

Anhang

Anhang A

Beweis durch vollständige Induktion

Induktionsvoraussetzung:
$$\Theta_j(\omega) = S^j \frac{\frac{j\gamma}{2\pi}}{(\omega - j\omega_m)^2 + \left(\frac{j\gamma}{2}\right)^2}$$

Induktionsanfang: $j = 1$
$$\Theta_1(\omega) = S \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{(\omega - \omega_m)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

Induktionsbehauptung:
$$\Theta_{j+1}(\omega) = S^{j+1} \frac{\frac{(j+1)\gamma}{2\pi}}{(\omega - (j+1)\omega_m)^2 + \left(\frac{(j+1)\gamma}{2}\right)^2}$$

Induktionsbeweis:

es gilt
$$\Theta_{j+1}(\tilde{\omega}) = \int_0^{\tilde{\omega}} d\omega_2 J(\omega_2) \Theta_j(\tilde{\omega} - \omega_2)$$

gemäß der in Abschnitt 2.2.4 eingeführten Funktion Θ_j . Die Fouriertransformation in den Zeitraum ergibt:

$$\Theta_{j+1}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \Theta_{j+1}(t) e^{-i\tilde{\omega}t} .$$

Gemäß dem Faltungssatz entspricht die Faltung zweier Funktionen dem Produkt der Fouriertransformierten, somit gilt: $\Theta_{j+1}(t) = J(t) \Theta_j(t)$.

Daraus folgt
$$\Theta_{j+1}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt J(t) \Theta_j(t) e^{-i\tilde{\omega}t} .$$

Die Spektraldichte wurde als lorentzförmig angenommen:

$$J(\omega) = S \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{(\omega - \omega_m)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} .$$

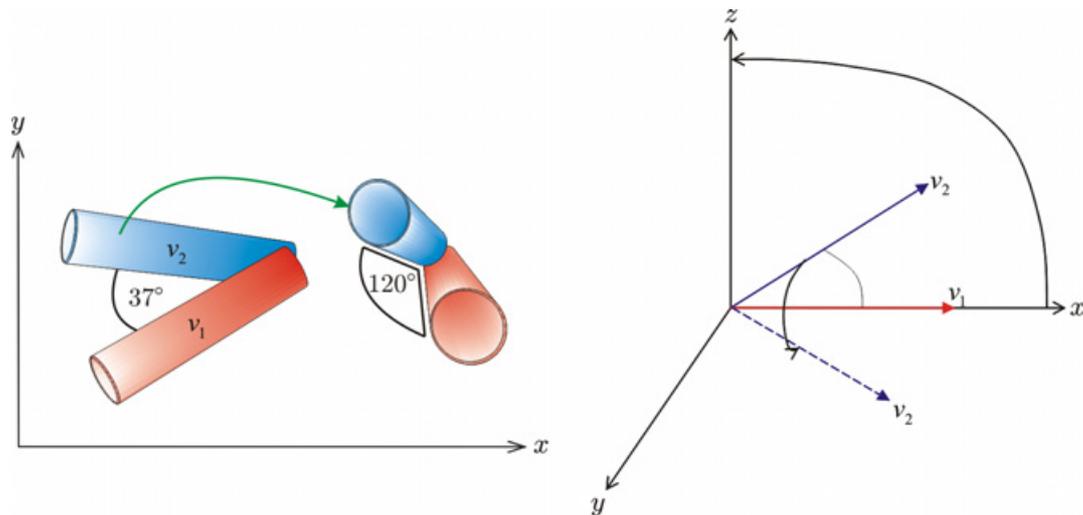


Abbildung 6.12: Links: Aufsicht bzw. Projektion zweier Vektoren im festen Winkel zueinander. Der Winkel zwischen den beiden Vektoren ν_1 und ν_2 beträgt als Bsp. 37° . Nach einer Änderung der Orientierung des Systems aus ν_1 und ν_2 verkürzen sich die Beträge der Vektoren, und der Projektionswinkel liegt bei 120° . Rechts: Schema zum Modell, mit dem die Winkelverteilung willkürlich orientierter Systeme aus zwei Vektoren wie ν_1 und ν_2 im festen Winkel zueinander berechnet wurde. ν_1 verläuft entlang der x-Achse. ν_2 wird um 180° um die x-Achse gedreht. Nach jeder dieser Drehungen wird das Koordinatensystem schrittweise um die y-Achse gedreht. Die Gesamtdrehung um die y-Achse beträgt 90° .

