumstrukturen.

Wie bereits in elektronisch ungekoppelten Systemen in [Abbildung 3.17](#), überträgt sich auch hier im Falle elektronisch gekoppelter Systeme die Interferenz der Materiezustände auf Interferenzen des Signals. Dabei spielt es keine Rolle, dass hier statt der induzierten Polarisation $P(\omega)$ die Spektren $S_2(\omega)$ betrachtet

werden. In den c -abhängigen Spektren $S_2(\omega)$ in [Abbildung 6.17](#)(rechts) ist bei $\omega_{\text{coup}} = 195 \text{ cm}^{-1}$ die Frequenz der Kopplungsmode zu erkennen. Klar zeigt sich hier der Einfluss der von c kontrollierten Phasenraumsymmetrie. Weisen wie im Falle von $c = 0.7$ die Wellenpakete eine zweizählige Symmetrieachse auf, so interferieren die Oszillationen der beiden Subwellenpakete destruktiv und das Signal der Kopplungsmode ist im Spektrum nicht zu sehen. In Fällen, in denen die Phasenraumsymmetrie nicht besteht, findet keine destruktive Interferenz statt und das Signal der Kopplungsmode erscheint. Dabei führen Wellenpakete, die ihren ersten Kopplungsschritt gleich zu Beginn der Detektionszeit absolvieren zu größeren Signalen, als ihre um $\frac{T_{\text{coup}}}{2}$ zeitlich verschobenen Replika.

Die Erweiterung der Betrachtung der Pulszuanregung auf elektronisch gekoppelte höher dimensionale Systeme erübrigt sich aus den Untersuchungen in [Kapitel 5](#) und [Abschnitt 6.4](#). Simulationen zeigten hier, dass in Analogie zu [Abschnitt 6.4](#) die Erweiterungen um Spektatormoden keinerlei Auswirkungen auf die Pulszug induzierten Spektren $S_2(t)$ und $S_2(\omega)$ haben. Unter Zunahme zusätzlicher Kopplungsmoden sind dagegen Interferenzeffekte wie in [Kapitel 5](#) zu erwarten.

6.7 Zusammenfassung

An ein- und zweidimensionalen Modellsystemen wurden Dynamik und spektroskopische Signale in elektronisch gekoppelten Systemen untersucht. Es zeigte sich, dass Informationen über den Kopplungsprozess und die energetischen Eigenschaften in der Kopplungsregion erhalten werden können. Bezüglich des elektronischen Kopplungsprozesses können dabei die molekularen Schwingungsmoden unterteilt werden, in reaktive Kopplungsmoden, die den Prozess der internen Konversion steuern und unreaktive Spektatormoden, deren Dynamik sich nicht auf den Kopplungsprozess auswirkt. Definiert werden diese Moden durch die Lage der Kopplungsregion, die sich aus den Verschiebungen der elektronisch gekoppelten Potentialflächen ergibt. Ist eine Koordinate in der Ortsabhängigkeit der Kopplungsregion enthalten, so wirkt die entsprechende Mode als reaktive Kopplungsmode. Ist dagegen die Kopplungsregion unabhängig von einer Koordinate, so wird auch der Kopplungsprozess von dieser Mode nicht beeinflusst.

Reaktive und inaktive Moden fließen in unterschiedlicher Form in die verschiedenen experimentell zugänglichen Spektren ein. In den Spektren $P(\omega)$, die aus der erzeugten Polarisation $P(t)$ zwischen elektronischem Grundzustand S_0 und

dem optisch aktiven Zustand S_2 resultieren, erfahren die Frequenzen der reaktiven Kopplungsmoden im Vergleich zu den inaktiven Spektatormoden eine starke Dämpfung. Spektroskopische Messungen in die $P(t)$ eingeht, werden somit von den Frequenzen der Spektatormoden dominiert. Frequenzen der Kopplungsmoden sind hier kaum mehr auszumachen.

Für die spektroskopische Bestimmung der Prozess treibenden Kopplungsmoden sind die Spektren $S_2(\omega)$ wesentlich geeigneter. Sie lassen sich aus der Population $S_2(t)$ des optisch aktiven, elektronisch gekoppelten Zustandes S_2 , durch Abzug des langsamen exponentiellen Zerfalls und anschließender Fourier Transformation erhalten. Zugänglich sind sie durch Erzeugung einer Polarisation mit einem zusätzlichen phasenunabhängigen elektronischen Zustand. Da lediglich die Dynamik der Kopplungsmoden sich auf den Populationstransfer zwischen den elektronisch gekoppelten Zuständen auswirkt, fließen in die Spektren $S_2(\omega)$ nur die Energien des gekoppelten Unterraumes ein. Zu sehen sind die Kohärenzen der reaktiven Moden, die durch die Kopplung leichte Verschiebungen von den Frequenzen des ungekoppelten Systems erfahren. Diese Spektren wirken somit als ein Fenster auf ausschließlich die prozesstreibenden Kopplungsmoden.

In den Zeitdomänenspektren $S_2(t)$ äußert sich die induzierte Wellenpaketdynamik in einer Oszillation um einen exponentiellen Trend, der die Lebenszeit des optisch aktiven Zustandes beschreibt. Die exponentielle Komponente der Zerfallskurve wird dabei von dem energetischen Überlapp des induzierten Wellenpaketes mit der Kopplungsregion bestimmt. Sie ergibt sich aus der Summe der monoexponentiellen Zerfallskurven der einzelnen angeregten Schwingungszustände. Befindet sich das generierte Wellenpaket in einem Bereich starker Kopplung, so ergibt sich für die Zerfallskurve des Wellenpaketes ein biexponentieller Charakter. Das Auftreten dieses biexponentiellen Charakters, der in Experimenten häufig verwendet wird, um die Beteiligung unterschiedlicher Schwingungen an einem Prozess zu begründen, resultiert hier aus den stark differierenden Zerfallszeiten der angeregten Schwingungszustände der Kopplungsmoden und tritt auch auf, wenn nur eine Mode beteiligt ist. Die Effizienz des Kopplungsprozesses spiegelt sich in dem biexponentiellen Charakter der Zerfallskurve wider. Diese kann durch statische, wie auch durch Anregungseffekte beeinflusst werden. Umgebungs- und Lösemittelleffekte, sowie die molekulare Struktur wirken sich auf die statische Lage der koppelnden elektronischen Zustände und somit der Kopplungsregion aus. Die energetische Lage des Wellenpaketes in der Kopplungsregion kann andererseits durch die Wahl der Anregungsenergie im energetischen

Bereich der Kopplungsregion gesteuert werden. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit die Kopplungsregion abzutasten.

Die geschilderten Ergebnisse sind für elektronische Kopplungsprozesse allgemein gültig. Gestützt werden sie durch experimentelle Untersuchungen, insbesondere an Carotinoiden, in denen unter Variation der Anregungs- und Detektionsenergien, des Lösemittels sowie der molekularen Struktur entsprechende Auswirkungen auf die Dynamik des Prozesses der internen Konversion beobachtet wurden [1, 111, 223–226].

Wie bereits in elektronisch ungekoppelten Systemen können auch in der Gegenwart elektronischer Kopplungen durch Pulszuanregung gezielt Revivalzustände in den einzelnen Moden generiert werden. Die Zähligkeit der Phasenraumsymmetrie wird auch hier von dem Subpulsabstand b bestimmt. Auch auf das spektroskopische Signal $S_2(\omega)$ werden die temporären Interferenzeffekte übertragen, wobei hier lediglich die Phasenraumstruktur der Kopplungsmode eine Rolle spielt. Unter gegebenem Subpulsabstand führt eine Variation des Phasenparameters zu einer periodischen Umverteilung zwischen den generierten Subwellenpaketen, wodurch ebenfalls die Phasenraumsymmetrie eine periodische Störung erfährt. Die destruktiven Interferenzeffekte phasenverschobener Signalkomponenten, die im Falle symmetrischer Phasenraumstrukturen zu einer Auslöschung des Signals der Kopplungsmode führen, werden somit ebenfalls periodisch gestört. Wie bereits im Falle elektronisch ungekoppelter Systeme, erfährt auch hier die Amplitude des Signals unter Variation von c eine Oszillation, die dem doppelten der Zähligkeit der Phasenraumsymmetrie des generierten Wellenpaketes in der Kopplungsmode entspricht.

7 Pulszüge in nichtlinearer Spektroskopie

In den vorhergehenden Kapiteln wurde der Mechanismus der Pulszuanregung vorgestellt und analysiert. Beginnend mit eindimensionalen gebundenen elektronischen Potentialen, wurde im Anschluß an die Analyse in dem isolierten System die Auswirkung möglicher Umgebungseffekte untersucht. In einem weiteren Schritt wurde die Funktionsweise auf polyatomare Moleküle verallgemeinert und anschließend die Betrachtung auf elektronisch gekoppelte Systeme erweitert. Besonderer Schwerpunkt wurde dabei auf den Zusammenhang zwischen den molekularen Eigenschaften, der induzierten Dynamik und den spektroskopischen Observablen gelegt, sowie der Einfluss der Pulsparameter auf diese Aspekte herausgearbeitet. Es konnten Regeln extrahiert werden, die eine Voraussage des Ausgangs von Kontrollexperimenten ermöglichen, oder aber es umgekehrt erlauben, Kontrollexperimente zu interpretieren, um daraus Informationen über das System zu erhalten. Beide Richtungen stellen Vorgehensweisen dar, die im Rahmen spektroskopischer Arbeiten genutzt werden. Im Folgenden soll für die spektroskopische Anwendung von Pulszügen jeweils ein Beispiel vorgestellt werden.

Dabei stellt das erste Beispiel in [Abschnitt 7.1](#) den Kern der vorliegenden Arbeit dar. Hier werden die Ergebnisse der vorhergehenden Kapitel genutzt, um Kontrollexperimente an β -Carotin spektroskopisch zu interpretieren. In [Abschnitt 7.2](#) wird abschließend dargestellt, wie auch Moden selektiv aus Spektren herausgefiltert werden können, deren Frequenzen nahe beieinander liegen, sich folglich in ihren klassischen Oszillationsperioden kaum unterscheiden und sich daher in ihrem Verhalten unter Pulszuanregung bisher nicht unterscheiden ließen.

7.1 Quanten-Kontroll-Spektroskopie an β -Carotin

Carotinoide bilden eine Klasse natürlicher Pigmente, die sich durch ihr Grundgerüst konjugierter Doppelbindungen auszeichnen. Die Aufgabe des Energietransfers, die sie im Rahmen der Photosynthese übernehmen, ist einer der Gründe für die zahlreichen Forschungsarbeiten an diesen Verbindungen. Allgemein akzeptiert ist, dass drei elektronische Zustände S_0 , S_1 und S_2 an der photochemischen Reaktion der Carotinoide beteiligt sind. Es wird angenommen, dass in dem Energietransfer zwischen Carotinoiden und Chlorophyllpigmenten der Lichtsammelkomplexe der kurzlebige, optisch aktive Zustand S_2 der Carotinoide eine wesentliche Rolle spielt [1, 111, 227]. Wie genau der zugrundeliegende Prozess abläuft, und welche Bestandteile hier wichtig sind, ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Vermutet wird, dass das Polyengerüst der Carotinoide in diesen Vorgängen eine essentielle Komponente darstellt. Bereits dieses Polyengerüst erweist sich als komplex in Elektronen- und Kernstruktur. So existieren zahlreiche Kernschwingungen, die in eine Zuweisung einzelner Komponenten in Spektren insbesondere in dem niederfrequenten Bereich durch auftretende Überlagerungen nahezu unmöglich machen. Neben der großen Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden finden sich außerdem eine große Anzahl elektronischer Zustände, deren Energien sich sehr nahe kommen können. Spektrale Komponenten elektronischer Kohärenzen in experimentell erhaltenen Spektren sind somit ebenfalls denkbar. Die Komplexität der energetischen und strukturellen Eigenschaften der Carotinoide machen diese Verbindungen für quantenchemische Rechnungen schwer zugänglich und erschweren in experimentellen zeitaufgelösten Arbeiten die Zuordnung von beobachteten Oszillationen. So sind trotz zahlreicher Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet noch viele Fragen offen.

Ein wesentlicher Aspekt der spektroskopischen Untersuchungen ist die Kohärenz der induzierten Dynamik. In verschiedenen Arbeiten an Lichtsammelkomplexen, wie auch speziell an Carotinoiden, wurden Hinweise darauf gefunden, dass erzeugte Kohärenz im Laufe der betrachteten photochemischen Reaktionen über einige hundert Femtosekunden hinweg erhalten bleibt [68, 228?–234]. Steuerung dieser kohärenten Prozesse konnte sowohl in natürlichen, wie auch in künstlichen Lichtsammelkomplexen erreicht werden. Insbesondere gelang es hier unter Verwendung sinusmodulierter Pulszüge Kontrolle über die Dynamik des Verlustkanals zu erreichen. Durch Variation des Phasenparameters c konnte die kohärente Natur des Prozesses nachgewiesen werden. In Über-

einstimmung mit Resultaten aus Lernschleifen-Experimenten wurden mit sinusmodulierten Pulszügen die besten Kontrollergebnisse bei Subpulsabständen im Bereich von $b = 50 - 300$ fs erreicht. Interpretiert wurden diese Ergebnisse durch die Kontrolle niederfrequenter Schwingungsmoden in einem Frequenzbereich von $\sim 100 - 700 \text{ cm}^{-1}$ der beteiligten Carotinoide [68, 69, 110, 235].

Häufig wird niederfrequenten Moden eine große Rolle in dynamischen molekularen Prozessen zugesprochen. In den Carotinoid-verwandten Polyenen wird vermutet, dass niederfrequente Normalmoden für die interne Konversion zwischen S_2 und S_1 relevant sind [222]. Auch in transienten Messungen des S_1 -Zustandes von β -Carotin konnten Frequenzen um 200 cm^{-1} beobachtet werden [236]. Gemeinsam mit oben erwähnten Ergebnissen der Kontrollexperimente an Lichtsammelkomplexen führten diese Beobachtungen zu dem in [Kapitel 6](#) vorgestellten Modellsystem elektronisch gekoppelter Potentialflächen. Eine niederfrequente Schwingungsmode um $\omega_c \approx 200$ fs stellt hier die prozesstreibende reaktive Koordinate dar. Die Kohärenzen des induzierten Wellenpaketes in dem elektronisch angeregten Zustand prägten die spektroskopischen Observablen. Deutlich zeigte sich, dass die kohärente Wellenpaketdynamik der Schwingungsmoden die Spektren, sowohl in der Zeit-, wie auch in der Frequenzdomäne bestimmen. Insbesondere waren in den Spektren $S_2(\omega)$ ausschließlich die Frequenzen der Kopplungsmoden zu sehen. Als Fenster auf die reaktiven Kopplungsmoden ergibt sich somit die Detektion der elektronisch angeregten Population als spektroskopische Methode der Wahl, um die Dynamik des elektronischen Kopplungsprozesses zwischen S_2 und S_1 zu verfolgen. Entsprechend waren unter Einfluss einer niederfrequenten Kopplungsmoden von $\omega_c \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ in den Spektren $S_2(t)$ Oszillationen mit einer Schwingungsdauer von $T_c \approx 170$ fs zu sehen.

Schwingungskohärenzen sind jedoch nur ein möglicher Ansatz, um experimentelle Beobachtungen an Carotinoiden zu erklären. Neben der Frage, welche Schwingungsmoden den Prozess der internen Konversion steuern, ist auch die Beteiligung zusätzlicher elektronischer Zustände nach wie vor ein ungeklärter Streitpunkt [1, 111, 193]. Ursache für die Diskussion über das Mitwirken weiterer Zustände, waren quantenchemische Rechnungen an Polyenen, in denen in dem energetischen Bereich des optisch aktiven S_2 ein weiterer elektronischer Zustand der Symmetrie B_u^- ausgemacht werden konnte [237, 238]. Neuere Berechnungen konnten diese Resultate auch für Carotinoide bestätigen [239–243]. Da seine Symmetrie diesen Zustand für optische Übergänge aus S_0 unerreikbaar macht, ist jedoch seine Rolle in dem photochemischen Prozess der Caroti-

noide in Frage gestellt. Modelle, die dennoch eine Beteiligung von B_u^- enthalten, stützen sich entweder auf einen zu dem Übergang $S_0 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$ simultanen Weg $S_0 \rightarrow B_u^- \rightarrow S_1$, der sich in einer Störung des Übergangsverbotes aus S_0 begründen ließe, oder aber auf eine kaskadische Schaltung der Zustände $S_0 \rightarrow S_2 \rightarrow B_u^- \rightarrow S_1$. Die Lebensdauer von B_u^- würde dabei in jedem Fall im Bereich bzw. unterhalb der Lebensdauer von S_2 , $\tau_{S_2} \approx 100 - 200$ fs, liegen, wodurch eine gezielte spektroskopische Erfassung sehr erschwert würde.

Seit der Entdeckung des B_u^- -Zustandes in theoretischen Arbeiten, fanden viele Versuche statt, einen spektroskopischen Nachweis für seine Existenz, wie auch für seine Relevanz in den betrachteten Photoreaktionen zu finden. Dabei wurden in unterschiedlichen transienten Messungen verschiedene Phänomene im Bereich um 200 fs beobachtet, die teilweise als Beweis für die Existenz von B_u^- gewertet wurden. Nach wie vor trennen sich jedoch hier die Meinungen über Interpretationen solcher Beobachtungen. So wurde zum Beispiel ein Teil dieser Phänomene auf nichtlineare Prozesse zurückgeführt, die sich auch ohne Beteiligung des B_u^- -Zustandes beschreiben lassen [244, 245].

Neben der, in dieser Arbeit vorgestellten Möglichkeit, beobachtete Oszillationen auf Schwingungskohärenzen zurückzuführen, existieren weitere Ansätze, die solche Phänomene durch elektronische Kohärenzen erklären. So wurde in Arbeiten, die die Dynamik von Carotinoiden auf S_1 in transienten spektroskopischen Untersuchungen verfolgten, ebenfalls von Oszillationen in dem Frequenzbereich um 200 cm^{-1} berichtet [234, 246]. Hier wurden jedoch die auftretenden Oszillationen auf eine induzierte elektronische Kohärenz zwischen den beiden elektronisch angeregten Zuständen S_2 und B_u^- zurückgeführt. Aufgrund der niedrigen Frequenz wurde Schwingungsdynamik als Ursprung für die beobachteten Oszillationen ausgeschlossen. Anhand eines Vier-Niveau-Systems, in denen die einzelnen Niveaus die elektronischen Zustände S_0 , S_2 , B_u^- und S_1 beschreiben, wurden unter Vernachlässigung der Schwingungsdynamik, die Oszillationen als elektronische Kohärenzen zwischen den Zuständen S_2 und B_u^- gedeutet, wodurch auch die Existenz des Zustandes B_u^- gezeigt wurde.

Welche Mechanismen tatsächlich den beobachteten Vorgängen zugrunde liegen, ist jedoch nach wie vor umstritten. Um genauen Einblick in die Funktionalität der Carotinoide sowohl in photoprotektiven Aspekten, wie auch in Energietransferprozessen der Photosynthese zu erlangen, ist eine eindeutige Zuweisung der beobachteten Oszillationen notwendig. Eine mögliche Unterscheidung kann anhand der beschriebenen Kontrolle durch sinusmodulierte Pulszüge erreicht

werden. Werden die Oszillationen durch Kernwellenpaketdynamik hervorgerufen, so sollte ein Identifizieren durch kohärente Kontrolle mit Pulszügen anhand der charakteristischen Interferenzeffekte generierter Revivalzustände möglich sein. Da sinusmodulierte Pulszüge unter resonanten Bedingungen bereits zu erfolgreicher Kontrolle der Dynamik in Lichtsammelkomplexen führten [68, 110] und auch die Grundzustandsdynamik von β -Carotin unter nichtresonanten Bedingungen gesteuert werden konnte [105, 177] ist ein entsprechender Ansatz vielversprechend.

Im Folgenden wird die Analyse experimenteller Ergebnisse vorgestellt, die in Kontrollexperimenten mit sinusmodulierten Pulszügen an β -Carotin erhalten wurden. Fokus der Untersuchung ist die photochemische Reaktion in β -Carotin, die nach Anregung des Grundzustandes S_0 im spektralen Bereich um 510 nm induziert wird. Besonderer Augenmerk liegt dabei auf der internen Konversion zwischen den angeregten Zuständen S_2 und S_1 , durch den die Lebensdauer des optisch aktiven Zustandes S_2 von $\tau_{S_2} \approx 180$ fs definiert wird. Insbesondere soll hier der Ursprung der experimentell beobachteten Frequenz im Bereich von ~ 200 cm^{-1} geklärt werden [234, 236, 246]. In einem Vergleich mit Daten entsprechender Simulationen werden die Resultate der Kontrollexperimente analysiert, um Aufschluss über die angesprochenen offenen Fragen zu erhalten:

- Welchen Ursprunges sind die, in transienten Messungen an Carotinoiden beobachteten Oszillationen im niederfrequenten Bereich?
- Spielt der angeregte Zustand B_u^- tatsächlich eine wichtige Rolle in der Photochemie der Carotinoide?
- Welche Schwingungsmode ist verantwortlich für den Prozess der internen Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ in Carotinoiden?

Nach einer Einführung des Modellsystems in [Unterabschnitt 7.1.1](#), das auf der Annahme basiert, dass die beobachteten Oszillationen aus Schwingungskohärenzen resultieren, werden zu diesem Zwecke in [Unterabschnitt 7.1.2](#) zunächst die Simulationen der Kontrollexperimente vorgestellt. Hier wird die Pulszug induzierte Dynamik mit wesentlichen Aspekten der resultierenden Systemantwort diskutiert, anhand derer sich experimentell das vorgeschlagene Modell verifizieren lässt. Nach einer Darstellung der experimentellen Anordnung in [Unterabschnitt 7.1.3](#) werden in [Unterabschnitt 7.1.4](#) die experimentellen Resultate mit

den Daten der Simulationen verglichen. Es werden Übereinstimmungen und Abweichungen zwischen Experiment und Simulation dargestellt, Ursachen für die entsprechenden Ergebnisse diskutiert und auf die Bedeutung bezüglich oben genannter Fragestellungen eingegangen. Die wichtigsten Ergebnisse werden abschließend in [Unterabschnitt 7.1.5](#) zusammengefasst.

7.1.1 Darstellung des Modellsystems für β -Carotin

Das verwendete Modellsystem basiert auf der Annahme, dass drei elektronische Zustände S_0 , S_1 und S_2 genügen, um die wesentlichen Aspekte der photoinduzierten Dynamik von β -Carotin zu beschreiben und die Betrachtung von Schwingungsdynamik wesentlich ist. Das Modellsystem wurde bereits in [Abschnitt 6.1](#) vorgestellt ([Abbildung 6.2](#)). Hier sollen nur kurz noch einmal die wesentlichen Charakteristika zusammengefasst werden.