Um die Faltung durchzuführen, wird zunächst J fouriertransformiert:

$$J(t) = S e^{i\omega_m t} e^{-\frac{\gamma}{2}|t|}$$

$$\begin{aligned} \text{Daraus erhält man: } \Theta_{j+1}(\tilde{\omega}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt S e^{i\omega_m t} e^{-\frac{\gamma}{2}|t|} S^j e^{ij\omega_m t} e^{-\frac{\gamma}{2}j|t|} e^{-i\tilde{\omega}t} \\ &= \frac{1}{2\pi} S^{j+1} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(j+1)\omega_m t} e^{-\frac{\gamma}{2}(j+1)|t|} e^{-i\tilde{\omega}t} \\ &= \frac{S^{j+1}}{2\pi} \frac{\gamma(j+1)}{(\tilde{\omega} - (j+1)\omega_m)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}(j+1)\right)^2} \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Anhang B

Es seien \vec{v}_1 und \vec{v}_2 zwei Vektoren mit festem Winkel zueinander, wie in Abbildung 6.12 gezeigt wird. Beide sollen denselben Ursprung haben und der Einfachheit halber der Länge nach eins sein. Zur Beschreibung der Vektoren eignen sich räumliche Polarkoordinaten. Um das Problem weiterhin zu vereinfachen wird der Vektor \vec{v}_1 in Richtung der x-Achse

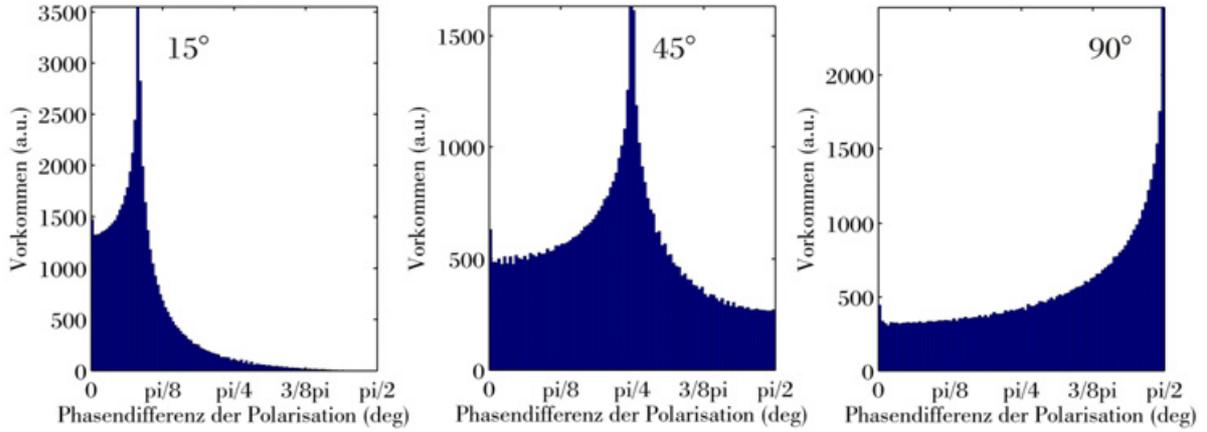


Abbildung 6.13: Die Winkelverteilung willkürlich orientierter Systeme aus zwei im festen Winkel zueinander stehender Vektoren in Projektion. Die festen Winkel zwischen den Vektoren betragen 15° , 45° und 90° . Zur Berechnung wurde das im Text erklärte und in Abb. 6.12 veranschaulichte Modell verwendet. Das Maximum der Verteilungen liegt stets beim festen Winkel.