Der elektronische Grundzustand S_0 ist über das Übergangsdipolmoment mit dem optisch aktiven Zustand S_2 verbunden. Dieser wiederum ist mit dem optisch dunklen Zustand S_1 über das elektronische Kopplungselement verbunden, das auf die Entartungsregion der beiden elektronisch angeregten Zustände lokalisiert ist. Die einzelnen Potentialflächen der elektronischen Zustände werden in dem Modellsystem aus potentiell ungekoppelten Schwingungsmoden zusammengesetzt. Wie in [Kapitel 6](#) eingehend beschrieben wurde, unterscheiden sich diese in ihrer Funktionalität bezüglich des Prozesses der internen Konversion. Wie bereits in [Kapitel 6](#) werden Schwingungsmoden, deren Koordinaten in die Richtungsabhängigkeit des elektronischen Kopplungselementes eingehen, als reaktive Kopplungsmoden bezeichnet. Ihre Dynamik bestimmt den elektronischen Kopplungsprozess. Spektatormoden dagegen, haben keinen Einfluss auf den Prozess der internen Konversion. Die Frequenz der Kopplungsmode, die in elektronisch ungekoppelten Systemen eine Frequenz von $\omega = 178 \text{ cm}^{-1}$ aufweist, erfährt, wie in [Kapitel 6](#) beschrieben, durch den Einfluss der Kopplung eine Verschiebung zu der Frequenz von $\omega_c \approx 200 \text{ cm}^{-1}$. Für den Vergleich mit den experimentellen Daten wurde das Modellsystem um zwei Franck-Condon aktive Spektatormoden von $\omega_B = 1157 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_C = 1520 \text{ cm}^{-1}$ erweitert. Diese beiden Moden beschreiben eine C-C-, sowie eine C=C-Streckschwingung des Polyengerüsts von β -Carotin und sind für sein charakteristisches Absorptionsspektrum verantwortlich [111, 247]. Das Absorptionsspektrum des resultierenden Modellsystems, das

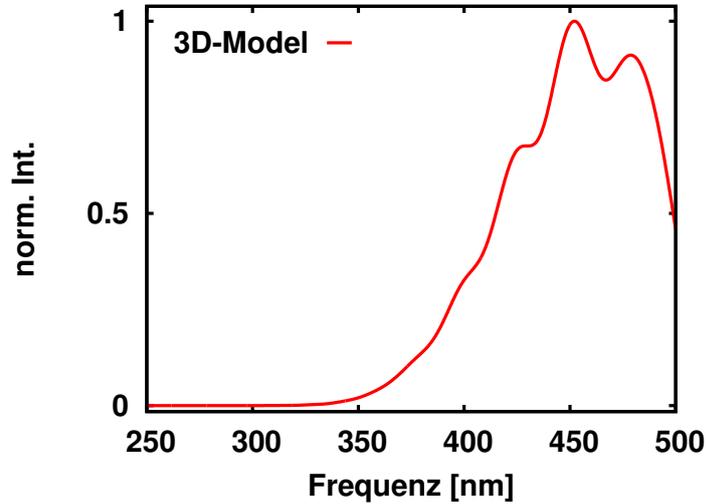


Abbildung 7.1: Das berechnete Absorptionsspektrum des dreidimensionalen Modellsystems, bestehend aus einer Franck-Condon aktiven Kopplungs-mode $\omega_A = 178 \text{ cm}^{-1}$ und zwei Franck-Condon aktiven Spektatormoden $\omega_B = 1157 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_C = 1520 \text{ cm}^{-1}$, zeigt die typische Bandenstruktur des β -Carotin.

in [Abbildung 7.1](#) gezeigt ist, zeigt gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten von β -Carotin.

Die Simulation der Quanten-Kontroll-Experimente erfolgte, in Analogie zu [Kapitel 6](#), durch Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung im Wellenfunktionsbild, bzw. unter dissipativem Einfluss, durch Lösen der Liouville-von-Neumann-Gleichung im Dichtematrixbild. Die Betrachtung der Feldwechselwirkung wurde dabei auf die Pulszuanregung beschränkt. Die spektroskopische Größe, die experimentell durch Verwendung einer DFWM-Sequenz erhalten wird (eine nähere Beschreibung der experimentellen Anordnung erfolgt in [Unterabschnitt 7.1.3](#)), entspricht hier der zeitabhängigen Entwicklung der Population von S_1 , die nach (7.1) mit der Population des S_2 -Zustandes gekoppelt ist [197, 198, 200, 217–220].

$$\langle S_1(t) \rangle = 1 - (\langle S_0(t) \rangle + \langle S_2(t) \rangle) \quad (7.1)$$

Dichtematrixrechnungen, in denen lediglich eine Schwingungsrelaxation auf S_1 betrachtet wurde, die aber sonst frei von dissipativen Einflüssen waren zeigten dieselben Ergebnisse, wie Rechnungen im Wellenfunktionsbild, in denen eine Dämpfungsfunktion auf S_1 verwendet wurde, um ein Rückfließen des Wellenpaketes von S_1 nach S_2 zu vermeiden. Simulationen wurden sowohl unter Einfluss dissipativer Umgebung, wie auch in dissipationstfreier Umgebung betrachtet. Bezüglich dissipativer Effekte wurde zwischen Schwingungsrelaxation, reiner Schwingungsdephasierung und reiner elektronischer Dephasierung unterschieden. Für die fundamentalen Zeitkonstanten dieser Prozesse wurden Werte in einem realistischen Bereich von $T_{1v} = 5$ ps, $T_{2v} = 8$ ps und $T_{2e} = 600$ fs angenommen.

Die in den Simulationen verwendeten Pulszüge entsprechen den experimentell verwendeten und werden nach (2.48) konstruiert. Experimentell werden sie aus Fourier limitierten Pulsen der Halbwertsbreite $fwhm = 17$ fs, einer Zentralfrequenz von $\omega_0 = 20.520$ cm^{-1} und einer maximalen Amplitude von 0.00144 GVcm^{-1} durch Anwenden einer sinusoidalen Phasenmaske (2.48) mit den Parametern $a = 1.23$, $b = 56$ fs und $c = [0; 2\pi]$ erhalten. In Übereinstimmung mit den Experimenten, garantiert die geringe Pulsintensität eine Beschränkung auf Ein-Photonen-Prozesse.

7.1.2 Simulationen der Kontrolleexperimente

Um das Verständnis für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse zu erleichtern, sollen in Anlehnung an [Abschnitt 6.6](#) zunächst die erwarteten Resultate geschildert werden. Hierzu werden die wesentlichen Aspekte des Modellsystems noch einmal kurz angesprochen.

Das Modellsystem basiert auf zwei wesentlichen Annahmen bezüglich des photochemischen Prozesses in β -Carotin, deren Richtigkeit bisher noch in Frage gestellt sind. Zum Einen wird davon ausgegangen, dass die Grundzüge der Reaktion sich auf die drei elektronischen Zustände S_0 , S_1 und S_2 beschränken. Zum Anderen wird angenommen, dass Kohärenz zwischen Schwingungszuständen während des elektronischen Kopplungsprozesses erhalten bleibt und verantwortlich ist für Signale im niederfrequenten Bereich, die in Spektren der Dynamik von angeregten Zuständen von β -Carotin zu beobachten sind.

In Experimenten konnten bereits nach Fourier limitierter Anregung unter Verwendung der in [Unterabschnitt 7.1.3](#) beschriebenen DFWM-Sequenz in der Fre-

quenzdomäne ein Signal um 200 cm^{-1} beobachtet werden [236]. Die Untersuchungen in Kapitel 6 zeigten, dass sich entsprechende Oszillationen im Falle des verwendeten Modellsystems auf kohärente Bewegung ausschließlich der Kopplungsmoden zurückführen lassen. Nicht klar ist, ob das Modellsystem tatsächlich zutreffend ist. So werden in einem konträren Ansatz Kohärenzen zwischen Schwingungszuständen völlig negiert und beobachtete Oszillationen in dem niederfrequenten Bereich auf elektronische Kohärenzen zwischen S_2 und B_u^- zurückgeführt [234, 246]. Die Beobachtung dieser Frequenzen wird dort als Nachweis für die Existenz und Relevanz des elektronischen Zustandes B_u^- in der Photochemie des β -Carotin angeführt.

Durch Kontrolleexperimente mit sinusmodulierten Pulszügen sollten sich nun die hier dargestellten Annahmen der Eigenschaften von β -Carotin und der photochemisch induzierten Dynamik verifizieren lassen. Im Laufe der Arbeit zeigte sich, dass Spektatormoden keinerlei Einfluss auf das Ergebnis der Simulationen haben. Weder die Dynamik des elektronischen Kopplungsprozesses, noch die spektroskopische Größe $S_1(t)$ veränderte sich unter Hinzunahme bzw. Ausschluss von potentiell ungekoppelten Spektatormoden. Aus diesem Grund genügt es, die Betrachtung auf die Kopplungsmode von $\omega_c \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ zu reduzieren.

Beschreibt das in [Unterabschnitt 7.1.1](#) vorgestellte Modellsystem den induzierten photochemischen Prozess in β -Carotin ausreichend, und kann angenommen werden, dass die beobachteten Oszillationen tatsächlich aus Wellenpaketdynamik der Kopplungsmode resultieren, so ist anzunehmen, dass unter Verwendung von sinusmodulierten Pulszügen mit Subpulsabständen b , die auf die Oszillationsperiode $T_c \approx 170 \text{ fs}$ der Kopplungsmode abgestimmt werden, gezielt Revivalzustände generiert werden können, die sich in den Spektren durch ihre temporären Interferenzeffekte auszeichnen. Im Falle symmetrischer Phasenraumstrukturen in der Kopplungsmode sollte durch die temporären Interferenzeffekte zwischen Komponenten gegenläufiger Phasen, die Frequenz der Kopplungsmode in den resultierenden Spektren gedämpft werden. Falls dagegen die beobachteten Frequenzen elektronischen Ursprungs sind, sind entsprechende Interferenzeffekte in den experimentellen Spektren nicht zu erwarten.

Bei der Wahl des Subpulsabstandes von $b = 56 \text{ fs}$ für die Kontrolleexperimente wurde sowohl die Lebensdauer $\tau_{S_2} \approx 180 \text{ fs}$ des optisch aktiven Zustandes, wie auch die Periodendauer $T_{200} \approx 170 \text{ fs}$ der beobachteten Frequenz von $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ berücksichtigt. So entspricht der Subpulsabstand $b = 56 \text{ fs} \approx \frac{T_{200}}{3}$ etwa einem Drittel der Periodendauer $T_{200} \approx 170 \text{ fs}$. Entsteht die Frequenz von

200 cm^{-1} durch Schwingungswellenpakete, so ist zu vermuten, dass hiermit in der entsprechenden Mode Revivalzustände mit dreizähliger Symmetrieachse generiert werden können. Andererseits liegt der, durch die elektronische Kopplung induzierte, elektronische Kohärenzverlust zwischen S_0 und S_2 außerhalb der effektiven Pulszugdauer. Aus den Ergebnissen in [Kapitel 4](#) folgt somit, dass unter Wahl des Subpulsabstandes mit $2b < \tau_{S_2}$ eine Wirkung des Phasenparameters c gewährleistet ist, falls die elektronische Kohärenz nicht durch zusätzliche dissipative Prozesse unterhalb der Lebensdauer von S_2 gestört wird.

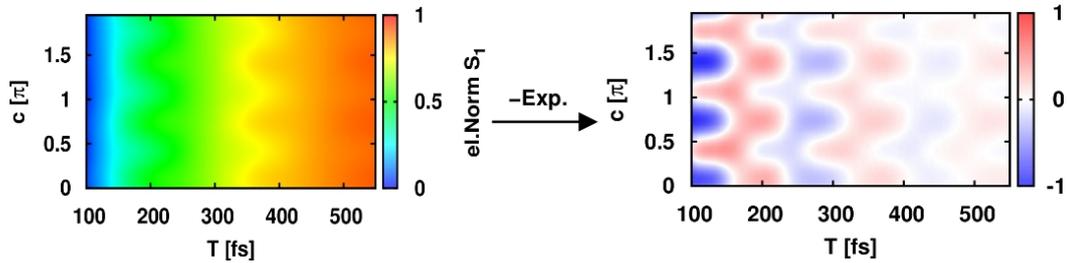


Abbildung 7.2: Die Zeitdomänensignale $S_1(t)$ (links) der Simulationen unter Pulszuganregung mit einem Subpulsabstand von $b = 56 \text{ fs} = \frac{T_c}{3}$, der einem Drittel der Oszillationsperiode T_c der Kopplungsmode entspricht, zeigen in Abhängigkeit des Phasenparameters im Bereich $c = [0; 2\pi]$ eine Oszillation der Signalamplitude. Besonders deutlich wird diese Oszillation nach Abzug des, mit der Zeit T , exponentiellen Anstiegs (rechts). Hier sind in Abhängigkeit von c drei Amplitudenmaxima zu erkennen, die bereits auf die b -induzierte Separation der Schwingungszustände der Kopplungsmode in drei Klassen hinweisen.

Um sicher zu stellen, dass beobachtete Auswirkungen in den Spektren tatsächlich auf Interferenzeffekten zwischen Subwellenpaketen beruhen, kann unter Voraussetzung entsprechender Dephasierungszeiten, dann der Nachweis generierter Revivalzustände über den Phasenparameter c erfolgen. So wird anhand der c -induzierten Störung der Phasenraumsymmetrie, eine c -abhängige Oszillation der Amplitude der Kopplungsfrequenz in den Spektren erwartet, wodurch die Phasenraumstruktur der Revivalzustände gescannt werden kann.

In [Abbildung 7.2](#) sind die Zeitdomänensignale $S_1(t)$ der dissipationsfreien Simulationen gezeigt, die durch Pulszuganregung mit dem gewählten Subpulsabstand $b = 56 \text{ fs}$ und variierendem Phasenparameter $c = [0; 2\pi]$ erhalten wurden.

Zu erkennen ist ein periodisches Verhalten der Signalamplitude mit Variation von c , das besonders nach Abzug des exponentiellen Anstieges deutlich wird. In Unterschied zu [Abbildung 6.16](#) und [Abbildung 6.17](#), wo die Wahl des Subpulsabstandes $b = \frac{T_c}{2}$ zu einem Wellenpaket mit zweizähliger Phasenraumsymmetrie in der Kopplungsmode führte, und entsprechend die Amplitude eine Oszillation mit zwei Maxima unter Variation des Phasenparameters aufwies, erscheinen hier durch Wahl des Subpulsabstandes von $b = \frac{T_c}{3}$ unter Variation von c im Bereich von $c = [0; 2\pi]$ drei Amplitudenmaxima. Bereits in der Zeitdomäne ist somit die Formation des Revivalzustandes mit dreizähliger Symmetrieachse zu erkennen.

Die Frequenzdomänensignale $S_1(\omega)$ in [Abbildung 7.3](#), werden aus den Signalen $S_1(t)$, nach Abzug des, mit der Zeit T , exponentiellen Anstieges, durch Fourier-Transformation entlang T erhalten. Zu sehen ist das Signal der Kopplungsmode bei $\omega_c \approx 195 \text{ cm}^{-1}$, dessen Fourier-Amplitude periodische Abhängigkeit von dem Phasenparameter c aufweist. Unter Variation von c sind drei Hauptmaxima der Fourier-Amplitude bei Werten des Phasenparameters von $c = 0.1\pi$, $c = 0.75\pi$ und $c = 1.4\pi$, sowie drei Nebenmaxima bei Werten von $c = 0.45\pi$, $c = 1.1\pi$ und $c = 1.75\pi$ zu erkennen. Zwischen diesen Werten führt die destruktive Interferenz zwischen phasenverschobenen Komponenten des detektierten Signals zu einer Auslöschung der Kopplungsfrequenz in den Spektren. Die entsprechenden Wigner-Darstellungen des Wellenpaketes auf S_2 in der Kopplungsmode zum Zeitpunkt $t = 0$ sind für die Werte von $c = 1.4\pi$, $c = 1.6\pi$ und $c = 1.75\pi$ gezeigt. Unter einem Phasenwert von $c = 1.4\pi$, bei dem die Fourier-Amplitude der Kopplungsfrequenz ein Maximum aufweist, ist die Störung der Phasenraumsymmetrie am deutlichsten ausgeprägt. Hier sind lediglich zwei der drei Subwellenpakete zu erkennen. Unter einem Wert von $c = 1.6\pi$ haben alle drei Subwellenpakete deutliche Intensität, die dreizählige Symmetrieachse der Phasenraumstruktur ist zu erkennen und die Kopplungsfrequenz in dem Spektrum wird durch destruktive Interferenz der phasenverschobenen Komponenten ausgelöscht. Unter Einfluss eines Pulszuges mit $c = 1.75\pi$ ist die Phasenraumsymmetrie des generierten Revivalzustandes gestört. Zwar ist das dritte Subwellenpaket noch zu erkennen, aber es besitzt deutlich weniger Intensität, als die anderen beiden. Im Spektrum führt dies zu einem Nebenmaximum in der Fourier-Amplitude.

Das Intensitätsverhältnis von Haupt- zu Nebenmaxima wird durch dissipative Prozesse bestimmt. Unter zunehmendem Verlust der Phaseninformation wird dabei vornehmlich die Intensität der Nebenmaxima reduziert. Erst unter schneller Dephasierung setzt in Analogie zu [Kapitel 4](#) die Wirkung des Pha-

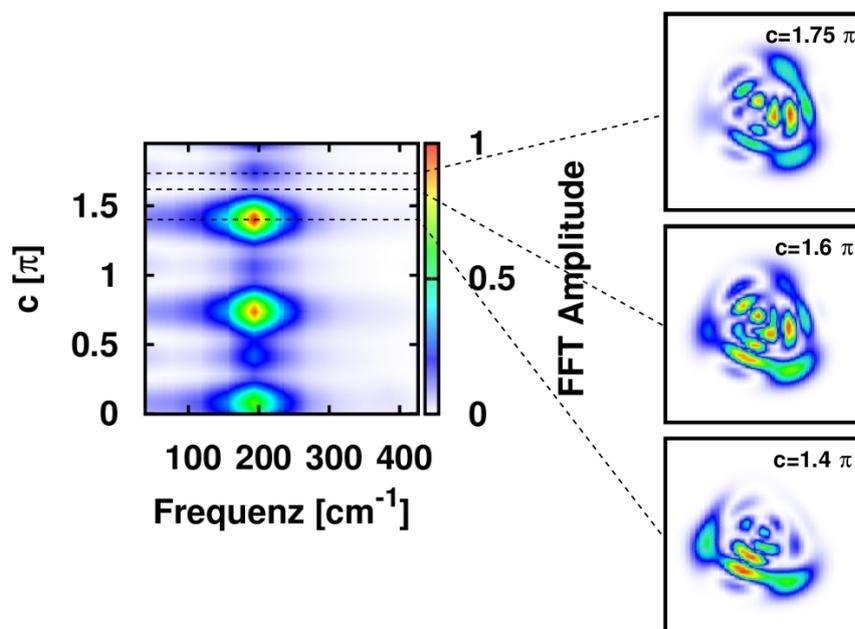


Abbildung 7.3: In den Frequenzdomänenspektren $S_1(\omega)$ nach Pulszugesanregung mit $b = \frac{T_c}{3}$, die aus [Abbildung 7.2](#)(links) durch Fourier-Transformation entlang T erhalten wurden, ist das Signal der Kopplungsmode bei $\omega_c = 195 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen, dessen Fourier-Amplitude mit Variation des Phasenparameters im Bereich von $c = [0; 2\pi]$ 3 Haupt- und 3 Nebenmaxima aufweist. Die Wahl des Subpulsabstandes führt zu Revivalzuständen in der Kopplungsmode mit dreizähliger Phasenraumsymmetrie, wodurch destruktive Interferenz in den Spektren zu einer Auslöschung führt. Durch Variation des Phasenparameters wird die Phasenraumsymmetrie gestört und das Signal der Kopplungsmode ist wieder zu sehen. Die beobachtete Oszillation der Amplitude kann als Nachweis für generierte Revivalzustände und somit auch als Nachweis für den Ursprung des Signals von Schwingungskohärenzen genutzt werden.

senparameters aus. Unter den in [Unterabschnitt 7.1.1](#) genannten Werten für dissipative Prozesse werden die geschilderten Effekte unter Variation von c noch beobachtet. Hier ist lediglich eine Reduktion der Amplituden der Nebenmaxima zu sehen, derart, dass sich die Anzahl der beobachteten Amplitudenmaxima auf die drei Hauptmaxima reduziert. Wie bereits in [Abschnitt 3.3](#), in elektronisch ungekoppelten Systemen, erwähnt wurde, ist auch hier die Lage der Maxima der Fourier-Amplituden bezüglich des Phasenparameters abhängig von dem genauen Wert von dem Verhältnis $\alpha = \frac{T_c}{b}$ zwischen der Oszillationsperiode der betrachteten Mode T_c zu dem gewählten Subpulsabstand b . So führt eine geringe Variation von α zu einem Shift der Amplitudenmaxima entlang der c -Achse.

Die Simulationen zeigen, wie sich für das Modellsystem durch Verwendung von Pulszügen mit einem Subpulsabstand von $b = \frac{T_c}{3} = 56$ fs Revivalzustände mit einer dreizähligen Phasenraumsymmetrie erzeugen lassen. Die Variation des Phasenparameters c in dem Bereich von $c = [0; 2\pi]$ führt in den Zeitdomänenspektren $S_1(t)$ zu einer Oszillation der Amplitude in Abhängigkeit von c , wobei an den drei auftretenden Maxima bereits die Separation der Schwingungszustände der Kopplungsmode in drei Klassen zu erkennen ist. In den Wigner-Darstellungen der generierten Revivalzustände sieht man, dass durch Variation von c die dreizählige Phasenraumsymmetrie gestört wird. Diese Störung der Phasenraumsymmetrie überträgt sich direkt auf die Frequenzdomänenspektren $S_1(\omega)$, die nach [Kapitel 6](#) als Fenster auf reaktive Kopplungsmoden wirken. Hier ist in Abhängigkeit des Phasenparameters c eine Oszillation der Fourier-Amplitude der Kopplungsmode zu beobachten, wobei die Anzahl der beobachteten Maxima von dem Verhältnis der Oszillationsperiode T_c zu dem gewählten Subpulsabstand, wie auch von dissipativen Effekten abhängt. Im Falle symmetrischer Phasenraumstrukturen wird das Signal der Kopplungsmode durch destruktive Interferenz zwischen Komponenten gegenläufiger Phasen ausgelöscht. Ist dagegen die Phasenraumsymmetrie gestört, so werden diese Interferenzeffekte reduziert und das Signal der Kopplungsmode erscheint in dem Spektrum. Die Oszillation der Fourier-Amplitude der Kopplungsmode, die unter einem Subpulsabstand von $b = \frac{T_c}{3}$ sechs Maxima, bzw. unter dissipativem Einfluss nur drei Maxima aufweist, kann somit als Nachweis für die erzeugten Revivalzustände dienen.

7.1.3 Darstellung der experimentellen Anordnung

Die experimentellen Messungen, die diesem Kapitel zugrunde liegen, wurden von J. Hauer und T. Buckup in der Arbeitsgruppe um M. Motzkus durchgeführt. Hier soll lediglich auf die wesentlichen Aspekte der experimentellen Anordnung eingegangen werden, die benötigt werden, um die zugrundeliegenden Mechanismen nachzuvollziehen. Die Experimente wurden an einer Lösung von all-trans- β -Carotin ([Abbildung 7.4\(a,oben\)](#)) in Cyclohexan durchgeführt, deren optischen Dichte (OD) bei 485 nm etwa 0.85 OD beträgt. Nähere Angaben können [177, 178, 220, 248] entnommen werden.

Zusammen mit der energetischen Anordnung der elektronischen Zustände von β -Carotin, sind in [Abbildung 7.4](#) die experimentell verwendeten Pulssequenzen schematisch dargestellt. Für die Anregung von S_0 in den optisch aktiven Zustand S_2 wird ein sinusmodulierter Pump-Puls verwendet. Die Modulation der spektralen Phase $\phi(\omega)$ ([2.48](#)) des Pump-Pulses wird über einen räumlichen Lichtmodulator ('spacial light modulator'=SLM) mit 128 Pixeln in einer 4f-Anordnung erreicht. Ausgangspuls für die Modulation ist ein Fourier limitierter Puls mit einer Halbwertsbreite von $\text{fwhm} = 17$ fs und einer Zentralfrequenz von $\omega_{\text{Pump}} = 510$ nm. In den Experimenten wurden der Amplitudenparameter $a = 1.23$ und der Subpulsabstand $b = 56$ fs der Maskenfunktion ([2.48](#)) konstant gehalten, während der Phasenparameter im Bereich $c = [0; 2\pi]$ in Schritten von $\Delta c = 0.125\pi$ variiert wurde.

Da im Falle des β -Carotin eine transiente Erfassung des optisch aktiven Zustandes S_2 von der Dynamik des Grundzustandes S_0 stark überlagert ist [249], findet die Detektion der induzierten Dynamik hier auf S_1 statt. Zu diesem Zwecke wird eine DFWM-Sequenz verwendet, deren Zentralfrequenz $\omega_{\text{DFWM}} = 560$ nm, resonant zu dem Übergang zwischen S_1 und dem höher gelegenen Zustand S_n gewählt wird. Durch die Wahl dieser Frequenz, die außerhalb des Absorptionsspektrums von S_2 liegt, ist hier gewährleistet, dass die gemessenen Spektren sich auf Beiträge elektronisch angeregter Dynamik beschränken [177, 219, 220, 248]. Um die Dynamik des elektronischen Kopplungsprozesses zwischen den beiden elektronisch angeregten Zuständen S_2 und S_1 zu verfolgen, wird das Signal in Abhängigkeit der Zeitdifferenz T zwischen Pulszug und DFWM-Sequenz aufgenommen. Die Zeitdifferenzen zwischen Pulsen innerhalb der DFWM-Sequenz werden konstant gehalten. Die ersten beiden Pulse, die auch als Pump- und Stokes-Puls bezeichnet werden erfolgen instantan. Durch einen konstanten Abstand

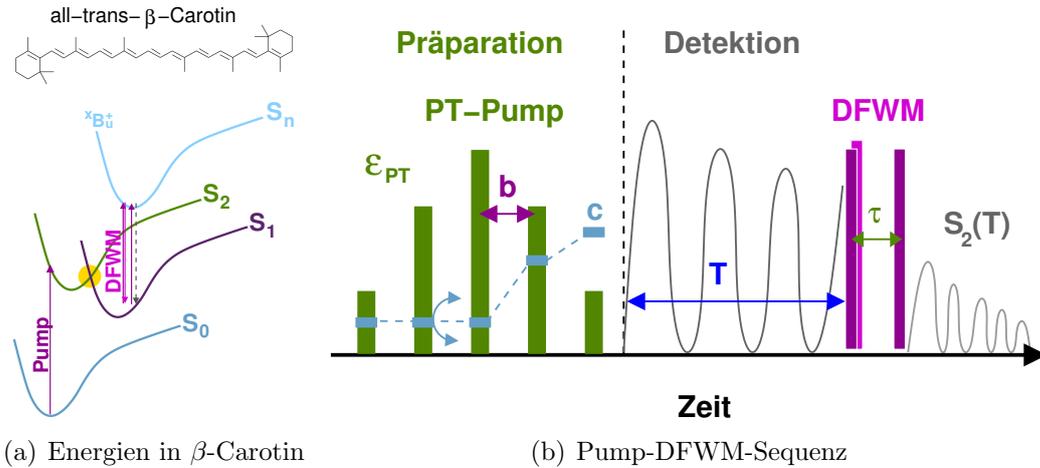


Abbildung 7.4: In den vorgestellten Quanten-Kontroll-Experimenten an β -Carotin erfolgt die Anregung zwischen S_0 und S_2 mit einem sinusmodulierten Pulszug, während die induzierte Dynamik nach der elektronischen Kopplung auf S_1 , durch Verwendung einer DFWM-Sequenz resonant zu dem Übergang $S_1 \rightarrow S_n$ erfolgt. Die Dynamik des Kopplungsprozesses wird durch Variation des Abstandes T zwischen Pump-Puls und DFWM-Sequenz verfolgt, während die Abstände zwischen den DFWM-Pulsen konstant gehalten werden.

zwischen Stokes- und Probepuls der DFWM-Sequenz, der hier als $\tau = 170$ fs gewählt wurde, kann durch das detektierte Signal die zeitliche Entwicklung des Populationstransfers zwischen S_2 und S_1 verfolgt werden. Für die Anregung von S_0 nach S_2 mit dem Pulszug betragen die mittleren Anregungsenergien 40 nJ ($3.1 \times 10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}$). Für die DFWM-Sequenz werden Anregungsenergien unterhalb 10 nJ ($7.2 \times 10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}$) verwendet. Durch die geringen Pulsintensitäten wird sichergestellt, dass die Experimente auf Ein-Photonen-Prozesse beschränkt sind. Um kohärente Artefakte zwischen Pulszug und DFWM-Sequenz zu vermeiden, die durch einen zeitlichen Überlapp zwischen den Pulsen entstehen können, werden die ersten 100 fs der Detektionszeit verworfen. Die Detektion erfolgt über einen Zeitraum von 100 – 550 fs in Schrittweiten von $\Delta T = 50$ fs.

Für die Auswertung der Messdaten wurde zunächst in der Zeitdomäne der exponentielle Anstieg abgezogen. Über Fourier-Transformation wurden dann die Spektren in der Frequenzdomäne erhalten, wobei eine Interpolation in der Frequenzdomäne mit Hilfe von 'zero-padding' in der Zeitdomäne erreicht wurde.

7.1.4 Ergebnisse und Interpretation der Kontrollexperimente

Wie bereits in den Simulationen erfolgt auch in den Kontrollexperimenten die Anregung durch Pulszüge mit Subpulsabständen von $b = 56$ fs und in dem Bereich von $c = [0; 2\pi]$ variierendem Phasenparameter. Die Detektion der Populationsänderung auf S_1 erfolgt mit der zuvor beschriebenen DFWM-Sequenz. Die resultierenden Zeitdomänensignale $S_1(T)$ sind in [Abbildung 7.5](#) gezeigt. Wie bereits in den Simulationen in [Unterabschnitt 7.1.2](#), sieht man mit zunehmender Zeit einen exponentiellen Anstieg der Signalamplitude. Neben dem zeitlichen Anstieg der S_1 -Population, die durch den elektronischen Kopplungsprozess zwischen S_2 und S_1 bestimmt wird, tragen hier außerdem dynamische Eigenschaften des S_1 -Zustandes zu dem langsamen zeitlichen Anstieg des detektierten Signals der DFWM-Sequenz bei [178]. Hierdurch lässt sich die Abweichung der exponentiellen Zeitkonstante von der Lebensdauer des S_2 -Zustandes, wie auch zu der exponentiellen Zeitkonstante der Zeitdomänendaten der Simulationen, in denen die verwendete DFWM-Sequenz nicht simuliert wurde, erklären.

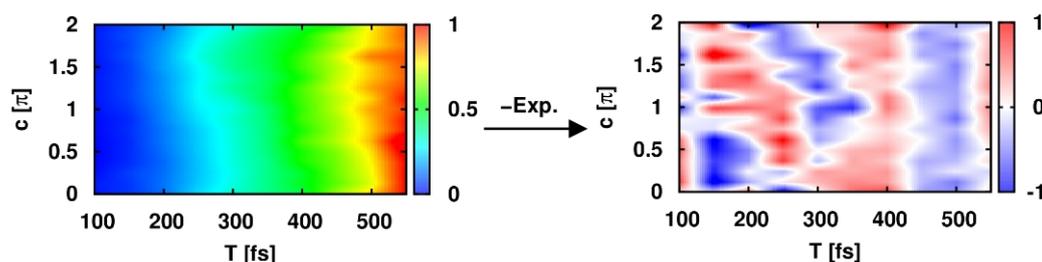


Abbildung 7.5: Nach Anregung $S_0 \rightarrow S_2$ mit Pulszügen mit einem konstantem Subpulsabstand von $b = 56$ fs und variierendem Phasenparameter $c = [0; 2\pi]$ werden die Zeitdomänensignale $S_1(T)$ (links) durch Verwendung einer DFWM-Sequenz resonant zu dem elektronischen Übergang $S_1 \rightarrow S_n$ erhalten. Die Signalamplitude weist unter Variation von c ein periodisches Verhalten auf. Dominant erscheint eine Oszillation mit nur einem Maximum bei $c = 1.5\pi$. Diese ist von weiteren Oszillationen überlagert, die insbesondere nach Abzug des exponentiellen Anstiegs entlang T deutlich werden (links).

In den Simulationen der Kontrollexperimente in [Unterabschnitt 7.1.2](#), in denen der elektronische Kopplungsprozess von der Dynamik der Kopplungsmode von $\omega_c \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ gesteuert wurde, wurde bei einem Subpulsabstand von

$b = 56 \text{ fs} = \frac{T_c}{3}$ unter Variation des Phasenparameters eine Oszillation der Signalamplitude mit drei Maxima erzielt. Diese drei Maxima wiesen bereits auf den generierten Revivalzustand in der Kopplungsmode mit dreizähliger Symmetrieachse hin. Auch in den experimentellen Daten in [Abbildung 7.5](#) ist eine Oszillation der Signalamplitude mit Variation des Phasenparameters zu beobachten. Im Gegensatz zu den Simulationen wird hier jedoch eine Oszillation mit nur einem Maximum beobachtet, die die zeitabhängigen Signale in Abhängigkeit des Phasenparameters dominiert. Das Maximum dieser Oszillation liegt ungefähr bei einem Wert des Phasenparameters von $c = 1.5\pi$. Überlagert wird die dominante Oszillation von weiteren Amplitudenschwankungen, die insbesondere nach Abzug des langsamen exponentiellen Anstiegs deutlich werden ([Abbildung 7.5, rechts](#)).

Stimmt der experimentell beobachtete Effekt der Manipulation der Signalamplituden durch Variation des Phasenparameters mit den, in den Simulationen induzierten Effekten überein, so würde die dominante Oszillation mit nur einem Maximum für eine Schwingung sprechen, deren Oszillationsperiode ungefähr einem ganzzahligen Vielfachen des gewählten Subpulsabstandes b entspricht. Mit $b = 56 \text{ fs}$ ergäbe sich somit für die beobachtete Oszillation in den Zeitdomänenspektren eine Kopplungsmode von $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, bzw. dem doppelten oder auch dreifachen davon, also $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ oder auch $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$. Aus den Zeitdomänensignalen lässt sich jedoch noch nicht sicher feststellen, ob die beobachteten Oszillationen tatsächlich auf Kohärenzen zwischen Schwingungszuständen zurückzuführen sind. Auch ist hier eine Extraktion der überlagerten Oszillationen nicht möglich, weshalb die nach Fourier limitierter Anregung beobachtete Mode von $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ nicht zu erkennen ist.

In den Simulationen wurde die Kopplungsmode von $\omega_c \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ in den Frequenzdomänenspektren durch Fourier-Transformation der Zeitdomänensignale sichtbar. Auch experimentell konnte nach Berichten eine Frequenz um $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ nach Fourier limitierter Anregung beobachtet werden [234, 236, 246]. Wie bereits erwähnt, ist jedoch nicht vollständig geklärt, ob diese Frequenz auf Schwingungsdynamik oder elektronische Kohärenzen zurückzuführen ist. Eine Unterscheidung sollte hier durch die Frequenzdomänensignale der Kontrollexperimente möglich sein. So weisen in den Simulationen die Fourier-Amplituden des Signals der Kopplungsmode unter Variation des Phasenparameters c Oszillationen auf, die sich auf die induzierten Interferenzeffekte der generierten Revivalzustände zurückführen lassen.

Ob die experimentell beobachtete Frequenz tatsächlich auf Schwingungskohärenzen der Kopplungsmode begründet ist, soll nun anhand der experimentellen Frequenzdomänenspektren geprüft werden. Wie bereits in den Simulationen, werden auch die experimentellen Frequenzdomänenspektren $S_1(\omega)$ aus den Zeitdomänensignalen $S_1(T)$ nach Abzug der exponentiellen Komponente durch Fourier-Transformation entlang T erhalten. Die Resultate sind in [Abbildung 7.6](#) abgebildet. Wie zu erwarten sind die experimentellen Spektren deutlich kom-

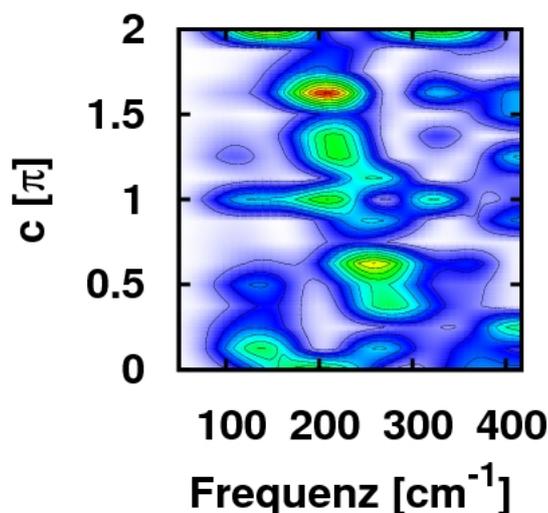


Abbildung 7.6: Die Frequenzdomänenspektren der Kontrollexperimente weisen Signale auf, deren Fourier-Amplituden unter Variation des Phasenparameters c oszillieren. Die größte Amplitude weist, bei $c \approx 1.6\pi$, das bereits unter Fourier limitierter Anregung beobachtete Signal von $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ auf. Neben einer Variation der Fourier-Amplitude weist dieses Signal unter Variation des Phasenparameters zusätzlich einen Frequenzshift auf. Weitere Signale schwächerer Intensität, deren Amplituden ebenfalls unter Variation von c oszillieren, sind bei $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen.

plexer. Bei genauerer Betrachtung lassen sich jedoch einige Signale zuordnen. Ähnlich wie in den Simulationen, sind dabei unter Variation des Phasenparameters c Oszillationen der Signalamplituden zu beobachten. Die größte Amplitude, bei einem Wert des Phasenparameters von $c = 1.6\pi$, weist das bereits nach Fourier limitierter Anregung beobachtete Signal von $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ auf. Neben

einer Oszillation der Signalamplitude, ist hier desweiteren unter Variation von c ein Frequenzshift zu beobachten. So wird durch eine Variation des Phasenparameters in dem Bereich von $c = [0; 0.25\pi]$ das Signal von $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ zu $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Anschließend in dem Bereich von $c = [0.25\pi; 2\pi]$ kehrt das Signal wieder zu der ursprünglichen Frequenz von $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ zurück. Neben der Frequenz um $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ sind weitere Signale schwächerer Amplituden bei $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Sie weisen nur geringe Frequenzverschiebungen auf. Aufgrund der weiten Zeitschritte, die in den Experimenten gewählt wurden, reicht der erfasste Frequenzbereich nur bis 400 cm^{-1} . Die Annahme, dass die in den Zeitdomänensignalen beobachtete dominante Oszillation unter dem Phasenparameter mit nur einem Maximum tatsächlich auf eine Mode zurückzuführen ist, kann somit nicht durch die vorliegenden Messungen bestätigt werden. Für weitere Rückschlüsse bezüglich dieser Beobachtungen müssen die Experimente mit entsprechend geringer Schrittweite wiederholt werden. Bei sämtlichen beobachteten Frequenzen wirkt sich eine Variation von c auf die Signalamplituden aus.

Die Variation der Fourier-Amplituden des Signals der Kopplungsmode wird auch in den Simulationen der Kontrollexperimente in [Unterabschnitt 7.1.2](#) unter Verwendung des eingeführten Modellsystems beobachtet. Durch das Zusammenspiel von Subpulsphasen und Phasen der Schwingungszustände wird dort gezielt die Phasenraumsymmetrie der generierten Revivalzustände gesteuert. Die induzierten Interferenzeffekte zwischen Signalkomponenten gegenläufiger Phasen spiegeln sich in den Signalamplituden wider. Aus der Oszillation der Signalamplitude unter Variation des Phasenparameters in dem Bereich von $c = [0; 2\pi]$ kann der Rückschluss auf die Phasenbeziehungen zwischen den generierten Phasenraumstrukturen geschlossen werden. Unter dissipationsfreier Umgebung entspricht dabei die Anzahl der Maxima dem doppelten der Zähligkeit der Phasenraumsymmetrie des induzierten Wellenpaketes in der Kopplungsmode. Durch entsprechende Beobachtungen in den Kontrollexperimenten könnte somit der Rückschluss auf den Ursprung der beobachteten Signale als Kohärenzen zwischen Schwingungszuständen der Kopplungsmode gezogen werden.

Zwar weisen auch die experimentellen Frequenzdomänendaten Amplitudenabhängigkeiten der einzelnen Signale auf, jedoch lassen sich auf den ersten Blick nur schwer Übereinstimmungen zwischen Experiment und Simulation festmachen. Zum Einen sind in den experimentellen Daten in [Abbildung 7.6](#) Frequenzen zu beobachten, die in dem verwendeten Modellsystem nicht vorhanden sind,

zum Anderen wird in den Simulationen in [Abbildung 7.3](#) die beschriebene Frequenzverschiebung unter Variation von c nicht beobachtet. Für eine genauere Analyse der experimentellen Daten, soll nun die Betrachtung auf die in der Simulation verwendeten Kopplungsmode mit der Frequenz $\omega_c = 200 \text{ cm}^{-1}$ beschränkt werden. Handelt es sich hier tatsächlich um eine Kopplungsmode, so sollte entsprechend den Simulationen, durch die Verwendung des Subpulsabstandes $b = 56 \text{ fs}$, der ungefähr einem Drittel der Oszillationsperiode $T_c = 167 \text{ fs}$ der Kopplungsmode entspricht, unter Variation von des Phasenparameters sechs Amplitudenmaxima zu beobachten sein. Diese geben dann den Hinweis auf die induzierten Revivalzustände mit dreizähliger Phasenraumsymmetrie, wodurch sich die beobachtete Frequenz eindeutig als Signal einer reaktiven Kopplungsmode identifizieren lässt.

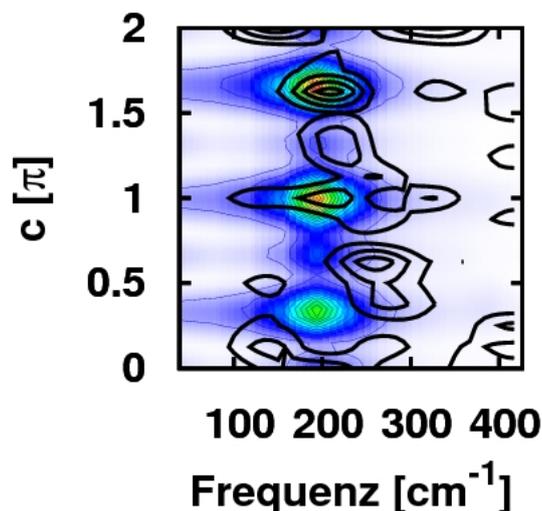


Abbildung 7.7: Bei einem Vergleich der experimentellen (schwarze Contour) und simulierten (farbig) Frequenzdomänenspektren der Quanten-Kontroll-Experimente sind im Bereich um 200 cm^{-1} Analogien zu erkennen, die sich insbesondere in der Phasenabhängigkeit der Signalamplituden zeigt.

Für einen zufriedenstellenden Vergleich der c -abhängigen Daten von Experiment und Simulation müssen zunächst die beobachteten Frequenzen genauer betrachtet werden. Während in den Simulationen die Kopplungsmode eine Frequenz von $\omega_c = 195 \text{ cm}^{-1}$ besitzt, liegt die experimentell beobachtete Frequenz bei ungefähr $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$. Die resultierenden Oszillationsperioden der Moden in

Experiment und Simulation weisen somit einen geringfügigen Unterschied aus. Durch den Unterschied der Oszillationsperioden wird das Verhältnis $\alpha = \frac{T_c}{b}$ zwischen Periodendauer T_c der Schwingung und angewendetem Subpulsabstand b leicht verändert. Zwar wirkt sich eine Änderung in diesem Bereich nicht auf die Phasenraumstruktur der generierten Revivalzustände und somit auch nicht auf die Anzahl der Amplitudenmaxima in den Spektren aus, jedoch führt der kleine Unterschied in α , wie bereits in [Unterabschnitt 7.1.2](#) erwähnt, zu einer Verschiebung der Amplitudenmaxima entlang der Achse des Phasenparameters c . Für den Vergleich wurden daher die Daten der Simulation entlang dieser Achse um $\Delta c = 0.25\pi$ verschoben. Durch die eingeführte Verschiebung lassen sich nun die beiden Datensätze vergleichen. In [Abbildung 7.7](#) sind die entsprechenden Ergebnisse aus Simulation und Experiment übereinander gelegt. Besonders in dem Bereich des Phasenparameters von $c = [0.5; 2\pi]$ erkennt man deutlich, dass die Amplitude der Kopplungsmode entlang des Phasenparameters c die gleiche Oszillationsperiode besitzen. Lediglich die c -induzierte Frequenzverschiebung des experimentellen Signals, die sich vornehmlich auf den Bereich von $c = [0; 0.5\pi]$ auswirkt, scheint hier geringe Abweichungen zu bewirken.

In [Abbildung 7.8](#), die einen Schnitt der experimentellen und der simulierten Spektren aus [Abbildung 7.7](#) entlang der Phasenwerte von $c = 1.5\pi$ und $c = 1.65\pi$ zeigt, sieht man deutlich die übereinstimmende Dämpfung des Signals der Kopplungsmode bei einer Änderung des Phasenparameters von $c = 1.65\pi$ zu $c = 1.5\pi$. Auch wird hier der erwähnte Unterschied der Frequenzen deutlich, der die Verschiebung der Simulationsdaten entlang c erforderte.

Ein Schnitt der experimentellen und der simulierten Spektren aus [Abbildung 7.7](#) entlang der Kopplungsfrequenz von 200 cm^{-1} in [Abbildung 7.9](#) zeigt deutlich die Übereinstimmung der c -induzierten Oszillation der Amplitudenmaxima. Sowohl in der Simulation, wie auch in dem Experiment sind die 6 Maxima zu erkennen, die die Phasendifferenz der einzelnen Komponenten der generierten Revivalzustände mit dreizähliger Symmetrieachse anzeigen. Auch die Lage der Maxima stimmt bis auf geringe Abweichungen gut überein. Die Beobachtungen lassen somit darauf schließen, dass die beobachtete Frequenz tatsächlich wie vermutet durch Schwingungskohärenzen der Kopplungsmode induziert wird. Elektronische Kohärenzen können somit als Ursache ausgeschlossen werden. Lediglich die Signalintensitäten der einzelnen Maxima weichen voneinander ab.

Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Daten lassen sich nun unter diesen Bedingungen leicht anhand der vorgenommenen Näherungen

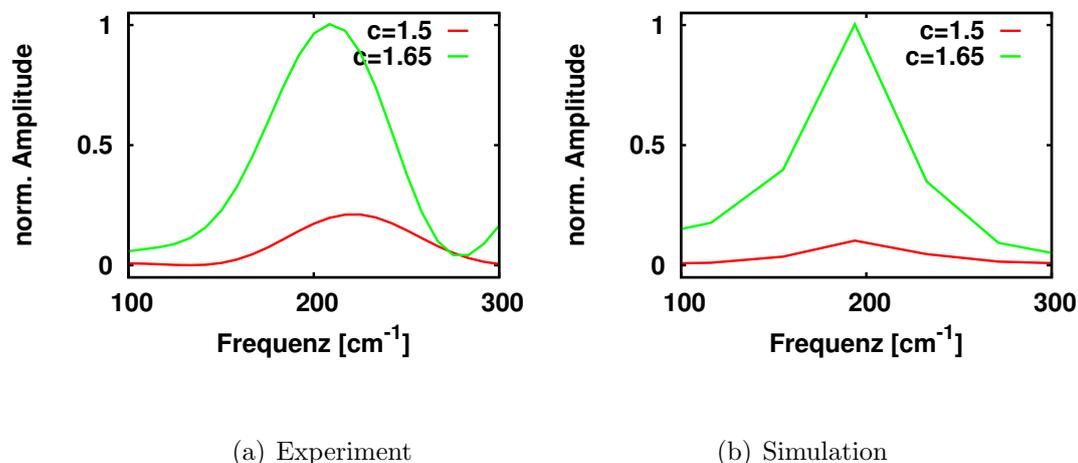


Abbildung 7.8: Schnitte der Quanten-Kontroll-Frequenzdomänenspektren aus [Abbildung 7.7](#) bei Werten des Phasenparameters von $c = 1.5\pi$ und $c = 1.65\pi$ verdeutlichen, dass sowohl in dem Experiment (a), wie auch in der Simulation (b) das Signal der Kopplungsmode um $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ durch Änderung des Phasenparameters von $c = 1.65\pi$ nach $c = 1.5\pi$ eine Dämpfung erfährt.

erklären. Für die Diskussion dieser Abweichungen soll mit den in [Abbildung 7.6](#) beobachteten Frequenzen begonnen werden. Das vorgestellte Modellsystem reduziert die photochemische Reaktion in β -Carotin auf eine Kopplungsmode. Bei der Komplexität dieses Moleküls ist jedoch nicht anzunehmen, dass die induzierte Reaktion lediglich auf eine Mode beschränkt ist. Vielmehr ist anzunehmen, dass weitere Moden ebenfalls an dem elektronischen Kopplungsprozess beteiligt sind. Bereits der kleine Frequenzbereich, der anhand der experimentellen Daten ausgewertet werden konnte, zeigt Anzeichen für weitere reaktive Moden. Signale konnten hier festgemacht werden, die, wie bereits die analysierte Mode von $\omega_c \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, ebenfalls Amplitudenoszillationen unter Variation von c aufwiesen. Ob diese Moden tatsächlich direkt auf reine Schwingungsmoden oder aber auf Kombinationsmoden zwischen Schwingungsmoden zurückgeführt werden können, muss noch weiter untersucht werden. Klar ist jedoch aus den Untersuchungen in [Kapitel 6](#), dass unter den verwendeten Bedingungen lediglich Kohärenzen reaktiver Kopplungsmoden beobachtet werden. Bei fortführenden Untersuchungen sollte dann auf jeden Fall der beobachtete Frequenzbereich er-

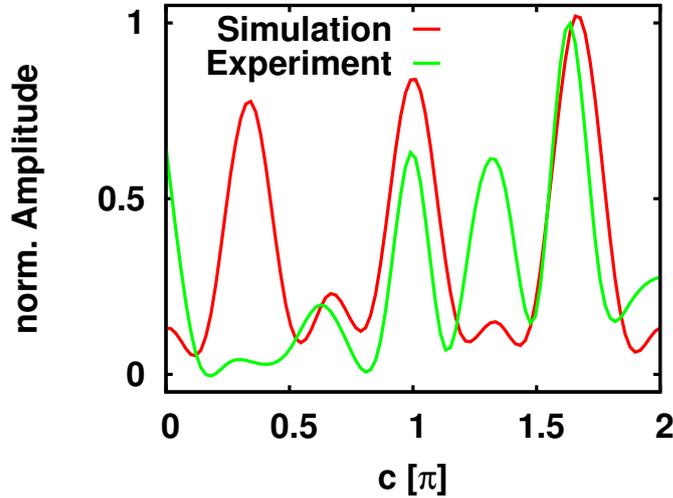


Abbildung 7.9: Ein Schnitt der Quanten-Kontroll-Frequenzdomänenspektren aus [Abbildung 7.7](#) entlang der Frequenz der Kopplungsmode um 200 cm^{-1} zeigt die Ähnlichkeiten zwischen Experiment und Simulation. Zu sehen ist eine Oszillation der Fourier-Amplitude, die im Bereich von $c = [0 : 2\pi]$ 6 Maxima durchläuft. Wie in den Simulationen in [Unterabschnitt 7.1.2](#) gezeigt wurde, entspricht die Anzahl dieser Maxima dem doppelten der Zähligkeit der Phasenraumzustände in der Kopplungsmode, die durch die verwendeten Pulszüge mit einem Subpulsabstand von $b = \frac{T_c}{3}$ generiert wurden. Lediglich die Intensitäten der Maxima zeigen eine Abweichung zwischen Experiment und Simulation.

weitert werden, da die in den Zeitdomänen beobachtete dominante Oszillation auf eine weitere Kopplungsmode in dem Bereich von $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, bzw. einem ganzzahligen Vielfachen davon hinweist.

Die experimentell beobachtete Kopplungsmode von $\omega_c \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ weist im Gegensatz zu den vorgestellten Simulationen unter Variation des Phasenparameters einen Frequenzshift auf. Die Abwesenheit dieser Frequenzshifts in den Simulationen kann durch die Darstellung der betrachteten Schwingungsmoden in Form von potentiell ungekoppelten Moden erklärt werden. Der hohe Anregungs-

grad der elektronisch gekoppelten Schwingungszustände in S_1 weist jedoch darauf hin, dass hier die Beschreibung durch potentiell ungekoppelte Moden nicht ausreichend ist, sondern vielmehr in diesem energetischen Bereich potentielle Kopplungen zwischen den Normalmoden auftreten. Unter Hinzunahme potentieller Kopplungen konnten in Simulationen Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit des Phasenparameters c beobachtet werden. Für eine genaue Anpassung der resultierenden Verschiebungen an die experimentellen Daten sind jedoch noch fortführende Arbeiten erforderlich. Die Interpretation der beobachteten Frequenzverschiebung durch potentielle Kopplung wird auch von experimentellen Untersuchungen des elektronischen Kopplungsprozesses $S_2 \rightarrow S_1$ von β -Carotin gestützt. Hier wurden Frequenzen von S_1 -Schwingungsmoden beobachtet, die erst nach den ersten 300 fs des Kopplungsprozesses in den Spektren erscheinen [178, 248]. Die dort verwendete Interpretation eines zunächst besetzten heißen S_1 -Zustandes könnte durch die nähere Betrachtung des hier induzierten Kopplungsprozesses zwischen den einzelnen Moden gegebenenfalls weiter spezifiziert werden.

Die Existenz weiterer Kopplungsmoden, sowie potentielle Kopplungen zwischen den betrachteten Schwingungsmoden führt zu einer weiteren Näherung, die im Rahmen des Modellsystems ebenfalls für Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen führt. Um in dem vorgestellten Modellsystem die experimentell beobachtete Lebensdauer $\tau_{S_2} \approx 180$ fs zu erreichen, musste die in [Abschnitt 6.1](#) beschriebene Dämpfung auf S_1 eingeführt werden. Durch das Dämpfen wird einerseits eine Rückkehr des Wellenpaketes vermieden, andererseits wird aber auch die Phaseninformation über die gedämpften Anteile verworfen. Die Dämpfung entspricht somit einem dissipativen Effekt, der hier künstlich eingeführt werden musste, um eine verhältnismäßig realistische Beschreibung des kurzlebigen S_2 -Zustandes zu erreichen. Unter der Existenz weiterer Kopplungsmoden, sowie der potentiellen Kopplung zwischen Kopplungsmoden ist eine solche Dämpfung nicht mehr nötig, um eine Rückkehr in S_2 zu vermeiden. Durch intermolekulare Verteilungsprozesse von Schwingungsenergie (IVR='intermolecular vibrational energy distribution') wird hier die Energie aus dem Einflussgebiet der elektronischen Kopplungsregion gezogen und somit das Wellenpaket gehindert, vollständig in den S_1 -Zustand zurückzukehren. Die Phaseninformation, das heißt die Kohärenz zwischen den verschiedenen molekularen Zuständen- auch unterschiedlicher elektronischer Zustände- kann dabei erhalten bleiben. In den Frequenzdomänenspektren wurde eine deutliche Abweichung der Intensitäten

der Signalmaxima unter Variation von c zwischen Experiment und Simulation beobachtet. Die Nebenmaxima in den Simulationen weisen im Vergleich zu den experimentell erhaltenen Daten deutlich reduzierte Intensitäten auf. Rechnungen in denen zusätzliche dissipative Prozesse betrachtet wurden, verminderten die hier dargestellten Intensitäten noch weiter und führten somit größeren Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen. Diese Beobachtungen legen nahe, dass die verwendete Beschreibung durch kohärenzreduzierende Dämpfungsfunktionen nicht zutreffend ist. Vielmehr scheint es, als würde die induzierte Kohärenz sowohl zwischen Schwingungs-, als auch zwischen elektronischen Zuständen über verhältnismäßig lange Zeit erhalten bleiben. Dieser Rückschluss ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen, die in Experimenten an Lichtsammelkomplexen gemacht wurden. Auch hier wurden Kohärenzzeiten über mehrere hundert Femtosekunden beobachtet [231, 233]. Somit kann durch zusätzliche Betrachtung weiterer Kopplungsmoden und potentieller Kopplungen auch eine Verbesserung zwischen den Amplitudenverhältnissen der experimentellen und simulierten Frequenzdomänenspektren erwartet werden.

Neben der Identifizierung der beobachteten Frequenzen als Kohärenzen zwischen Schwingungszuständen der Kopplungsmode ergibt sich hieraus die Antwort auf die letzte, der in [Abschnitt 7.1](#) gestellten Fragen bezüglich der Beteiligung weiterer elektronischer Zustände in der Photochemie der Carotinoide. Diese Möglichkeiten, die Ergebnisse von Simulationen und Experimenten weiter aneinander anzupassen bedeuten, dass der induzierte Prozess anhand dieses Modellsystems vollständig beschrieben werden kann. Eine Erweiterung des Modells auf weitere elektronische Zustände ist nicht nötig, um die beobachteten Effekte zu beschreiben. Vielmehr würden dadurch zusätzliche Effekte auftreten. Eine weitere Beteiligung zusätzlicher elektronischer Zustände an dem photochemischen Prozess in β -Carotin hingegen kann damit nahezu ausgeschlossen werden.

7.1.5 Zusammenfassung

Mit Quanten-Kontroll-Experimenten auf der Basis von phasenstabilen Pulszügen wurden Eigenschaften der photochemischen Reaktion in β -Carotin untersucht und die Ergebnisse mit Hilfe eines Modellsystems bestehend aus drei elektronischen Potentialflächen spektroskopisch interpretiert. Bei der Interpretation wurde besonders auf drei bisher unbeantwortete Fragestellungen der Photochemie des β -Carotin eingegangen:

- Welchen Ursprunges sind die in transienten Messungen an Carotinoiden beobachteten Oszillationen im niederfrequenten Bereich?
- Spielt der angeregte Zustand B_u^- tatsächlich eine wichtige Rolle in der Photochemie der Carotinoide?
- Welche Schwingungsmode ist verantwortlich für den Prozess der internen Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ in Carotinoiden?

In den Experimenten wurden Pulszüge für die Anregung des elektronischen Grundzustandes S_0 in den optisch aktiven Zustand S_2 verwendet. Der elektronische Kopplungsprozess wurde auf S_1 mit Hilfe einer populations sensitiven DFWM-Sequenz verfolgt. Der Subpulsabstand $b = 56 \text{ fs} \approx \frac{1}{3}T$ wurde auf die Oszillationsperiode der unter Fourier limitierten Anregung beobachteten Frequenz von $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ abgestimmt. In den Simulationen entspricht dies der Generation von Phasenraumstrukturen mit dreizähliger Symmetrie in der Kopplungsmode. Der experimentelle Nachweis entsprechender Strukturen gelang über die charakteristische Systemantwort auf eine Variation des Phasenparameters c des Pulszuges. Die c -induzierten Störung der Phasenraumstrukturen wirken sich direkt auf induzierte Interferenzeffekte aus. Die resultierende Oszillation der Fourier-Amplitude des Signals weist in dem Bereich von $c = [0; 2\pi]$ sechs Maxima auf, deren Anzahl dem doppelten der Zähligkeit der generierten Phasenraumstrukturen entspricht.

Aufgrund guter Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment konnten somit die beobachtete niederfrequente Moden von 200 cm^{-1} als Schwingungsmode identifiziert werden. Aus den vorgestellten Untersuchungen in [Kapitel 6](#), die zeigten, dass eine populations sensitive Detektion im Falle elektronischer Kopplungen als Fenster auf reaktive Kopplungsmoden wirkt, kann außerdem gefolgert werden, dass es sich bei der hier beobachteten Frequenz von $\omega_c \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ um eine reaktive, den elektronischen Kopplungsprozess steuernde Schwingungsmode handelt. Ein beobachteter Frequenzshift unter der Variation des Phasenparameters wird auf potentielle Kopplung dieser Schwingungsmode zu weiteren Schwingungsmoden zurückgeführt. Die Untersuchungen geben außerdem Hinweise auf weitere Kopplungsmoden, die den elektronischen Kopplungsprozess in β -Carotin mitbestimmen. Abweichungen zwischen experimentellen und theoretischen Daten wurden durch verwendete Näherungen erklärt. Aus der guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wird geschlossen, dass der induzierte Prozess mit den drei elektronischen Zuständen S_0 , S_2

und S_1 vollständig beschrieben ist und eine Teilnahme weiterer elektronischer Zustände nicht anzunehmen ist.

7.2 Selektives Filtern nahresonanter Signale

Der Vorteil der Femtosekundenspektroskopie liegt in der hohen zeitlichen Auflösung. Durch Verwendung ultrakurzer Pulse gelingt es, Reaktionen auf Zeitskalen zu verfolgen, die unter üblichen Bedingungen nicht erreichbar wären. In transienten Messungen werden Signale verfolgt, deren zeitliche Entwicklung Aussagen über molekulare Prozesse auf der Femtosekundenskala erlauben. Beginnend mit den Arbeiten von A. Zewail, erlebte dieses Gebiet in den vergangenen Jahren eine rasante Entwicklung. Dabei erstreckt sich die Anwendung dieser transienten Messungen über sämtliche Methoden der optischen Spektroskopie. Wurden anfangs vornehmlich Prozesse über elektronische Anregung verfolgt, so wurde die Methode in jüngsten Arbeiten erweitert, bishin zu Anwendungen in zweidimensionaler IR-Spektroskopie und Anwendung in Kombinationen aus elektronischer und IR-Spektroskopie [10, 11, 207, 250–258]. Auf diese Art konnte Einblick in unterschiedlichste molekulare Prozesse wie zum Beispiel Elektronentransfer, Protonentransfer, Lösemitteldynamik und sogar Faltungsprozesse in Proteinen gewonnen werden. Die Kosten, der durch die ultrakurzen Pulse erreichten, hohen zeitlichen Auflösung liegen jedoch, aufgrund der Zeit-Energie-Unschärfe, in einer entsprechend geringen Frequenzauflösung. Werden Prozesse beobachtet, bei denen reaktive Moden und Spektatormoden in einem ähnlichen Frequenzbereich liegen, so sind deren Signale überlagert und können aufgrund der geringen Frequenzauflösung nicht voneinander unterschieden werden. Eine direkte Verfolgung der Dynamik ist in diesem Falle nicht möglich.

Ein Ausweg liegt hier in der Verwendung von Pulszügen. In [Kapitel 5](#) wurde geschildert, wie sich im Falle von Schwingungsmoden unterschiedlicher Frequenzen, durch Verwendung von Pulszügen selektiv einzelne Komponenten aus den Spektren herausfiltern lassen. Durch Abstimmen des Subpulsabstandes auf die Periodendauern von beteiligten Schwingungen können gezielt in selektiven Moden Zustände mit symmetrischen Phasenraumstrukturen generiert werden, deren phasengegenläufigen Komponenten durch destruktive Interferenz zu einer Auslöschung der Signale in den Spektren führen. Um eine Selektivität der Dämpfung zu erreichen müssen dafür die Periodendauern der unterschiedlichen Moden beachtet werden. Im Falle nahresonanter Moden ist jedoch aufgrund der

ähnlichen Periodendauern eine Selektivität rein über den Subpulsabstand nicht mehr möglich. Durch die nahezu gleichen Phasengeschwindigkeiten der Schwingungszustände weisen nahresonanten Moden unter Pulszuanregung ähnliches Verhalten auf.

Im Folgenden wird vorgestellt, wie unter zusätzlicher Verwendung des Phasenparameters, dennoch eine selektive Dämpfung nahresonanter Moden möglich ist. Nach einer Einführung des Modellsystems in [Unterabschnitt 7.2.1](#) wird diese Methode in [Unterabschnitt 7.2.2](#) erläutert und abschließend die wesentlichen Grundzüge in [Unterabschnitt 7.2.3](#) zusammengefasst.

7.2.1 Modellsystem nahresonanter Moden

Das Modellsystem des vorliegenden Kapitels basiert auf den wesentlichen Grundzügen des, in [Abschnitt 5.1](#) vorgestellten Modells. Betrachtet wird die Anregung des elektronischen Grundzustandes in den elektronisch angeregten Zustand, deren Potentialflächen sich aus zwei ungekoppelten Franck-Condon aktiven Schwingungsmoden mit Gestalt von Morse-Potentialen zusammen setzen. Der einzige Unterschied zu dem in [Abschnitt 5.1](#) vorgestellten Modellsystem liegt in den Morse-Parametern der beiden Moden. Das Modellsystem des vorliegenden Kapitels besteht aus zwei Schwingungsmoden **A** und **B**, mit Asymmetrieparametern $\alpha_A = 15$ und $\alpha_B = 10$, deren fundamentale Frequenzen, $\omega_A = 1620 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 1625 \text{ cm}^{-1}$, sich um die Differenz von nur $\Delta\omega = 5 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden. Da sich aufgrund der geringen Frequenzauflösung auch in den Simulationen die beiden Dimensionen nicht unterscheiden lassen, werden die Dimensionen des zusammengesetzten Systems hier einzeln behandelt. Das zusammengesetzte Potential setzt sich, wie bereits in [Kapitel 5](#) geschildert, additiv aus den beiden einzelnen Dimensionen der Moden *A* und *B* zusammen.

7.2.2 Pulszuanregung nahresonanter Moden

Betrachtet wird hier ein System, das sich aus zwei Schwingungsmoden mit Frequenzen von $\omega_A = 1620 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 1625 \text{ cm}^{-1}$ zusammensetzt. Aufgrund des geringen Frequenzunterschiedes von $\Delta\omega = 5 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden sich auch die beiden betrachteten Moden in ihrer klassischen Periodendauer $T_A = 20.59 \text{ fs}$ und $T_B = 20.53 \text{ fs}$ um lediglich $\Delta T_{AB} = 0.06 \text{ fs}$. Die geringe Differenz der Periodendauern führt dazu, dass in dem Zeitdomänensignal $P^2(t)$

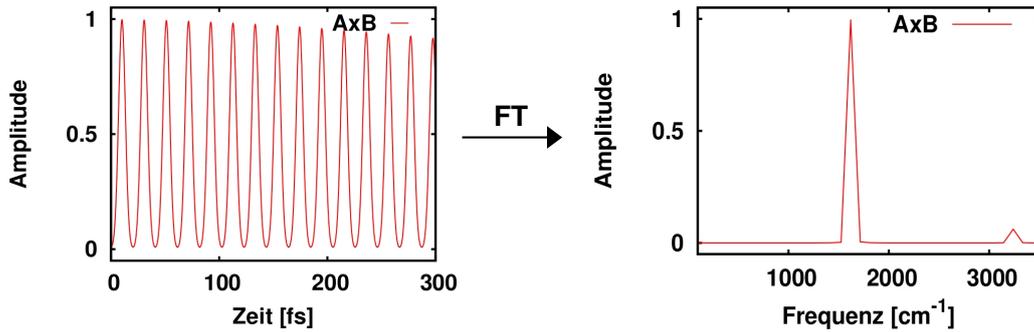


Abbildung 7.10: In den Zeitdomänenspektren $P^2(t)$ des zusammengesetzten Systems überlagern sich aufgrund des geringen Frequenzunterschiedes der beiden Moden von $\Delta\omega = 5 \text{ cm}^{-1}$ die Wellenpaketbewegungen der beiden Moden zu einer regelmäßigen Oszillation. Durch die kurze Dauer der Detektionsperiode ist die Frequenzauflösung so gering, dass die beiden Moden in den Spektren $P(\omega)$ nicht aufgelöst werden können. Das Signal um 1620 cm^{-1} stellt eine Überlagerung der beiden Signale von $\omega_A = 1620 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_B = 1625 \text{ cm}^{-1}$ dar.

(vgl. Gleichung 2.88), das nach Fourier limitierter Anregung erhalten wird (Abbildung 7.10 (links)) lediglich eine regelmäßige Oszillation zu sehen ist. Sie resultiert aus der Überlagerung der Wellenpaketdynamik in den beiden Moden, deren Phasenunterschiede während der kurzen Detektionsphase von wenigen hundert Femtosekunden noch nicht erkennbar sind. Aufgrund der kurzen Detektionszeit ist auch in den Frequenzdomänenspektren in Abbildung 7.10 (rechts) die Auflösung der beiden Moden nicht gegeben. Das resultierende Signal um $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ entspricht der Überlagerung der ersten Harmonischen der beiden betrachteten Moden. Die spektroskopische Verfolgung einer modenselektiven Dynamik ist aufgrund dieser Überlagerung nicht möglich. Stets wird das Signal, das die Information über einen dynamischen Prozess enthält, von dem Signal der zweiten, nicht involvierten Mode überlagert sein.