festgelegt. Der Vektor \vec{v}_2 wird nun zunächst so dargestellt, dass er um die x -Achse, gleichbedeutend mit \vec{v}_1 , um den Winkel φ rotieren kann und dabei stets seinen Winkel α zum Vektor \vec{v}_1 beibehält

$$\vec{v}_2 = \hat{D}_{yz} \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ 0 \\ \sin \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ 0 \\ \sin \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ -\sin \alpha \sin \varphi \\ \sin \alpha \cos \varphi \end{pmatrix} .$$

Zusätzlich soll sich das gesamte System um die y -Achse um den Winkel ϑ drehen können, während die Drehung um die x -Achse vollführt wird

$$\hat{D}_{xz} \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & -\sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \vartheta - \sin \alpha \sin \vartheta \cos \varphi \\ -\sin \alpha \sin \varphi \\ \cos \alpha \sin \vartheta + \sin \alpha \cos \varphi \cos \vartheta \end{pmatrix} .$$

Aus Symmetriegründen genügt es, φ von 0 bis π und ϑ von 0 bis $\pi/2$ laufen zu lassen, um die vollständige Verteilung sämtlicher möglicher Winkel in der Projektion auf die x - y -Ebene zu erhalten. Der in der Projektion gesehene Winkel γ ergibt sich zu

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha \cos \vartheta - \sin \alpha \sin \vartheta \cos \varphi}{\sqrt{(\cos \alpha \cos \vartheta - \sin \alpha \sin \vartheta \cos \varphi)^2 + (-\sin \alpha \sin \varphi)^2}} .$$

Im Algorithmus wurde berücksichtigt, dass bestimmte Orientierungen von Übergangsdipolmomenten in der Messung nicht gesehen werden können, da die Beträge der Vektoren in Projektion zu klein sind, d.h. die räumliche Abstrahlung der Energie, der Poynting-

Anhang

vektor \vec{S} , ist bei einem Dipol proportional

$$|\vec{S}| = \epsilon_0 c E^2 \sim \sin^2 \Theta ,$$

wobei ϵ_0 der Dielektrizitätskonstanten, c der Lichtgeschwindigkeit und E der elektrischen Feldstärke entsprechen und Θ in dem Fall den Winkel zur Dipolrichtung beschreibt. In den Beispiel-Verteilungen der Abbildung 6.13 wurde angenommen, dass weniger als 20 % der zum Dipol senkrechten Abstrahlung ($\Theta = 90^\circ$) eines einzelnen Übergangsdipolmoments nicht mehr detektiert werden können. Die Werte dieser Grenze beeinflussen die Verteilung jedoch nicht.

Anhang C

Skizzierung vom NPHB-Mechanismus:

Betrachtet werden zwei Potentialhyperflächen, eine für den elektronischen Grundzustand und die andere für den ersten elektronisch angeregten Zustand in einem Chromophor. Die Barriere im elektronischen Grundzustand kann nicht überwunden werden. Durch die externe Energiezufuhr der Frequenz ω_B erfolgt eine elektronische Anregung. Das betroffene Elektron relaxiert zunächst vibronisch ins nächstgelegene Minimum des elektronisch angeregten Zustands, welches dem Huang-Rhys-Faktor entsprechend auf der Kernkoordinate verschoben liegt. Die Reorganisationsenergie beim Bakteriochlorophyll als Ansatz beträgt dabei ca. 40 cm^{-1} . Durch die Schwingungsrelaxation kann eine Barriere im elektronisch angeregten Zustand, die als flacher angenommen wird, überwunden werden, so dass nach elektronischer Relaxation ein anderer elektronischer Grundzustand eingenommen wird. Beim Auslesen fehlt schließlich ein Anteil der „gebrannten“ Frequenz im Spektrum.