Eine selektive Betrachtung einer einzelnen Mode kann hier durch Verwendung von Pulszügen erreicht werden. Zu diesem Zwecke sollen zunächst die Spektren der Mode A unter Pulszuganregung mit einem Subpulsabstand von $b = \frac{T_A}{2} = 10.3 \text{ fs}$ unter variierendem Phasenparameter $c = [0; 2\pi]$ in Abbildung 7.11 betrachtet werden. Wie bereits eingehend in Kapitel 3 beschrieben

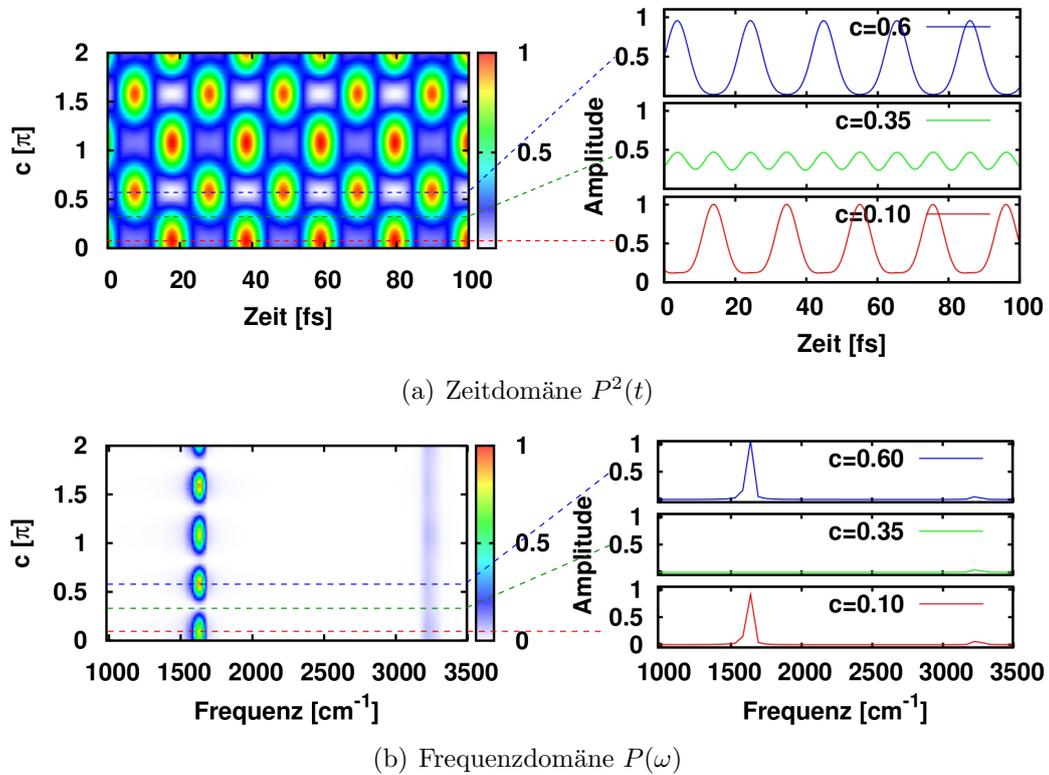


Abbildung 7.11: In den c -abhängigen Zeitdomänenspektren $P^2(t)$ nach Pulszuanregung mit einem Subpulsabstand von $b = \frac{T_A}{2}$ sind die beiden phasenverschobenen Subwellenpakete der generierten Phasenraumstrukturen mit zweizähliger Symmetrieachse zu erkennen. Ebenso sieht man, wie eine Variation von c einen Intensitätsaustausch zwischen den beiden Subwellenpaketen bewirkt. In den Frequenzdomänenspektren $P(\omega)$ wirkt sich der Intensitätsaustausch in einer Oszillation der Fourier-Amplitude des Signals $\omega_A = 1620 \text{ cm}^{-1}$ aus. Bei einer Gleichverteilung der Intensitäten über die beiden Subwellenpakete wird das Signal durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Die Anzahl der Amplitudenmaxima entspricht dem doppelten der Zähligkeit der generierten Phasenraumzustände.

wurde, führt die Verwendung eines Subpulsabstandes von $b = \frac{T_A}{2}$ zu einer Separation der Schwingungszustände in die zwei Klassen gerader und ungerader Quantenzahlen. Einhergehend damit werden in dem elektronisch angeregten Zustand Phasenraumstrukturen mit zweizähliger Symmetrieachse generiert, die sich zusammensetzen, aus zwei um $\Delta\phi = \pi$ phasenverschobenen Subwellenpaketen. Durch Variation des Phasenparameters c wird die Phasenraumsymmetrie gestört und es resultieren Zustände, in denen entweder nur eines der beiden Subwellenpakete, oder auch beide populiert sind. Dieses Verhalten ist in den Zeitdomänenspektren $P^2(t)$ in [Abbildung 7.11](#) (a) deutlich zu sehen. Unter den beiden Phasenparametern $c = 0.1\pi$ und $c = 0.6\pi$ sieht man, wie jeweils nur eines der beiden Subwellenpakete zu dem zeitabhängigen Signal beiträgt. Entsprechend dem Phasenunterschied der Subwellenpakete weisen die beiden Signale dabei eine zeitliche Verschiebung von einer halben Oszillationsperiode T_A auf. Unter $c = 0.35\pi$ sieht man, wie die beiden Subwellenpakete der generierten symmetrischen Phasenraumstruktur zu dem Signal beitragen. Durch die Phasendifferenz der beiden Komponenten wirkt es, als ob eine Oszillation der doppelten Modenfrequenz zu sehen ist. Entlang der Achse des Phasenparameters sieht man in dem Bereich $c = [0; 2\pi]$ nach $\Delta c = \pi$ eine Wiederholung des Musters. Diese Wiederholung kommt durch die Wahl des Subpulsabstandes, als die Hälfte der Oszillationsperiode T_A zustande.

Die resultierenden Frequenzdomänenspektren $P(\omega)$ in [Abbildung 7.11](#) (b) zeigen das bereits bekannte Muster, das aus den induzierten Interferenzeffekten resultiert. Phasenraumzustände, die aus nur einem der beiden Subwellenpakete bestehen, wie es unter $c = 0.1\pi$ und $c = 0.6\pi$ der Fall ist, führen, wie bereits unter Fourier limitierter Anregung, zu dem Signal der ersten Harmonischen bei $\omega_A = 1620 \text{ cm}^{-1}$. Schwach zu erkennen ist auch das Signal der zweiten Harmonischen bei 3240 cm^{-1} . Im Falle von Phasenraumstrukturen mit zweizähliger Symmetrieachse, wie unter $c = 0.35\pi$, wird durch destruktive Interferenz zwischen Kohärenzen mit einer Phasendifferenz von $\Delta\phi = \pi$ das Signal der ersten Harmonischen aus den Spektren ausgeblendet. Entlang der Achse des Phasenparameters entstehen so vier Amplitudenmaxima, deren Anzahl dem Doppelten der Zähligkeit der generierten Phasenraumstrukturen entspricht.

Vergleicht man nun die Signale der beiden Moden A und B unter Pulszuganregung mit den Pulsparametern $b = \frac{T_A}{2}$ und $c = [0; 2\pi]$ in [Abbildung 7.13](#), so sieht man, dass das Verhalten der beiden Moden unter Pulszuganregung sich, aufgrund der ähnlichen Frequenzen ihrer Eigenzustände, kaum unterscheidet. In

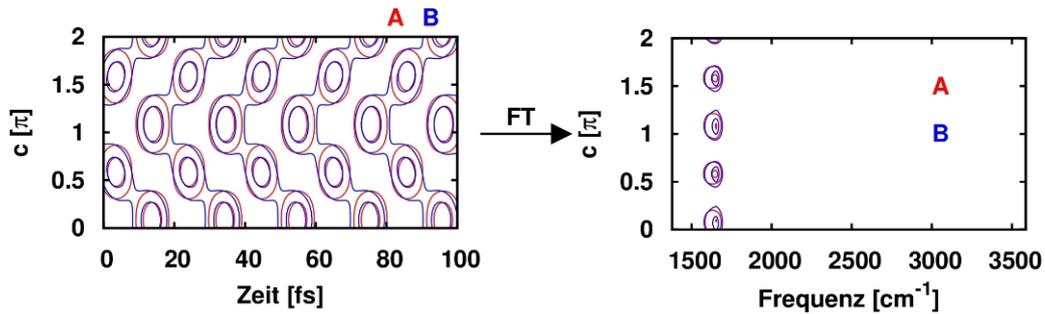


Abbildung 7.12: In den c -abhängigen Zeitdomänenspektren $P^2(t)$ nach Pulszuanregung mit $b = \frac{T_A}{2}$ sieht man, dass die Dynamik der beiden Moden A und B sich kaum unterscheidet. Auch unter einer Variation des Phasenparameters c verhalten sich die beiden Moden gleich. In den Frequenzdomänenspektren äußert sich dies in einer Überlagerung der c -abhängigen Amplitudenoszillationen. Interferenzeffekte, die zu einer Dämpfung der Signale führen treten hier bei beiden Moden gleichzeitig auf.

den Zeitdomänensignalen in [Abbildung 7.13](#) (links) sieht man, wie die Wellenpakete in den beiden Moden derselben zeitlichen Entwicklung unterliegen. Auch das Verhalten unter Variation des Phasenparameters c stimmt bis auf geringe Abweichungen überein. In der Frequenzdomäne in [Abbildung 7.13](#) (rechts) resultiert dies in Spektren gleicher Gestalt. Interferenzeffekte, die zu einer Auslöschung der ersten Harmonischen der Mode A führen, weisen dieselbe Abhängigkeit von dem Phasenparameter c des Pulszuges auf, wie Interferenzeffekte, die zu einer Auslöschung der Mode B führen. Durch die geringe Phasendifferenz zwischen ihren Eigenzuständen können hier nur die Signale beider Moden gleichzeitig gedämpft werden. Für eine selektive Ansprache der beiden Moden dagegen, wäre eine Trennung der Phasen ihrer Eigenzustände nötig.

Auf natürliche Weise findet eine solche Separation während längerer Entwicklungszeiten statt. Aufgrund der unterschiedlichen Frequenzen der Eigenzustände, dephasieren diese mit der Zeit reversibel. Unter Verwendung von Pulszügen, kann nun die Verbindung dieser natürlichen Dephasierung mit den eingeführten Interferenzeffekten genutzt werden, um eine selektive Dämpfung der Signale nahresonanter Moden zu erreichen. Hierzu wird der Subpulsabstand $b = (2n + 1)\frac{T_A}{2}$, ($n \in \mathbb{N}$), als ein ungeradzahliges Vielfaches der Hälfte der Oszillationsperiode T_A gewählt. Unter dieser Bedingung wird die Dephasierung

der Eigenzustände der beiden Moden A und B durch sukzessives Verlängern des Subpulsabstandes erreicht. Die resultierenden Signale der Detektionszeit unter Subpulsabständen mit $b = 3\frac{T_A}{2} = 30.9$ fs, $b = 33\frac{T_A}{2} = 339.7$ fs und $b = 55\frac{T_A}{2} = 566.2$ fs, in Abhängigkeit des Phasenparameters $c = [0; 2\pi]$, sind in [Abbildung 7.13](#) gezeigt. Mit zunehmendem Subpulsabstand trennen sich die Phasen der Eigenzustände der beiden Moden auf. In den Zeitdomänensignalen in [Abbildung 7.13](#) (links), äußert sich dies in einer zunehmende Verschiebung der Signale, sowohl entlang der Zeitachse, als auch entlang der Achse des Phasenparameters. Bei einem Subpulsabstand von $b = 55\frac{T_A}{2}$ haben sich die Phasen der beiden Moden soweit aufgetrennt, dass die Wellenpakete der beiden Moden nun zeitlich um eine halbe Oszillationsperiode T_A versetzt sind. Entlang des Phasenparameters ist hier nun eine Versetzung der Signale um $\Delta c = 0.25\pi$ zu erkennen.

Die resultierenden Frequenzdomänenspektren sind in [Abbildung 7.13](#) (rechts) gezeigt. Während die zeitliche Versetzung der Signale der Wellenpakete keine Auswirkungen auf die Spektren hat, ist der Einfluss der Verschiebung entlang des Phasenparameters deutlich zu sehen. Auch unter längeren Subpulsabständen treten, aufgrund der Wahl des Subpulsabstandes als ein ungeradzahliges Vielfaches der halben Oszillationsperiode T_A , noch die induzierten Interferenzeffekte in den Spektren auf. Lagen unter einem Subpulsabstand von $b = \frac{T_A}{2}$ die vier Amplitudenmaxima der beiden c -abhängigen Spektren noch übereinander, so liegen sie unter Verwendung des Subpulsabstandes von $b = 55\frac{T_A}{2}$ durch die erreichte Verschiebung der Signale um $\Delta c = 0.25\pi$, nun auf Lücke. Hier führt nun ein Wert des Phasenparameters c , der ein Amplitudenmaximum in der Mode A bewirkt, durch die induzierten Interferenzeffekte zu einer Dämpfung des Signals der Mode B . Durch Änderung des Phasenparameters um $\Delta c = 0.25\pi$, kann andersherum das beobachtete Signal auf Anteile der Mode B reduziert werden, während dann die Mode A durch die induzierten Interferenzeffekte nicht in dem Spektrum auftritt.

Handelt es sich nun bei den beiden Moden um eine Spektatormode und eine reaktive Mode, die an eine Dynamik gekoppelt ist, so kann durch selektives Ausblenden des Signals der Spektatormode, die Dynamik der reaktiven Mode direkt verfolgt werden, obwohl die Frequenzen der beiden Moden sich nur um eine Differenz von $\Delta\omega = 5 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden.

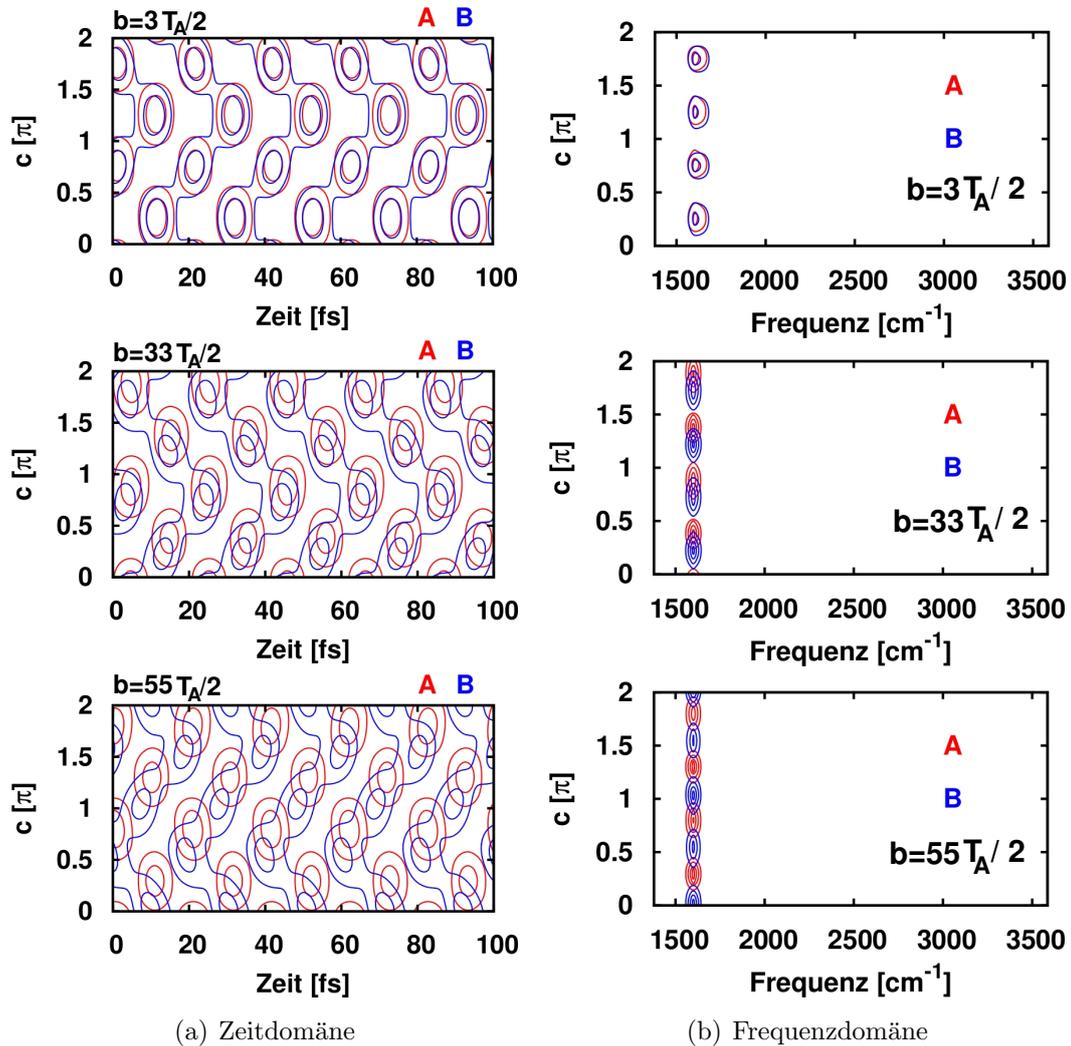


Abbildung 7.13: Unter Verlängerung des Subpulsabstandes trennen sich die Phasenfaktoren der Schwingungszustände der beiden Moden A und B und die Wellenpakete erfahren eine zeitliche Verschiebung gegeneinander. Nach wie vor sind in den einzelnen Moden die beiden Subwellenpakete der Phasenraumstruktur mit zweizähliger Symmetrieachse zu erkennen, die durch die Wahl von $b = \alpha \frac{T_A}{2}$ erzeugt werden. Einhergehend mit der zeitlichen Trennung der Signale findet ebenfalls eine Trennung entlang der Achse des Phasenparameters statt. Bei einem Subpulsabstand von $b = 55 \frac{T_A}{2}$ ist der Phasenunterschied der beiden Moden so groß, dass unter Variation von c nun selektiv eine der beiden Moden durch destruktive Interferenz aus den Spektren gelöscht werden kann, während die andere Mode weiterhin zum Spektrum beiträgt.

7.2.3 Zusammenfassung

Im Rahmen der Femtosekundenspektroskopie lassen sich Signale nahfrequenter Moden nach Fourier limitierter Anregung aufgrund der kurzen Detektionszeiten, die in einer geringen Frequenzauflösung resultieren, nicht getrennt beobachten. Die ähnlichen Frequenzen der Schwingungseigenzustände nahfrequenter Moden führen dazu, dass sich ebenfalls ihr Verhalten unter Pulszügen mit Subpulsabständen in dem Bereich einer Oszillationsperiode nicht wesentlich unterscheidet. Die Symmetrie der induzierten Phasenraumstrukturen weisen hier die gleiche Abhängigkeit von dem Phasenparameter c der verwendeten Pulszüge auf. Dies führt dazu, dass unter Pulszuanregung mit entsprechend kurzen Subpulsabständen auch die induzierten Interferenzeffekte nahfrequenter Moden dieselben Abhängigkeiten von c aufweisen. Eine Auslöschung der Signale in der Frequenzdomäne kann hier nur gleichzeitig erreicht werden.

Unter entsprechend langen Subpulsabständen wird während der feldfreien Entwicklungsperiode zwischen den einzelnen Subpulsen eine natürliche Dephasierung der Schwingungseigenzustände nahfrequenter Moden erreicht. Durch die Auftrennung der Phasen erfährt ebenfalls die Wirkung des Phasenparameters c auf die Eigenzustände der einzelnen Moden eine Verschiebung. Unterliegt der Subpulsabstand nach wie vor der Bedingung, dass er einem ungeradzahligen Vielfachen der halben Oszillationsperiode der betrachteten Moden entspricht, so werden nach wie vor in den Unterräumen der beiden Moden Phasenraumzustände mit zweizähliger Symmetrieachse generiert, die zu den beschriebenen Interferenzeffekten führen. Die erzielte Phasendifferenz zwischen den beiden Moden äußert sich dann in einer Verschiebung der von c abhängigen Amplitudenmaxima ihrer Signale. Durch geeignete Wahl des Subpulsabstandes kann somit eine selektive Dämpfung der Signale erreicht werden, wodurch die direkte Verfolgung einer gekoppelten Dynamik auch im Falle nahresonanter Moden ermöglicht wird.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Ziel Quanten-Kontroll-Experimente an β -Carotin spektroskopisch zu interpretieren wurde der Mechanismus der elektronischen Anregung durch Pulszüge mit sinusmodulierter Phase in molekularen Systemen und der Zusammenhang mit spektroskopischen Observablen analysiert.

Beginnend mit einem einfachen Modell diatomarer Moleküle, wurden die induzierten dynamischen Charakteristika des molekularen Systems, sowie die Eigenschaften des Antwortfeldes analysiert. Erste phänomenologische Untersuchungen der Pulszug induzierten Wellenpaketdynamik zeigten Abhängigkeiten zwischen den Populationen und den Kohärenzen der erzeugten molekularen Zustände und der Wahl der sinusoidalen Maskenparameter. Weiterführende Untersuchungen implizieren einen Mechanismus, der das Ergebnis der Kontrollexperimente mit den Pulszugparametern und den molekularen Eigenschaften verbindet. Durch Ableiten einer auf zeitabhängiger Störungstheorie basierender Formel konnte der vorgeschlagene Mechanismus bestätigt werden. Er führt zu Resultaten, die in Übereinstimmung mit einer großen Zahl von experimentell beobachteten Effekten sind. Die Simulationen zeigten, dass durch Anwendung von Pulszügen bereits nach wenigen Femtosekunden Schwingungswellenpakete generiert werden, die symmetrische Phasenraumstrukturen aufweisen können. Vergleichbare Strukturen erscheinen im Pikosekundenregime nach Fourier limitierter Anregung und sind dort als partielle Revivalzustände bekannt. Experimentell beobachtete Effekte, wie die Aufhebung spektraler Signale, werden zeitlichen Interferenzeffekten zwischen phasenverschobenen Schwingungskohärenzen dieser symmetrischen Phasenraumzustände zugeordnet. Ein Vergleich mit experimentellen Beobachtungen lässt darauf schließen, dass der Beitrag solcher zeitlichen, bislang wenig berücksichtigten, Interferenzeffekte im Falle zeitlich limitierter Detektionsperioden im Femtosekundenregime eine essentielle Rolle einnimmt.

In einer detaillierten Analyse wurden Regeln extrahiert, die es erlauben die Ergebnisse von Quanten-Kontroll-Experimenten unter Verwendung sinusmodulierter Pulszüge vorherzusagen und auch zu interpretieren. Es zeigte sich, dass

die Zähligkeit der Symmetrieachse der erzeugten Phasenraumstrukturen durch das Verhältnis der klassischen Oszillationsperiode einer Schwingungsmode zu dem gewählten Subpulsabstand b bestimmt wird. Im Gegensatz dazu, bewirkt bei einem festen Wert von b , die Variation des Phasenparameters c einen periodischen Austausch zwischen phasenverschobenen Komponenten der erzeugten Phasenraumstrukturen, wodurch auch die Phasenraumsymmetrie eine periodische Störung erfährt. Während die induzierte Phasenraumsymmetrie, definiert durch b , eine destruktive Interferenz spektraler Signale bewirkt, werden diese Interferenzeffekte durch die c -induzierte Störung der Phasenraumsymmetrie aufgehoben. Die resultierende periodische Abhängigkeit der Signalamplitude von dem Phasenparameter c spiegelt die Symmetrie der b -generierten Phasenraumzustände wider.

Nach Entschlüsselung des zugrundeliegenden Mechanismus in diatomaren Molekülen wurde das Modellsystem sukzessive erweitert, um der Beschreibung komplexer biologischer Systeme gerecht zu werden. Untersucht wurden Umgebungseffekte, die Modellerweiterung auf polyatomare Moleküle und der Einfluß elektronischer Kopplungselemente, die zu einer Beteiligung zusätzlicher elektronischer Potentialflächen führen. Der Einfluß elastischer und inelastischer Umgebungsprozesse eines offenen Systems auf den Pulszug induzierten Mechanismus wurde unter Verwendung der Dichtematrix untersucht. Grenzen wurden bestimmt, die den Gültigkeitsbereich der extrahierten Regeln für die beiden Maskenparameter b und c in dissipativer Umgebung definieren. Durch Erweiterung der Dimensionalität des Modellsystems wurde gezeigt, dass der abgeleitete Mechanismus auch in polyatomaren Molekülen bestehen bleibt. In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen ist es möglich, mit Hilfe der erwähnten destruktiven Interferenzeffekte spektrale Signale selektiver Schwingungsmoden gezielt zu unterdrücken, indem der Subpulsabstand b auf die beteiligten Moden abgestimmt wird. Durch Kombination der Effekte der beiden Maskenparameter b und c ist es sogar möglich selektiv die Signale nahresonanter Moden zu dämpfen. Eine weitere Anpassung des Modellsystems an das experimentell untersuchte β -Carotin wurde durch Hinzunahme eines zusätzlichen, diabatisch gekoppelten elektronischen Zustandes erreicht. Eine Analyse der spektroskopischen Antwortfunktionen nach Fourier limitierter Anregung zeigte, dass die zeitliche Entwicklung der Population der angeregten elektronischen Zustände Information ausschließlich über die reaktiven Kopplungsmoden enthält. Da die Detektion der Besetzung der angeregten Zustände als Fenster auf die reaktiven Kopplungsmoden wirkt,

kann somit der elektronische Kopplungsprozess ohne eine Überlagerung durch Signale inreaktiver Zuschauermoden direkt verfolgt werden. Weiterhin zeigte sich, dass auch hier, in Gegenwart einer elektronischen Kopplung, der beschriebene Mechanismus der Pulszuanregung noch Gültigkeit behält.

Die beschriebenen Interferenzeffekte, die nach Pulszuanregung in den Signalen beobachtet werden zeigen, dass bei der Interpretation von Kontrollexperimenten ein Umdenken erforderlich ist. Die unterschiedlichen Aspekte der Pulszugkontrolle bieten jedoch auch vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in zahlreichen Gebieten der Spektroskopie. Parallelen zu Experimenten die Pulszüge auch unter anderen Bedingungen, wie zum Beispiel der nichtresonanten Anregung verwenden, führen zu der Annahme, dass die vorgestellten Effekte von allgemeiner Natur sind. Die Verwendung von Pulszügen könnte in der Spektroskopie genutzt werden, um eine erhöhte Sensitivität oder auch Selektivität spektraler Komponenten zu erreichen, sowie in der kohärenten Mikroskopie, um höhere Kontraste zu erzielen. Auch ist eine Anwendung in Verbindung mit transientser Spektroskopie vorstellbar. Durch selektives Dämpfen nahresonanter überlagernder Spektatormoden könnte hier eine direkte Verfolgung reaktiver Moden ermöglicht werden. Desweiteren kann die charakteristische Systemantwort unter Pulszuanregung auf eine Variation der Pulsparameter genutzt werden, um zu Unterscheiden, ob der Ursprung spektraler Komponenten auf Kohärenzen zwischen Schwingungszuständen oder elektronischen Zuständen zurückzuführen ist. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit genutzt, um Quanten-Kontroll-Spektroskopie auf die frühen Ereignisse des photochemischen Prozesses in β -Carotin, d.h. den Energieverlust durch eine konische Durchschneidung anzuwenden.

Basierend auf experimentellen Beobachtungen, konnte durch den beschriebenen modularen Aufbau ein Modell für β -Carotin konstruiert werden, das die Schlüsselemente des induzierten photochemischen Energietransferprozesses während der ersten wenigen hundert Femtosekunden enthält. Es konnte das Ergebnis von Quanten-Kontroll-Experimenten vorhergesagt und interpretiert werden. Durch den Vergleich mit entsprechenden Quanten-Kontroll-Experimenten an β -Carotin, die in der Gruppe um M. Motzkus (Universität Heidelberg) durchgeführt wurden, war es möglich, die wesentlichen Annahmen, die für die Erstellung des Modellsystems verwendet wurden, zu verifizieren. Beobachtete spektrale Komponenten konnten eindeutig Schwingungskohärenzen zugeordnet werden. Hierdurch gelang es eine niederfrequente Schwingungsmode als reaktive Kopp-

lungsmode zu identifizieren. Sie steuert den Prozess der elektronischen Kopplung zwischen den beiden Zuständen S_2 und S_1 . Desweiteren kann aufgrund der erzielten Übereinstimmungen zwischen den Modellsimulationen und den experimentellen Ergebnissen geschlossen werden, dass der untersuchte Prozess durch das Modellsystem nahezu vollständig beschrieben wird. Der induzierte photochemische Prozess in β -Carotin beschränkt sich somit auf die erwähnten elektronischen Zustände. Für eine wesentliche Beteiligung weiterer elektronischer Zustände konnten keine Anzeichen gefunden werden.

Neben den erwähnten Experimenten an dem Lichtsammelkomplex LH2 führte die Anwendung von Lernschleifen mit dem Ziel photochemische Reaktionen zu kontrollieren auch in anderen biologischen Systemen zu Feldern, die den hier verwendeten Pulssequenzen ähnlich sind. Die Vermutung liegt somit nahe, dass auch hier neue Erkenntnisse mittels der vorgestellten Methode der Quanten-Kontroll-Spektroskopie erhalten werden können. Eine Erweiterung des Modellsystems auf die Betrachtung potentieller Kopplungen zwischen Schwingungsmoden, oder aber die Betrachtung komplizierterer reaktiver Moden kann leicht vorgenommen werden. Auch lassen sich die abgeleiteten Zusammenhänge zwischen Pulszuanregung, spektralen Eigenschaften des molekularen Systems und der Systemantwort auf so erstellte komplexere molekulare Systeme übertragen. Für eine Anwendung der Quanten-Kontroll-Spektroskopie in weiteren biologischen Prozessen, wie zum Beispiel in photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen, sind somit in der vorliegenden Arbeit die Grundsteine gelegt.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Sundstroem, *Femtobiology*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 53 (2008), doi:10.1146/annurev.physchem.59.032607.093615. [1](#), [115](#), [154](#), [156](#), [157](#)
- [2] W. Domcke, D. R. Yarkony and H. Köppel (Hrsg.), *Conical Intersections*, Bd. 15 d. Reihe *Advanced Series in Physical Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2004). [1](#), [118](#)
- [3] A. H. Zewail, *Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindung auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse (Nobel-Aufsatz)*, *Angew. Chem.* **112**, 2688 (2000), doi:10.1002/1521-3757(20000804)112:15<2688::AID-ANGE2688>3.0.CO;2-2. [2](#)
- [4] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture)*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2586 (2000), doi:10.1002/1521-3773(20000804)39:15<2586::AID-ANIE2586>3.0.CO;2-O. [2](#)
- [5] S. de Feyter and G. Schweitzer (Hrsg.), *Femtochemistry*, Wiley, Weinheim (2001). [2](#)
- [6] W. S. Warren and A. H. Zewail, *Optical analogs of NMR phase coherent multiple pulse spectroscopy*, *J. Chem. Phys.* **75**, 5956 (1981), doi:10.1063/1.442051. [2](#)
- [7] C. Scheurer and S. Mukamel, *Magnetic Resonance Analogies in Multidimensional Vibrational Spectroscopy*, *Bull. Chem. Soc. J.* **75**, 989 (2002), doi:10.1246/bcsj.75.989. [2](#)
- [8] D. M. Jonas, *Optical Analogs of 2D NMR*, *Science* **300**, 1515 (2003), doi:10.1126/science.1085687. [2](#)

- [9] W. Zhuang, D. Abramavicius and S. Mukamel, *Two-dimensional vibrational optical probes for peptide fast folding investigation*, Proc. Nat. Acad. Sci. **103**, 18934 (2006), doi:10.1073/pnas.0606912103. [3](#)
- [10] C. Kolano, J. Helbing, M. Kozinski, W. Sander and P. Hamm, *Watching hydrogen-bond dynamics in a β -turn by transient two-dimensional infrared spectroscopy*, Nature **444**, 469 (2006), doi:10.1038/nature05352. [3](#), [181](#)
- [11] J. Bredenbeck, J. Helbing, C. Kolano and P. Hamm, *Ultrafast 2D-IR Spectroscopy of Transient Species*, Chem. Phys. Chem. **8**, 1747 (2007), doi:10.1002/cphc.200700148. [3](#), [181](#)
- [12] C. Li, W. Wagner, M. Ciocca and W. S. Warren, *Multiphoton femtosecond phase-coherent two-dimensional electronic spectroscopy*, J. Chem. Phys. **126**, 164307 (2007), doi:10.1063/1.2721562. [3](#)
- [13] H.-S. Tan, *Theory and phase-cycling scheme selection principles of collinear phase coherent multi-dimensional optical spectroscopy*, J. Chem. Phys. **129**, 124501 (2008), doi:10.1063/1.2978381. [3](#)
- [14] E. L. Read, G. S. Engel, T. R. Calhoun, T. Mancal, T. K. Ahn, R. E. Blankenship and G. R. Fleming, *Cross-peak-specific two-dimensional electronic spectroscopy*, Proc. Natl. Acad. Sci. **104**, 14203 (2007), doi:10.1073/pnas.0701201104. [3](#)
- [15] S. H. Shim and M. T. Zanni, *How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer: 2D IR and Vis spectroscopies via pulse shaping*, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 748 (2009), doi:10.1039/b813817f. [3](#), [4](#)
- [16] S. H. Shim, D. B. Strasfeld, Y. L. Ling and M. T. Zanni, *Automated 2D IR spectroscopy using a mid-IR pulse shaper and application of this technology to the human islet amyloid polypeptide*, Proc. Nat. Acad. Sci. **104**, 14197 (2007), doi:10.1073/pnas.0700804104. [3](#), [4](#)
- [17] P. Tiang, D. Keusters, Y. Suzuki and W. S. Warren, *Femtosecond Phase-Coherent Two-Dimensional Spectroscopy*, Science **300**, 1553 (2003), doi:10.1126/science.1083433. [3](#)

-
- [18] M. T. Zanni and R. M. Hochstrasser, *Two-dimensional infrared spectroscopy: a promising new method for the time resolution of structures*, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **11**, 516 (2001), doi:10.1016/S0959-440X(00)00243-8. [3](#)
- [19] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship and G. R. Fleming, *Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis*, *Nature* **434**, 625 (2005), doi:10.1038/nature03429. [3](#)
- [20] D. M. Jonas, *Two-dimensional femtosecond spectroscopy*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425 (2003), doi:10.1146/annurev.physchem.54.011002.103907. [3](#)
- [21] A. M. Weiner, *Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators*, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1929 (2000), doi:10.1063/1.1150614. [3](#), [26](#)
- [22] W. S. Warren, *Effects of pulse shaping in laser spectroscopy and nuclear magnetic resonance*, *Science* **242**, 878 (1988), doi:10.1126/science.3055299. [3](#)
- [23] D. Keusters, H. Tan and W. S. Warren, *Role of Pulse Phase and Direction in Two-Dimensional Optical Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10369 (1999), doi:10.1021/jp992325b. [3](#)
- [24] H. Kawashima, M. M. Wefers and K. A. Nelson, *Femtosecond Pulse Shaping, Multiple-Pulse Spectroscopy and Optical Control*, *Annu. Rep. Prog. Chem.* **46**, 627 (1995), doi:10.1146/annurev.pc.46.100195.003211. [3](#)
- [25] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus and K. Kompa, *Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?*, *Science* **288**, 824 (2000), doi:10.1126/science.288.5467.824. [3](#)
- [26] T. Brixner and G. Gerber, *Quantum Control of Gas-Phase and Liquid-Phase Femtochemistry*, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 418 (2003), doi:10.1002/cphc.200200581. [3](#)
- [27] V. V. Lozovoy and M. Dantus, *Experimental Coherent Laser Control of Physicochemical Processes*, *Chem. Rev.* **104**, 1813 (2004), doi:10.1021/cr020668r. [3](#), [4](#)
- [28] R. E. Carley, E. Heesel and H. H. Fielding, *Femtosecond lasers in gas phase chemistry*, *Chem. Soc. Rev.* **34**, 949 (2005), doi:10.1039/b509463a. [3](#)

- [29] P. Brumer and M. Shapiro, *Laser Control of Molecular Processes*, Annu. Rep. Prog. Chem. **43**, 257 (1992), doi:10.1146/annurev.pc.43.100192.001353. [3](#)
- [30] T. Polack, H. Suchowski and D. J. Tannor, *Uncontrollable quantum systems: A classification scheme based on Lie subalgebras*, Phys. Rev. A **79**, 053403 (2009), doi:10.1103/PhysRevA.79.053403. [3](#)
- [31] D. J. Tannor and S. A. Rice, *Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985), doi:10.1063/1.449767. [3](#)
- [32] S. Shi, A. Woody and H. Rabitz, *Optimal control of selective vibrational excitation in harmonic linear chain molecules*, J. Chem. Phys **88**, 6870 (1988), doi:10.1063/1.454384. [3](#)
- [33] W. Zhu and H. Rabitz, *A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator*, J. Chem. Phys. **109**, 385 (1998), doi:10.1063/1.476575. [3](#)
- [34] R.S.Judson and H.Rabitz, *Teaching lasers to control molecules*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1500 (1992), doi:10.1103/PhysRevLett.68.1500. [4](#)
- [35] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber, *Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses*, Science **282**, 919 (1998), doi:10.1126/science.282.5390.919. [4](#)
- [36] D. Zeidler, S. Frey, K.-L. Kompa and M. Motzkus, *Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies*, Phys. Rev. A **64**, 023420 (2001), doi:10.1103/PhysRevA.64.023420. [4](#), [5](#)
- [37] C.Gollub and R.deVivie-Riedle, *Theoretical optimization and prediction in the experimental search space for vibrational quantum processes*, Phys. Rev. A **78**, 033424 (2008), doi:10.1103/PhysRevA.78.033424. [4](#), [28](#)
- [38] M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T. Brixner, S. Cunovic, F. Dimler, A. Fischer, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Schneider, F. Steeb, C. Strüber and

-
- D. V. Voronine, *Spatiotemporal control of nanooptical excitations*, Proc. Natl. Acad. Sci. **107**, 5329 (2010), doi:10.1073/pnas.0913556107. [4](#)
- [39] R. Selle, G. Vogt, T. Brixner, G. Gerber, R. Metzler and W. Kinzel, *Modeling of light-matter interactions with neural networks*, Phys. Rev. A **76**, 023810 (2007), doi:10.1103/PhysRevA.76.023810. [4](#)
- [40] C. Gollub and R. de Vivie-Riedle, *Modified ant-colony-optimization algorithm as an alternative to genetic algorithms*, Phys. Rev. A **79**, 021401 (2009), doi:10.1103/PhysRevA.79.021401. [4](#)
- [41] P. Brumer and M. Shapiro, *Coherence chemistry: controlling chemical reactions with lasers*, Acc. Chem. Res. **22**, 407–413 (1989), doi:10.1021/ar00168a001. [4](#)
- [42] B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim (2001). [4](#)
- [43] D. Geppert, L. Seyfarth and R. de Vivie-Riedle, *Laser control schemes for molecular switches*, App. Phys. B **79**, 987 (2004), doi:10.1007/s00340-004-1636-x. [4](#)
- [44] C. M. Tesch and R. de Vivie-Riedle, *Quantum computation with vibrationally excited molecules*, Phys. Rev. Lett. **89**, 157901 (2002), doi:10.1103/PhysRevLett.89.157901. [4](#)
- [45] U. Troppmann, C. Gollub and R. de Vivie-Riedle, *The role of phases and their interplay in molecular vibrational quantum computing with multiple qubits.*, New J. Phys. **8**, 100 (2006), doi:10.1088/1367-2630/8/6/100. [4](#)
- [46] R. de Vivie-Riedle and U. Troppmann, *Femtosecond lasers for quantum information technology*, Chem. Rev. **107**, 5082 (2007), doi:10.1021/cr040094l. [4](#)
- [47] D. J. Tannor and A. Bartana, *On the Interplay of Control Fields and Spontaneous Emission in Laser Cooling*, J. Phys. Chem. A **103**, 10359 (1999), doi:10.1021/jp992544x. [4](#)
- [48] G. Morigi, P. W. H. Pinkse, M. Kowalewski and R. de Vivie-Riedle, *Cavity Cooling of Internal Molecular Motion*, Phys. Rev. Lett. **99**, 073001 (2007), doi:10.1103/PhysRevLett.99.073001. [4](#)

- [49] S. Guerin, *Strategies for efficient field-free molecular alignment and its control*, J. Mod. Opt. **55**, 3193 (2008), doi:10.1080/09500340802428306. [4](#)
- [50] C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, T. Baumert, R. de Nalda and L. Banares, *Adaptive control of molecular alignment*, Phys. Rev. A **73**, 031401 (2006), doi:10.1103/PhysRevA.73.031401. [4](#)
- [51] M. Leibscher, I. S. Averbukh and H. Rabitz, *Molecular Alignment by Trains of Short Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **90**, 213001 (2003), doi:10.1103/PhysRevLett.90.213001. [4](#), [5](#)
- [52] M. Dantus, *Coherent nonlinear spectroscopy: from femtosecond dynamics to control*, Annu. Rep. Prog. Chem. **52**, 639 (2001), doi:10.1146/annurev.physchem.52.1.639. [4](#)
- [53] C. Scheurer and S. Mukamel, *Design strategies for pulse sequences in multidimensional optical spectroscopies*, J. Chem. Phys. **115**, 4989 (2001), doi:10.1063/1.1391266. [4](#)
- [54] N. Dudovich, D. Oron and Y. Silberberg, *Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy*, Nature **418**, 512 (2002), doi:10.1038/nature00933. [4](#), [97](#)
- [55] Y. Silberberg, *Quantum Coherent Control for Nonlinear Spectroscopy and Microscopy*, Annu. Rev. Phys. Chem. **60**, 277 (2009), doi:10.1146/annurev.physchem.040808.090427. [4](#)
- [56] T. Hellerer, A. M. Enejder and A. Zumbusch, *Spectral focusing: High spectral resolution spectroscopy with broad-bandwidth laser pulses*, Appl. Phys. Lett. **85**, 25 (2004), doi:10.1063/1.1768312. [4](#)
- [57] V. V. Lozovoy and M. Dantus, *Laser control of physicochemical processes; experiments and applications*, Annu. Rep. Prog. Chem. **102**, 227 (2006), doi:10.1039/b417201a. [4](#)
- [58] V. I. Prokhorenko, A. M. Nagy, S. A. Waschuk, L. S. Brown, R. R. Birge and R. J. D. Miller, *Coherent Control of Retinal Isomerization in Bacteriorhodopsin*, Science **313**, 1257 (2006), doi:10.1126/science.1130747. [4](#), [5](#)

-
- [59] D. G. Kuroda, C. P. Singh, Z. Peng and V. D. Kleiman, *Mapping excited-state dynamics by coherent control of a dendrimer's photoemission efficiency*, *Science* **326**, 263 (2009), doi:10.1126/science.1176524. [4](#), [5](#)
- [60] V. S. Batista, *Energy Flow Under Control*, *Science* **326**, 245 (2009), doi:10.1126/science.1179694. [4](#)
- [61] V. I. Prokhorenko, A. M. Nagy, L. S. Brown and R. J. D. Miller, *On the mechanism of weak-field coherent control of retinal isomerization in bacteriorhodopsin*, *Chem. Phys.* **341**, 296 (2007), doi:10.1016/j.chemphys.2007.07.031. [4](#)
- [62] J. P. Ogilvie, D. Debarre, X. Solinas, J.-L. Martin, E. Beaurepaire and M. Joffre, *Use of coherent control for selective two-photon fluorescence microscopy in live organisms*, *Opt. Express* **14**, 759 (2006), doi:10.1364/OPEX.14.000759. [4](#)
- [63] G. Vogt, P. Nuernberger, T. Brixner and G. Gerber, *Femtosecond pump-shaped-dump quantum control of retinal isomerization in bacteriorhodopsin*, *Chem. Phys. Lett.* **433**, 211 (2006), doi:10.1016/j.cplett.2006.11.028. [4](#)
- [64] D. S. Larsen and R. van Grondelle, *Initial Photoinduced Dynamics of the Photoactive Yellow Protein*, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 828 (2005), doi:10.1002/cphc.200400351. [4](#)
- [65] T. Buckup, T. Lebold, A. Weigel, W. Wohlleben and M. Motzkus, *Singlet versus triplet dynamics of β -carotene studied by quantum control spectroscopy*, *J. Photochem. Photobiol. A* **180**, 314 (2006), doi:10.1016/j.jphotochem.2006.03.001. [4](#)
- [66] M. Vengris, I. H. M. van Stokkum, X. He, A. F. Bell, P. J. Tonge, R. van Grondelle and D. S. Larsen, *Ultrafast Excited and Ground-State Dynamics of the Green Fluorescent Protein Chromophore in Solution*, *J. Phys. Chem. A* **108**, 4587 (2004), doi:10.1021/jp037902h. [4](#)
- [67] D. S. Larsen, I. H. van Stokkum, M. Vengris, M. A. van derHorst, F. L. de Weerd, K. J. Hellingwerf and R. van Grondelle, *Incoherent Manipulation of the Photoactive Yellow Protein Photocycle with*

- Dispersed Pump-Dump-Probe Spectroscopy*, Biophys. J. **87**, 1858 (2004), doi:10.1529/biophysj.104.043794. [4](#)
- [68] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler and M. Motzkus, *Quantum control of energy flow in light harvesting*, Nature **417**, 533 (2002), doi:10.1038/417533a. [4](#), [5](#), [6](#), [156](#), [157](#), [159](#)
- [69] W. Wohlleben, T. Buckup, J. L. Herek and M. Motzkus, *Coherent Control for Spectroscopy and Manipulation of Biological Dynamics*, Chem. Phys. Chem. **6**, 850 (2005), doi:10.1002/cphc.200400414. [4](#), [5](#), [98](#), [157](#)
- [70] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming and S. A. Rice, *Fluorescence-detected wave packet interferometry: Time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase-locked pulses*, J. Chem. Phys. **95**, 1487 (1991), doi:10.1063/1.461064. [4](#), [78](#)
- [71] Y. J. Yan and S. Mukamel, *Pulse shaping and coherent Raman spectroscopy in condensed phases*, J. Chem. Phys. **94**, 997 (1991), doi:10.1063/1.459938. [4](#)
- [72] W. S. Warren and A. H. Zewail, *Multiple phase-coherent laser pulses in optical spectroscopy. I. The technique and experimental applications*, J. Chem. Phys. **78**, 2279 (1983), doi:10.1063/1.445083. [4](#)
- [73] W. S. Warren and A. H. Zewail, *Multiple phase-coherent laser pulses in optical spectroscopy. II. Applications to multilevel systems*, J. Chem. Phys. **78**, 2298 (1983), doi:10.1063/1.445084. [4](#)
- [74] D. Abramavicius, B. Palmieri, D. V. Voronine, F. Sanda and S. Mukamel, *Coherent Multidimensional Optical Spectroscopy of Excitons in Molecular Aggregates; Quasiparticle versus Supermolecule Perspectives*, Chem. Rev. **109**, 2350 (2009), doi:10.1021/cr800268n. [4](#)
- [75] E. M. Grumstrup, S.-H. Shim, M. A. Montgomery, N. H. Damrauer and M. T. Zanni, *Facile collection of two-dimensional electronic spectra using femtosecond pulse-shaping Technology*, Opt. Exp. **15**, 16681 (2007), doi:10.1364/OE.15.016681. [4](#)

- [76] P. Nuernberger, G. Vogt, T. Brixner and G. Gerber, *Femtosecond quantum control of molecular dynamics in the condensed phase*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 2470 (2007), doi:10.1039/b618760a. [4](#)
- [77] D. V. Voronine, D. Abramavicius and S. Mukamel, *Coherent control of cross-peaks in chirality-induced two-dimensional optical signals of excitons*, J. Chem. Phys. **125**, 224504 (2006), doi:10.1063/1.2397686. [4](#)
- [78] B. Brüggemann, T. Pullerits and V. May, *Laser pulse control of exciton dynamics in the FMO complex: Polarization shaping versus effects of structural and energetic disorder*, J. Photochem. Photobiol. A **180**, 322 (2006), doi:10.1016/j.jphotochem.2006.02.026. [4](#)
- [79] D. Voronine, D. Abramavicius and S. Mukamel, *Coherent control of pump-probe signals of helical structures by adaptive pulse polarizations*, J. Chem. Phys. **124**, 034104 (2006), doi:10.1063/1.2107667. [4](#)
- [80] V. V. Lozovoy and M. Dantus, *Systematic Control of Nonlinear Optical Processes Using Optimally Shaped Femtosecond Pulses*, Chem. Phys. Chem. **6**, 1970 (2005), doi:10.1002/cphc.200400342. [4](#)
- [81] D. Oron, N. Dudovich and Y. Silberberg, *Femtosecond Phase-and-Polarization Control for Background-Free Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **90**, 213902 (2003), doi:10.1103/PhysRevLett.90.213902. [4](#)
- [82] M. S. Pshenichnikov, W. P. de Boeij and D. A. Wiersma, *Coherent Control over Liouville-Space Pathways Interference in Transient Four-Wave Mixing Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4701 (1996), doi:10.1103/PhysRevLett.76.4701. [4](#)
- [83] K. W. Stone, K. Gundogdu, D. B. Turner, X. Li, S. T. Cundiff and K. A. Nelson, *Two-Quantum 2D FT Electronic Spectroscopy of Biexcitons in GaAs Quantum Wells*, Science **324**, 1169 (2009), doi:10.1126/science.1170274. [4](#)
- [84] S. Rahav and S. Mukamel, *Stimulated coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) resonances originate from double-slit interference of two-photon Stokes pathways*, Proceedings of the National Academy of Sciences **107**, 4825 (2010), doi:10.1073/pnas.0910120107. [4](#)

- [85] T. Hornung, M. Motzkus and R. de Vivie-Riedle, *Adapting optimal control theory and using learning loops to provide experimentally feasible shaping mask patterns*, J. Chem. Phys. **115**, 3105 (2001), doi:10.1063/1.1378817. [5](#), [43](#)
- [86] C. Daniel, J. Full, L. Gonzalez, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda and L. Wöste, *Deciphering the Reaction Dynamics Underlying Optimal Control Laser Fields*, Science **299**, 536 (2003), doi:10.1126/science.1078517. [5](#)
- [87] D. Cardoza, M. Baertschy and T. Weinacht, *Interpreting closed-loop learning control of molecular fragmentation in terms of wave-packet dynamics and enhanced molecular ionization*, J. Chem. Phys. **123**, 074315 (2005), doi:10.1063/1.2008257. [5](#)
- [88] A. L. Bartelt, T. Feurer and L. Wöste, *Understanding optimal control results by reducing the complexity*, Chem. Phys. **318**, 207 (2005), doi:10.1016/j.chemphys.2005.06.013. [5](#)
- [89] P. van der Walle, M. T. Milder, L. Kuipers and J. L. Herek, *Quantum control experiment reveals solvation-induced decoherence*, Proc. Natl. Acad. Sci. **106**, 7714 (2009), doi:10.1073/pnas.0901833106. [5](#), [83](#)
- [90] T. Hornung, M. Motzkus and R. de Vivie-Riedle, *Teaching optimal control theory to distill robust pulses even under experimental constraints*, Phys. Rev. A **65**, 021403 (2002), doi:10.1103/PhysRevA.65.021403. [5](#)
- [91] K. Sundermann and R. de Vivie-Riedle, *Extensions to quantum optimal control algorithms and applications to special problems in state selective molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **110**, 1896 (1999), doi:10.1063/1.477856. [5](#)
- [92] T. C. Weinacht, J. L. White and P. H. Bucksbaum, *Toward Strong Field Mode-Selective Chemistry*, J. Phys. Chem. A **103**, 10166 (1999), doi:10.1021/jp991977x. [5](#)
- [93] T. Hornung, R. Meier, R. de Vivie-Riedle and M. Motzkus, *Coherent control of the molecular four-wave-mixing response by phase and amplitude shaped pulses*, Chem. Phys. **267**, 261 (2001), doi:10.1016/S0301-0104(01)00254-3. [5](#), [43](#), [78](#)

-
- [94] T. Hornung, R. Meier and M. Motzkus, *Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain*, Chem. Phys. Lett. **326**, 445 (2000), doi:10.1016/S0009-2614(00)00810-1. [5](#), [26](#), [43](#), [78](#)
- [95] M. Wollenhaupt, A. Präkelt, C. Sarpe-Tudoran, D. Liese, T. Bayer and T. Baumert, *Femtosecond strong-field quantum control with sinusoidally phase-modulated pulses*, Phys. Rev. A **73**, 063409 (2006), doi:10.1103/PhysRevA.73.063409. [5](#)
- [96] A. Präkelt, M. Wollenhaupt, C. Sarpe-Tudoran and T. Baumert, *Phase control of a two-photon transition with shaped femtosecond laser-pulse sequences*, Phys. Rev. A **70**, 063407 (2004), doi:10.1103/PhysRevA.70.063407. [5](#)
- [97] L. G. C. Rego, L. F. Santos and V. S. Batista, *Coherent Control of Quantum Dynamics with Sequences of Unitary Phase-Kick Pulses*, Annu. Rev. Phys. Chem. **60**, 293 (2009), doi:10.1146/annurev.physchem.040808.090409. [5](#)
- [98] E. A. Shapiro, V. Milner and M. Shapiro, *Complete transfer of populations from a single state to a preselected superposition of states using piecewise adiabatic passage: Theory*, Phys. Rev. A **79**, 023422 (2009), doi:10.1103/PhysRevA.79.023422. [5](#)
- [99] M. Seidl, M. Etinski, C. Uiberacker and W. Jakubetz, *Pulse-train control of branching processes: Elimination of background and intruder state population*, J. Chem. Phys. **129**, 234305 (2008), doi:10.1063/1.3041380. [5](#)
- [100] M. Spanner, E. A. Shapiro and M. Ivanov, *Coherent Control of Rotational Wave-Packet Dynamics via Fractional Revivals*, Phys. Rev. Lett. **92**, 093001 (2004), doi:10.1103/PhysRevLett.92.093001. [5](#)
- [101] A. M. Weiner, D. E. Leaird, G. P. Wiederrecht and K. A. Nelson, *Femtosecond Pulse Sequences Used for Optical Manipulation of Molecular Motion*, Science **247**, 1317 (1990), doi:10.1126/science.247.4948.1317. [5](#), [43](#), [97](#)
- [102] T. Feurer, J. C. Vaughan and K. A. Nelson, *Spatiotemporal Coherent Control of Lattice Vibrational Waves*, Science **299**, 374 (2003), doi:10.1126/science.1078726. [5](#)

- [103] J.-H. Kim, K.-J. Han, N.-J. Kim, K.-J. Yee, Y.-S. Lim, G. D. Sanders, C. J. Stanton, L. G. Booshehri, E. H. Háróz and J. Kono, *Chirality-Selective Excitation of Coherent Phonons in Carbon Nanotubes by Femtosecond Optical Pulses*, Phys. Rev. Lett. **102**, 037402 (2009), doi:10.1103/PhysRevLett.102.037402. [5](#)
- [104] J. Hauer, T. Buckup and M. Motzkus, *Enhancement of molecular modes by electronically resonant multipulse excitation: Further progress towards mode selective chemistry*, J. Chem. Phys. **125**, 061101 (2006), doi:10.1063/1.2243273. [5](#), [97](#)
- [105] J. Hauer, H. Skenderovic, K.-L. Kompa and M. Motzkus, *Enhancement of Raman modes by coherent control in β -carotene*, Chem. Phys. Lett. **421**, 523 (2006), doi:10.1016/j.cplett.2006.01.115. [5](#), [97](#), [159](#)
- [106] J. Konradi, A. K. Singh, A. V. Scaria and A. Materny, *Selective spectral filtering of molecular modes of β -carotene in solution using optimal control in four-wave-mixing spectroscopy*, J. Raman Spec. **37**, 697 (2005), doi:10.1002/jrs.1502. [5](#), [97](#)
- [107] D. B. Strasfeld, S. H. Shim and M. T. Zanni, *Controlling Vibrational Excitation with Shaped Mid-IR Pulses*, Phys. Rev. Lett. **99**, 038102 (2007), doi:10.1103/PhysRevLett.99.038102. [5](#), [28](#)
- [108] T. Buckup, J. Hauer, C. Serrat and M. Motzkus, *Control of excited-state population and vibrational coherence with shaped-resonant and near-resonant excitation*, J. Phys. B **41**, 074024 (2008), doi:10.1088/0953-4075/41/7/074024. [5](#), [97](#)
- [109] S. Mukamel and Y. J. Yan, *Manipulation of molecular motions using femtosecond pulse sequences*, J. Phys. Chem. **5**, 1015 (1991), doi:10.1021/j100156a001. [6](#), [43](#)
- [110] J. Savolainen, R. Fanciulli, N. Dijkhuizen, A. L. Moore, J. Hauer, T. Buckup, M. Motzkus, and J. L. Herek, *Controlling the efficiency of an artificial light-harvesting complex*, Proc. Natl. Acad. Sci. **105**, 7641 (2008), doi:10.1073/pnas.0711927105. [6](#), [157](#), [159](#)

-
- [111] T. Polivka and V. Sundstroem, *Ultrafast Dynamics of Carotenoid Excited States - From Solution to Natural and Artificial Systems*, Chem. Rev. **104**, 2021 (2004), doi:10.1021/cr020674n. [6](#), [115](#), [117](#), [119](#), [154](#), [156](#), [157](#), [160](#)
- [112] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik*, Springer, Berlin, 7. Aufl. (2009). [9](#)
- [113] G. Lindblad, *On the generators of quantum dynamical semigroups*, Comm. Math. Phys. **48**, 119 (1976), doi:10.1007/BF01608499. [16](#), [22](#)
- [114] K. Sundermann, *Parallele Algorithmen zur Quantendynamik und optimalen Laserpulskontrolle chemischer Reaktionen*, Dissertation, Freie Universität Berlin (1998). [20](#)
- [115] J. Manz, K. Sundermann and R. de Vivie-Riedle, *Quantum Optimal Control Strategies for Photoisomerization via Electronically Excited States*, Chem. Phys. Lett. **290**, 415 (1998), doi:10.1016/S0009-2614(98)00472-2. [20](#)
- [116] M. Pericacute, S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *Analysis and predictions of the vibronic spectrum of the ethynyl radical C₂H by ab initio methods*, Z. Phys. D **24**, 177 (1992), doi:10.1007/BF01426704. [21](#)
- [117] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases*, Oxford University Press, Oxford (2006). [21](#), [23](#), [84](#)
- [118] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum, New York (1981). [22](#)
- [119] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems*, Oxford University Press, New York, 1. Aufl. (2002). [22](#)
- [120] G. Lindblad, *Entropy, information and quantum measurement*, Comm. Math. Phys. **33**, 305 (1973), doi:10.1007/BF01646743. [22](#)
- [121] G. Lindblad, *Expectations and entropy inequalities for finite quantum systems*, Comm. Math. Phys. **39**, 111 (1974), doi:10.1007/BF01608390. [22](#)
- [122] J. C. Tremblay, T. Klamroth and P. Saalfrank, *Time-dependent configuration-interaction calculations of laser-driven dynamics in presence*

- of dissipation*, J. Chem. Phys. **129**, 084302 (2008), doi:10.1063/1.2972126. [22](#)
- [123] R. Kosloff, M. A. Ratner and W. B. Davis, *Dynamics and relaxation in interacting systems: Semigroup methods*, J. Chem. Phys. **106**, 7036 (1997), doi:10.1063/1.473726. [22](#)
- [124] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000), doi:10.1021/jp001460h. [23](#), [84](#), [125](#)
- [125] J. Owrutzky, D. Raftery and R. M. Hochstrasser, *Vibrational Relaxation Dynamics in Solutions*, Annu. Rev. Phys. Chem. **45**, 519 (1994), doi:10.1146/annurev.pc.45.100194.002511. [23](#), [84](#)
- [126] G. R. Fleming and P. G. Wolynes, *Chemical Dynamics in Solution*, Phys. Today **43**, 36 (1990), doi:10.1063/1.881234. [23](#), [84](#)
- [127] E. W. Weisstein, *Jacobi-Anger Expansion*, <http://mathworld.wolfram.com/Jacobi-AngerExpansion.html>. [26](#)
- [128] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldborg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero and R. Kosloff, *A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation*, J. Comp. Phys. **94**, 59 (1991), doi:10.1016/0021-9991(91)90137-A. [29](#)
- [129] R. Kosloff, *Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics*, J. Phys. Chem. **92**, 2087 (1988), doi:10.1021/j100319a003. [29](#)
- [130] Y. Huang, D. Kouri and D. Hoffman, *General energy-separable Faber polynomial representation of operator functions: Theory and application in quantum scattering*, J. Chem. Phys. **101**, 10493 (1994), doi:10.1063/1.468481. [31](#)
- [131] L. Pesce, *Dissipative quantum dynamics of elementary chemical processes at metal surfaces*, Dissertation, Freie Universität Berlin (1998). [31](#)
- [132] W. Huisinga, L. Pesce, R. Kosloff and P. Saalfrank, *Faber and Newton polynomial integrators for open-system density matrix propagation*, J. Chem. Phys. **110**, 5538 (1999), doi:10.1063/1.478451. [31](#)

-
- [133] D. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics- A time dependent perspective*, University Science Books, Sausalito (2007). [33](#), [40](#)
- [134] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, Oxford University Press, New York (1995). [33](#), [40](#)
- [135] C. Leichtle, I. S. Averbukh and W. P. Schleich, *Generic Structure of Multilevel Quantum Beats*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3999 (1996), doi:10.1103/PhysRevLett.77.3999. [39](#), [71](#)
- [136] A. E. Kaplan, I. Marzoli, W. E. Lamb and W. P. Schleich, *Multimode interference: Highly regular pattern formation in quantum wave-packet evolution*, Phys. Rev. A **61**, 032101 (2000), doi:10.1103/PhysRevA.61.032101. [39](#)
- [137] O. M. Friesch, I. Marzoli and W. P. Schleich, *Quantum carpets woven by Wigner functions*, New J. Phys. **2**, 4 (2000), doi:10.1088/1367-2630/2/1/004. [39](#)
- [138] H. Katsuki, H. Chiba, B. Girard, C. Meier and K. Ohmori, *Visualizing Picometric Quantum Ripples of Ultrafast Wave-Packet Interference*, Science **17**, 1589 (2006), doi:10.1126/science.1121240. [39](#), [55](#)
- [139] B. Feuerstein, T. Ergler, A. Rudenko, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshammer, J. Ullrich, T. Niederhausen and U. Thumm, *Complete Characterization of Molecular Dynamics in Ultrashort Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **99**, 153002 (2007), doi:10.1103/PhysRevLett.99.153002. [39](#)
- [140] E. Wigner, *On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium*, Phys. Rev **40**, 749 (1932), doi:10.1103/PhysRev.40.749. [40](#)
- [141] W. Schleich, *Quantum Optics in Phase Space*, Wiley-VCH, Berlin (2001). [40](#)
- [142] P. A. Braun and V. I. Savichev, *Time dependence of physical observables in wave-packet states*, Phys. Rev. A **49**, 1704 (1994), doi:10.1103/PhysRevA.49.1704. [40](#)
- [143] R. W. Robinett, *Quantum wave packet revivals*, Phys. Rep. **392**, 1 (2004), doi:10.1016/j.physrep.2003.11.002. [40](#), [71](#)

- [144] L. Seidner, G. Stock and W. Domcke, *Nonperturbative approach to femtosecond spectroscopy: General theory and application to multidimensional nonadiabatic photoisomerization processes*, J. Chem. Phys. **103**, 3998 (1995), doi:10.1063/1.469586. [40](#)
- [145] E. J. Heller, *Time-dependent approach to semiclassical dynamics*, J. Chem. Phys. **62**, 1544 (1975), doi:10.1063/1.430620. [41](#)
- [146] E. J. Heller, *Classical S-matrix limit of wave packet dynamics*, J. Chem. Phys. **65**, 4979 (1976), doi:10.1063/1.432974. [41](#)
- [147] E. J. Heller, *The semiclassical way to molecular spectroscopy*, Acc. Chem. Res. **14**, 368 (1981), doi:10.1021/ar00072a002. [41](#)
- [148] D. J. Tannor and S. Garashchuk, *Semiclassical calculation of chemical reaction dynamics via wavepacket correlation functions*, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 553 (2000), doi:10.1146/annurev.physchem.51.1.553. [41](#)
- [149] W. W. Parson, *Modern Optical Spectroscopy*, Springer, Heidelberg (2007). [41](#)
- [150] G. Stock, R. Schneider and W. Domcke, *Theoretical studies on the femtosecond real-time measurement of ultrafast electronic decay in polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **90**, 7184 (1989), doi:10.1063/1.456248. [41](#), [118](#), [128](#)
- [151] E. D. P. J. L. H. S. P. Q. Liu and A. H. Zewail, *Femtosecond laser control of a chemical reaction*, Nature **355**, 66 (1992), doi:10.1038/355066a0. [43](#)
- [152] B. Schäfer-Bung, R. Mitric, V. Bonaic-Koutecky, A. Bartelt, C. Lupulescu, A. Lindinger, S. Vajda, S. M. Weber and L. Wöste, *Optimal Control of Ionization Processes in NaK: Comparison between Theory and Experiment*, J. Phys. Chem. A **108**, 4175 (2004), doi:10.1021/jp049153p. [43](#)
- [153] V. Lozovoy, B. I. Grimberg, I. Pastirk and M. Dantus, *The role of microscopic and macroscopic coherence in laser control*, Chem. Phys. **267**, 99 (2001), doi:10.1016/S0301-0104(01)00219-1. [43](#)
- [154] V. V. Lozovoy, B. I. Grimberg, E. J. Brown, I. Pastirk and M. Dantus, *Femtosecond spectrally dispersed three-pulse four-wave mixing: the role of sequence and chirp in controlling intramolecular dynamics*, J. Raman Spect.

- 31**, 41 (2000), doi:10.1002/(SICI)1097-4555(200001/02)31:1/2<41::AID-JRS505>3.0.CO;2-P. [43](#)
- [155] S. Garashchuk and D. J. Tannor, *Calculation of autocorrelation functions using the Wigner representation of quantummechanics*, Chem. Phys. Lett. **263**, 324 (1996), doi:10.1016/S0009-2614(96)01183-9. [50](#)
- [156] K. Ohmori, *Wave-packet and coherent control dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **60**, 487 (2009), doi:10.1146/annurev.physchem.59.032607.093818. [55](#)
- [157] K. Ohmori, Y. Sato, E. E. Nikitin and S. A. Rice, *High-Precision Molecular Wave-Packet Interferometry with HgAr Dimers*, Phys. Rev. Lett. **91**, 243003 (2003), doi:10.1103/PhysRevLett.91.243003. [55](#), [78](#)
- [158] K. Ohmori, H. Katsuki, H. Chiba, M. Honda, Y. Hagihara, K. Fujiwara, Y. Sato and K. Ueda, *Real-Time Observation of Phase-Controlled Molecular Wave-Packet Interference*, Phys. Rev. Lett. **96**, 093002 (2006), doi:10.1103/PhysRevLett.96.093002. [55](#)
- [159] H. Katsuki, K. Hosaka, H. Chiba and K. Ohmori, *Read and write amplitude and phase information by using high-precision molecular wave-packet interferometry*, Phys. Rev. A **76**, 013403 (2007), doi:10.1103/PhysRevA.76.013403. [55](#), [78](#)
- [160] H. Katsuki, H. Chiba, C. Meier, B. Girard and K. Ohmori, *Actively Tailored Spatiotemporal Images of Quantum Interference on the Picometer and Femtosecond Scales*, Phys. Rev. Lett. **102**, 103602 (2009), doi:10.1103/PhysRevLett.102.103602. [55](#)
- [161] J. L. Herek, A. Materny and A. H. Zewail, *Femtosecond control of an elementary unimolecular reaction from the transition-state region*, Chem. Phys. Lett. **228**, 15 (1994), doi:10.1016/0009-2614(94)00910-4. [66](#)
- [162] I. S. Averbukh and N. F. Perelman, *Fractional revivals: Universality in the long-term evolution of quantum wave packets beyond the correspondence principle dynamics*, Phys. Lett. A **139**, 449 (1989), doi:10.1016/0375-9601(89)90943-2. [71](#)

- [163] C. Leichtle, I. S. Averbukh and W. P. Schleich, *Multilevel quantum beats: An analytical approach*, Phys. Rev. A **54**, 5299 (1996), doi:10.1103/PhysRevA.54.5299. [71](#)
- [164] M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve and A. Stolow, *Observation of fractional revivals of a molecular wave packet*, Phys. Rev. A **1996**, 37 (54), doi:10.1103/PhysRevA.54.R37. [75](#)
- [165] M. Y. Emelin, M. Y. Ryabikin and A. M. Sergeev, *Monitoring long-term evolution of molecular vibrational wave packet using high-order harmonic generation*, New J. Phys. **10**, 025026 (2008), doi:10.1088/1367-2630/10/2/025026. [75](#)
- [166] N. F. Scherer, A. J. Ruggiero, M. Du and G. R. Fleming, *Time resolved dynamics of isolated molecular systems studied with phase-locked femtosecond pulse pairs*, J. Chem. Phys. **93**, 856 (1990), doi:10.1063/1.459456. [78](#)
- [167] M. G. M. Fushitani, M. Bargheer and N. Schwentner, *Pump-probe spectroscopy with phase-locked pulses in the condensed phase: decoherence and control of vibrational wavepackets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3143 (2005), doi:10.1039/b509153e. [78](#)
- [168] J. A. Cina, *Wave-Packet Interferometry and Molecular State Reconstruction: Spectroscopic Adventures on the Left-Hand Side of the Schrödinger Equation*, Annu. Rev. Phys. Chem. **59**, 319 (2008), doi:10.1146/annurev.physchem.59.032607.093753. [78](#)
- [169] O. Kühn, D. Malzahn and V. May, *Theoretical description of dissipative vibrational dynamics using the density matrix in the state representation*, Int. J. Quant. Chem. **57**, 343 (1998), doi:10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<343::AID-QUA7>3.0.CO;2-Y. [83](#)
- [170] V. May, *Open system dynamics approach to polyatomic molecules: Excitons in chromophore complexes*, Int. J. Quant. Chem. **106**, 3056 (2006), doi:10.1002/qua.21181. [83](#)
- [171] G. Ashkenazi, R. Kosloff and M. A. Ratner, *Photoexcited Electron Transfer: Short-Time Dynamics and Turnover Control by Depha-*

-
- sing, Relaxation, and Mixing*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 3386 (1999), doi:10.1021/ja981998p. [83](#), [118](#)
- [172] Y. Ohtsuki, *Non-Markovian effects on quantum optimal control of dissipative wave packet dynamics*, J. Chem. Phys. **119**, 661 (2003), doi:10.1063/1.1576385. [83](#)
- [173] S. Beyvers, Y. Ohtsuki and P. Saalfrank, *Optimal control in a dissipative system: Vibrational excitation of CO/Cu(100) by IR pulses*, J. Chem. Phys. **124**, 234706 (2006), doi:10.1063/1.2206593. [83](#)
- [174] M. Gruebele, *Quantum dynamics and control of vibrational dephasing*, J. Phys. **16**, R1057 (2004), doi:10.1088/0953-8984/16/30/R02. [83](#)
- [175] S. E. Sklarz, D. J. Tannor and N. Khaneja, *Optimal control of quantum dissipative dynamics: Analytic solution for cooling the three-level Λ system*, Phys. Rev. A **69**, 053408 (2004), doi:10.1103/PhysRevA.69.053408. [83](#)
- [176] W. Zhu and H. Rabitz, *Closed loop learning control to suppress the effects of quantum decoherence*, J. Chem. Phys. **118**, 6751 (2003), doi:10.1063/1.1559484. [83](#)
- [177] J. Hauer, T. Buckup and M. Motzkus, *Quantum control spectroscopy of vibrational modes: Comparison of control scenarios for ground and excited states in β -carotene*, Chem. Phys. **350**, 220 (2008), doi:10.1016/j.chemphys.2008.03.021. [97](#), [159](#), [168](#)
- [178] J. Hauer, *Kohärente Steuerung von Wellenpaketdynamik an konischen Durchschneidungen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2007). [97](#), [119](#), [168](#), [170](#), [178](#)
- [179] T. Okada, I. Otake, R. Mizoguchi, K. Onda, S. S. Kano and A. Wada, *Optical control of two-photon excitation efficiency of α -perylene crystal by pulse shaping*, J. Chem. Phys. **121**, 6386 (2004), doi:10.1063/1.1787490. [97](#)
- [180] N. Dudovich, D. Oron and Y. Silberberg, *Single-pulse coherent anti-Stokes Raman spectroscopy in the fingerprint spectral region*, J. Chem. Phys. **118**, 9208 (2003), doi:10.1063/1.1568072. [98](#)

- [181] B. von Vacano and M. Motzkus, *Molecular discrimination of a mixture with single-beam Raman control*, J. Chem. Phys. **127**, 144514 (2007), doi:10.1063/1.2789435. [98](#)
- [182] T. Laarmann, I. Shchatsinin, P. Singh, N. Zhavoronkov, C. P. Schulz and I. V. Hertel, *Femtosecond pulse shaping as analytic tool in mass spectrometry of complex polyatomic systems*, J. Phys. B **41**, 074005 (2008), doi:10.1088/0953-4075/41/7/074005. [98](#)
- [183] M. Spanner and P. Brumer, *Mechanisms for the control of two-mode transient stimulated Raman scattering in liquids*, Phys. Rev. A **73**, 023809 (2006), doi:10.1103/PhysRevA.73.023809. [114](#)
- [184] M. Spanner and P. Brumer, *Two-pulse control of Raman scattering in liquid methanol: The dominance of classical nonlinear optical effects*, Phys. Rev. A **73**, 023810 (2006), doi:10.1103/PhysRevA.73.023810. [114](#)
- [185] M. Gühr, *Coherent dynamics of halogen molecules in rare gas solids*, in: S. DeSilvestri, G. Cerullo and G. Lanzani (Hrsg.), *Coherent vibrational dynamics*, S. 173, Taylor and Francis (2007). [114](#)
- [186] M. Gühr, H. Ibrahim and N. Schwentner, *Controlling vibrational wave packet revivals in condensed phase: Dispersion and coherence for Br₂ in solid Ar*, Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 5353 (2004), doi:10.1039/b413635g. [114](#)
- [187] M. Wormit and A. Dreuw, *Quantum chemical insights in energy dissipation and carotenoid radical cation formation in light harvesting complexes*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 2917 (2007), doi:10.1039/b703028b. [115](#)
- [188] M. Wormit, P. H. Harbach, J. M. Mewes, S. Amarie, J. Wachtveitl and A. Dreuw, *Excitation energy transfer and carotenoid radical cation formation in light harvesting complexes — A theoretical perspective*, Biochim. Biophys. Act. **1787**, 738 (2009), doi:10.1016/j.bbabi.2009.01.021. [115](#)
- [189] A. Dreuw, G. Fleming and M. Head-Gordon, *Role of electron-transfer quenching of chlorophyll fluorescence by carotenoids in non-photochemical quenching of green plants.*, Biochem. Soc. Trans. **33**, 858 (2005), doi:10.1042/BST0330858. [115](#)

-
- [190] Y.-C. Cheng and G. Fleming, *Dynamics of Light Harvesting in Photosynthesis*, Annu. Rev. Phys. Chem. **60**, 241 (2009), doi:10.1146/annurev.physchem.040808.090259. [115](#)
- [191] P. Horton, A. V. Ruban and R. G. Walters, *Regulation of Light Harvesting in Green Plants*, Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. **47**, 655 (1996), doi:10.1146/annurev.arplant.47.1.655. [115](#)
- [192] G. D. Scholes, R. D. Harcourt and G. R. Fleming, *Electronic Interactions in Photosynthetic Light-Harvesting Complexes: The Role of Carotenoids*, J. Phys. Chem. B **101**, 7302 (1997), doi:10.1021/jp963970a. [115](#)
- [193] T. Polivka and V. Sundström, *Dark excited states of carotenoids: Consensus and controversy*, Chem. Phys. Lett. **477**, 1 (2009), doi:10.1016/j.cplett.2009.06.011. [116](#), [157](#)
- [194] R. Schneider, W. Domcke and H. Köppel, *Aspects of dissipative electronic and vibrational dynamics of strongly vibronically coupled systems*, J. Chem. Phys. **92**, 1045 (1990), doi:10.1063/1.458167. [118](#)
- [195] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer and L. S. Cederbaum, *Molecular dynamics of pyrazine after excitation to the S_2 electronic state using a realistic 24-mode model Hamiltonian*, J. Chem. Phys. **110**, 936 (1999), doi:10.1063/1.478061. [118](#)
- [196] G. Stock and W. Domcke, *Theory of resonance Raman scattering and fluorescence from strongly vibronically coupled excited states of polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **93**, 5496 (1990), doi:10.1063/1.459619. [118](#)
- [197] G. Stock and W. Domcke, *Theory of femtosecond pump-probe spectroscopy of ultrafast internal conversion processes in polyatomic molecules*, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 1970 (1990), doi:10.1364/JOSAB.7.001970. [118](#), [125](#), [161](#)
- [198] G. Stock and W. Domcke, *Detection of ultrafast molecular-excited-state dynamics with time- and frequency-resolved pump-probe spectroscopy*, Phys. Rev. A **45**, 3032 (1992), doi:10.1103/PhysRevA.45.3032. [118](#), [125](#), [161](#)
- [199] V. May, O. Kuehn and M. Schreiber, *Density matrix description of ultrafast dissipative wave packet dynamics*, J. Phys. Chem. **97**, 12591 (1993), doi:10.1021/j100150a021. [118](#)

- [200] O. Kühn and V. May, *Dissipative dynamics in a curve-crossing system. The N₂ molecule*, Chem. Phys. Lett. **225**, 511 (1994), doi:10.1016/0009-2614(94)87120-5. [118](#), [125](#), [161](#)
- [201] J. M. Jean, *Time- and frequency-resolved spontaneous emission as a probe of coherence effects in ultrafast electron transfer reactions*, J. Chem. Phys. **101**, 10464 (1994), doi:10.1063/1.467864. [118](#)
- [202] J. M. Jean and G. R. Fleming, *Competition between energy and phase relaxation in electronic curve crossing processes*, J. Chem. Phys. **103**, 2092 (1995), doi:10.1063/1.469684. [118](#), [142](#)
- [203] J. M. Jean, *Vibrational coherence effects on electronic curve crossing*, J. Chem. Phys. **104**, 5638 (1996), doi:10.1063/1.471803. [118](#)
- [204] J. M. Jean, *Excitation Effects on the Quantum Dynamics of Two-Dimensional Photoinduced Nonadiabatic Processes*, J. Phys. Chem. A **102**, 7549 (1998), doi:10.1021/jp981553n. [118](#)
- [205] D. Gelman, G. Katz, R. Kosloff and M. A. Ratner, *Dissipative dynamics of a system passing through a conical intersection: ultrafast pump-probe observables.*, J. Chem. Phys. **123**, 134112 (2005), doi:10.1063/1.2032968. [118](#)
- [206] A. Kühnl and W. Domcke, *Effect of a dissipative environment on the dynamics at a conical intersection*, Chem. Phys **259**, 227 (2000), doi:10.1016/S0301-0104(00)00199-3. [118](#)
- [207] B. Strodel and G. Stock, *Quantum modeling of transient infrared spectra reflecting photoinduced electron-transfer dynamics*, J. Chem. Phys. **124**, 114105 (2006), doi:10.1063/1.2166629. [118](#), [181](#)
- [208] D. Egorova, A. Kühnl and W. Domcke, *Modeling of ultrafast electron-transfer dynamics: multi-level Redfield theory and validity of approximations*, Chem. Phys. **268**, 105 (2001), doi:10.1016/S0301-0104(01)00293-2. [118](#)
- [209] D. Egorova, M. F. Gelin and W. Domcke, *Time- and frequency-resolved fluorescence spectra of nonadiabatic dissipative systems: What photons can tell us*, J. Chem. Phys. **122**, 134504 (2005), doi:10.1063/1.1862618. [118](#)

- [210] M. Thoss, W. H. Miller and G. Stock, *Semiclassical description of nonadiabatic quantum dynamics: Application to the S_1 - S_2 conical intersection in pyrazine*, J. Chem. Phys. **112**, 10282 (2000), doi:10.1063/1.481668. [118](#)
- [211] M. Cho, *Coherent Two-Dimensional Optical Spectroscopy*, Chem. Rev. **108**, 1331 (2008), doi:10.1021/cr078377b. [118](#)
- [212] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003). [119](#)
- [213] S. Saito and M. Tasumi, *Normal-coordinate analysis of β -carotene isomers and assignments of the Raman and infrared bands*, J. Raman Spectrosc. **14**, 310 (1983), doi:10.1002/jrs.1250140504. [119](#)
- [214] A. Requena, J. P. Ceron-Carrasco, A. Bastida, J. Zuniga and B. Miguel, *A density functional theory study of the structure and vibrational spectra of β -carotene, capsanthin and capsorubin*, J. Phys. Chem. A **112**, 4815 (2008), doi:10.1021/jp710304u. [119](#)
- [215] R. Krawczyk, K. Malsch, G. Hohlneicher, R. Gillen and W. Domcke, *1^1B_u - 2^1A_g conical intersection in trans-butadiene: ultrafast dynamics and optical spectra*, Chem. Phys. Lett. **320**, 535 (2000), doi:10.1016/S0009-2614(00)00248-7. [119](#)

- [216] K. Onaka, R. Fujii, H. Nagae, M. Kuki, Y. Koyama and Y. Watanabe, *The state energy and the displacements of the potential minima of the $2A_g^-$ state in all-trans- β -carotene as determined by fluorescence spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **315**, 75 (1999), doi:10.1016/S0009-2614(99)01212-9. [119](#)
- [217] W. Domcke and H. Köppel, *Model calculation on the pump-probe measurement of ultrafast electronic population decay in polyatomic molecules*, Chem. Phys. Lett. **140**, 133 (1987), doi:10.1016/0009-2614(87)80803-5. [125](#), [128](#), [161](#)
- [218] G. Stock and W. Domcke, *Model studies on the time-resolved measurement of excited-state vibrational dynamics and vibronic coupling*, Chem. Phys. **124**, 227 (1988), doi:10.1016/0301-0104(88)87152-0. [125](#), [161](#)
- [219] M. Motzkus, S. Pedersen and A. H. Zewail, *Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. 19. Nonlinear (DFWM) Techniques for Probing Transition States of Uni- and Bimolecular Reactions*, J. Phys. Chem. **100**, 5620 (1996), doi:10.1021/jp960265t. [125](#), [161](#), [168](#)
- [220] T. Hornung, H. Skenderovic and M. Motzkus, *Observation of all-trans-[beta]-carotene wavepacket motion on the electronic ground and excited dark state using degenerate four-wave mixing (DFWM) and pump-DFWM*, Chem. Phys. Lett. **402**, 283 (2005), doi:10.1016/j.cplett.2004.11.135. [125](#), [161](#), [168](#)
- [221] R. Schneider and W. Domcke, *S1-S2 Conical intersection and ultrafast S2 \rightarrow S1 Internal conversion in pyrazine*, Chemical Physics Letters **150**, 235 (1988), doi:10.1016/0009-2614(88)80034-4. [128](#)
- [222] W. Fuß, Y. Haas and S. Zilberg, *Twin states and conical intersections in linear polyenes*, Chem. Phys. **259**, 273 (2000), doi:10.1016/S0301-0104(00)00200-7. [140](#), [157](#)
- [223] D. Kosumi, K. Yanagi, T. Nishio and H. H. and Masayuki Yoshizawa, *Excitation energy dependence of excited states dynamics in all-trans-carotenes determined by femtosecond absorption and fluorescence spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **408**, 89 (2005), doi:10.1016/j.cplett.2005.04.006. [154](#)

- [224] H. A. Frank, J. A. Bautista, J. Josue, Z. Pendon, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola, and M. R. Wasielewski, *Effect of the Solvent Environment on the Spectroscopic Properties and Dynamics of the Lowest Excited States of Carotenoids*, J. Phys. Chem. B **104**, 4569 (2000), doi:10.1021/jp000079u. [154](#)
- [225] M. Ricci, S. E. Bradforth, R. Jimenez and G. R. Fleming, *Internal conversion and energy transfer dynamics of spheroidene in solution and in the LH-1 and LH-2 light-harvesting complexes*, Chem. Phys. Lett. **259**, 381 (1996), doi:10.1016/0009-2614(96)00832-9. [154](#)
- [226] A. N. Macpherson and T. Gillbro, *Solvent Dependence of the Ultrafast S_2 - S_1 Internal Conversion Rate of β -Carotene*, J. Phys. Chem. A **102**, 5049 (1998), doi:10.1021/jp980979z. [154](#)
- [227] J. K. Trautman, A. P. Shreve, C. A. Violette, H. A. Frank, T. G. Owens and A. C. Albrecht, *Femtosecond dynamics of energy transfer in B800-850 light-harvesting complexes of Rhodobacter sphaeroides*, Proc. Natl. Acad. Sci. **87**, 215 (1990). [156](#)
- [228] M. Chachisvilis, T. Pullerits, M. R. Jones, C. N. Hunter and V. Sundström, *Vibrational dynamics in the light-harvesting complexes of the photosynthetic bacterium Rhodobacter sphaeroides*, Chem. Phys. Lett. **224**, 345 (1994), doi:10.1016/0009-2614(94)00560-5. [156](#)
- [229] S. Savikhin, D. R. Buck and W. S. Struve, *Oscillating anisotropies in a bacteriochlorophyll protein: Evidence for quantum beating between exciton levels*, Chem. Phys. **223**, 303 (1997), doi:10.1016/S0301-0104(97)00223-1. [156](#)
- [230] J. Ray and N. Makri, *Short-Range Coherence in the Energy Transfer of Photosynthetic Light-Harvesting Systems*, J. Phys. Chem. A **103**, 9417 (1999), doi:10.1021/jp9917143. [156](#)
- [231] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mancal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship and G. R. Fleming, *Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems*, Nature **446**, 782 (2007), doi:10.1038/nature05678. [156](#), [179](#)

- [232] H. Lee, Y.-C. Cheng and G. R. Fleming, *Coherence Dynamics in Photosynthesis: Protein Protection of Excitonic Coherence*, *Science* **316**, 1462 (2007), doi:10.1126/science.1142188. [156](#)
- [233] J. A. Davis, L. V. Dao, M. T. Do, P. Hannaford, K. A. Nugent and H. M. Quiney, *Noninterferometric Two-Dimensional Fourier-Transform Spectroscopy of Multilevel Systems*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227401 (2008), doi:10.1103/PhysRevLett.100.227401. [156](#), [179](#)
- [234] E. Ostroumov, M. G. Müller, C. M. Marian, M. Kleinschmidt and A. R. Holzwarth, *Electronic Coherence Provides a Direct Proof for Energy-Level Crossing in Photoexcited Lutein and β -Carotene*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 108302 (2009), doi:10.1103/PhysRevLett.103.108302. [156](#), [158](#), [159](#), [163](#), [171](#)
- [235] W. Wohlleben, *Femtosekunden-Spektroskopie biologischer Systeme mittels kohärenter Kontrolle*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2003). [157](#)
- [236] T. Buckup and J. Hauer, private Mitteilung. [157](#), [159](#), [163](#), [171](#)
- [237] K. Schulten and M. Karplus, *On the origin of a low-lying forbidden transition in polyenes and related molecules*, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 305 (1972), doi:10.1016/0009-2614(72)80120-9. [157](#)
- [238] P. Tavan and K. Schulten, *Electronic excitations in finite and infinite polyenes*, *Phys. Rev. B* **36**, 4337 (1987), doi:10.1103/PhysRevB.36.4337. [157](#)
- [239] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules*, *Chem. Rev.* **105**, 4009 (2005), doi:10.1021/cr0505627. [157](#)
- [240] J. H. Starcke, M. Wormit, J. Schirmer and A. Dreuw, *How much double excitation character do the lowest excited states of linear polyenes have?*, *Chem. Phys.* **329**, 39 (2006), doi:10.1016/j.chemphys.2006.07.020. [157](#)
- [241] M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Waletzke and S. Grimme, *Parallel multireference configuration interaction calculations on mini- β -carotenes and*

- β -carotene*, J. Chem. Phys. **130**, 044708 (2009), doi:10.1063/1.3062842. [157](#)
- [242] C. M. Marian and N. Gilka, *Performance of the Density Functional Theory/Multireference Configuration Interaction Method on Electronic Excitation of Extended π -Systems*, J. Chem. Theory Comput. **4**, 1501 (2008), doi:10.1021/ct8001738. [157](#)
- [243] D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai and G. K.-L. Chan, *Orbital optimization in the density matrix renormalization group, with applications to polyenes and β -carotene*, J. Chem. Phys. **128**, 144117 (2008), doi:10.1063/1.2883976. [157](#)
- [244] G. Cerullo, D. Polli, G. Lanzani, S. D. Silvestri, H. Hashimoto and R. J. Cogdell, *Photosynthetic Light Harvesting by Carotenoids: Detection of an Intermediate Excited State*, Science **298**, 2395 (2002), doi:10.1126/science.1074685. [158](#)
- [245] D. Kosumi, M. Komukai, H. Hashimoto and M. Yoshizawa, *Ultrafast Dynamics of All-trans- β -Carotene Explored by Resonant and Nonresonant Photoexcitations*, Phys. Rev. Lett. **95**, 213601 (2005), doi:10.1103/PhysRevLett.95.213601. [158](#)
- [246] J. L. P. Lustres, A. L. Dobryakov, A. Holzwarth and M. Veiga, *$S_2 \rightarrow S_1$ Internal Conversion in β -Carotene: Strong Vibronic Coupling from Amplitude Oscillations of Transient Absorption Bands*, Angew. Chem. **46**, 3758 (2007), doi:10.1002/anie.200604762. [158](#), [159](#), [163](#), [171](#)
- [247] M. Sugisaki, K. Yanagi, R. J. Cogdell and H. Hashimoto, *Unified explanation for linear and nonlinear optical responses in β -carotene: A sub-20-fs degenerate four-wave mixing spectroscopic study*, Phys. Rev. B **75**, 155110 (2007), doi:10.1103/PhysRevB.75.155110. [160](#)
- [248] J. Hauer, T. Buckup and M. Motzkus, *Pump-Degenerate Four Wave Mixing as a Technique for Analyzing Structural and Electronic Evolution: Multidimensional Time-Resolved Dynamics near a Conical Intersection*, J. Chem. Phys. A **111**, 10517 (2007), doi:10.1021/jp073727j. [168](#), [178](#)

- [249] G. Cerullo, G. Lanzani, M. Zavelani-Rossi and S. De Silvestri, *Early events of energy relaxation in all-trans- β -carotene following sub-10 fs optical-pulse excitation*, Phys. Rev. B **63**, 241104 (2001), doi:10.1103/PhysRevB.63.241104. [168](#)
- [250] P. Hamm, J. Helbing and J. Bredenbeck, *Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Photoswitchable Peptides*, Annu. Rev. Phys. Chem. **59**, 291 (2008), doi:10.1146/annurev.physchem.59.032607.093757. [181](#)
- [251] K. Kwak, S. Park and M. D. Fayer, *Dynamics around solutes and solute-solvent complexes in mixed solvents*, Proceedings of the National Academy of Sciences **104**, 14221 (2007), doi:10.1073/pnas.0701710104. [181](#)
- [252] E. T. Nibbering, H. Fidder and E. Pines, *ULTRAFast CHEMISTRY: Using Time-Resolved Vibrational Spectroscopy for Interrogation of Structural Dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **56**, 337 (2005), doi:10.1146/annurev.physchem.56.092503.141314. [181](#)
- [253] D. M. Niedzwiedzki, J. O. Sullivan, T. Polivka, R. R. Birge and H. A. Frank, *Femtosecond Time-Resolved Transient Absorption Spectroscopy of Xanthophylls*, J. Phys. Chem. B **110**, 22872 (2006), doi:10.1021/jp0622738. [181](#)
- [254] D. W. McCamant, P. Kukura and R. A. Mathies, *Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy: Application to the Ultrafast Internal Conversion in β -carotene*, J. Phys. Chem. A **107**, 8208 (2003), doi:10.1021/jp030147n. [181](#)
- [255] V. Blanchet, M. Z. Zgierski, T. Seideman and A. Stolow, *Discerning vibronic molecular dynamics using time-resolved photoelectron spectroscopy*, Nature **401**, 52 (1999), doi:10.1038/43410. [181](#)
- [256] O. F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines and E. T. J. Nibbering, *Sequential Proton Transfer Through Water Bridges in Acid-Base Reactions*, Science **310**, 83 (2005), doi:10.1126/science.1117756. [181](#)
- [257] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu and T. Tahara, *Spectroscopic Tracking of Structural Evolution in Ultrafast Stilbene Photoisomerization*, Science **322**, 1073 (2008), doi:10.1126/science.1160902. [181](#)

- [258] K. Adamczyk, M. Premont-Schwarz, D. Pines, E. Pines and E. T. J. Nibbering, *Real-Time Observation of Carbonic Acid Formation in Aqueous Solution*, *Science* **326**, 1690 (2009), doi:10.1126/science.1180060. [181](#)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Judith Annabella Voll
Geboren in Bonn

Schulabschluss

1995 **Abitur**, Allgemeine Hochschulreife
Ludwig-Thoma-Gymnasium, Prien

Hochschulausbildung

1996–2002 **Studium der Chemie**
Abschluss: Diplom
Ludwig-Maximilians-Universität, München

2002 **Diplomarbeit in Chemie**
bei Prof. Dr. W. Schnick
unter der Anleitung von Prof. Dr. J. Senker
Ludwig-Maximilians-Universität, München
Neue Methoden der Strukturaufklärung von Molekülkristallen mit Kernresonanzspektroskopie

2002–2004 **Grundstudium der Mathematik**
Abschluss: Vordiplom
Ludwig-Maximilians-Universität, München

2005–2010 **Doktorarbeit in Chemie**
bei Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle
Ludwig-Maximilians-Universität, München
Quanten-Kontroll-Spektroskopie photochemischer Prozesse in biologischen Modellsystemen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in den vergangenen Jahren unterstützt und somit zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt Frau Prof. Regina de Vivie-Riedle, für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die interessanten Fragestellungen, die hilfreichen Diskussionen, die Möglichkeiten meine Arbeit auf Konferenzen zu diskutieren, sowie die wissenschaftliche Freiheit, die es mir ermöglichte einen tiefen Einblick in die behandelte Materie zu erhalten.

Herrn Prof. Markus Motzkus danke ich für das interessante Thema der Pulszug-Kontrolle an β -Carotin.

Seinen Mitarbeitern, Herrn Dr. Tiago Buckup und Herrn Dr. Jürgen Hauer danke ich, dass sie mir die experimentelle Sichtweise näher gebracht haben, für die Geduld in den vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die schönen Zeiten auf den verschiedenen gemeinsamen Konferenzen.

Danken möchte ich auch den Mitgliedern des Arbeitskreises, Caroline, Benjamin, Marcus, Phillip, Arthur und Patrick, sowie den ehemaligen Mitgliedern Uli, Doro und Brigitte, für die anregende Begleitung während dieser Zeit. Neben vielen hilfreichen und interessanten wissenschaftlichen Diskussionen blieb stets auch Zeit für persönliche Gespräche und Unternehmungen, die das Leben deutlich bereicherten. Mein besonderer Dank geht dabei an Caroline. Die Zeit in einem gemeinsamen Büro bereitete mir große Freude.

Meinen Freunden- und ganz besonders Marie-Bac!, Barbara, Stoffi und Alina- möchte ich ganz herzlich für die treue Unterstützung während meiner Arbeit, sowie die schöne gemeinsame Zeit danken.

Und nicht zuletzt danke ich natürlich meiner Familie. Meinem Vater, meiner Mutter und meiner Schwester, die mich immer unterstützt und bekräftigt haben.