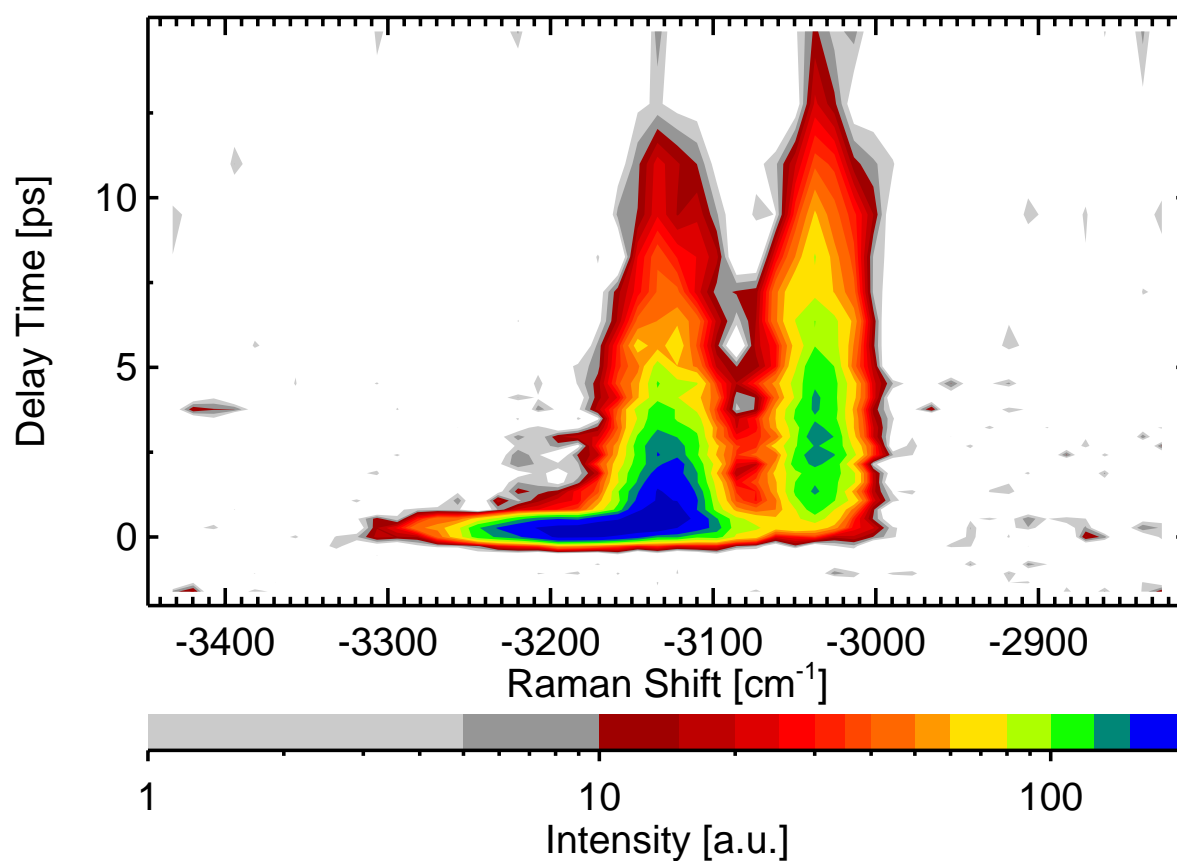


Sub-Pikosekunden-Spektroskopie der Schwingungsrelaxation von C-H-Streckschwingungen in polyatomaren Molekülen

Ingmar Hartl



Sub-Pikosekunden-Spektroskopie der Schwingungsrelaxation von C-H-Streckschwingungen in polyatomaren Molekülen

Dissertation der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Ingmar Hartl
aus Donauwörth

München, den 22.02.1999

Abgabedatum: 22.02.1999
1. Gutachter: Prof. Dr. W. Zinth
2. Gutachter: Prof. Dr. T.W. Hänsch
Tag der mündlichen Prüfung: 27.05.1999

Zusammenfassung

Für das bessere Verständnis vieler photochemischer Reaktionen ist eine detaillierte Kenntnis des Schwingungsenergie transfers innerhalb eines Moleküls von großer Bedeutung. Dies gilt insbesondere für das neue Gebiet der „Femtochemie“, in dem chemische Reaktionen durch geeignet geformte kurze Lichtimpulse gesteuert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Meßsystem aufgebaut, das es erlaubt, den intramolekularen Schwingungsenergie transfer in flüssiger Phase direkt zu beobachten. Die Leistungsfähigkeit des Systems wurde an vier Beispielen demonstriert. Sie zeichnet sich unter anderem durch eine hohe Zeitaufösung von besser als 200 fs aus, wodurch auch die schnellen Energieumverteilungsprozesse in polyatomaren Molekülen untersucht werden können.

Als Meßtechnik wird die Anti-Stokes-Ramanspektroskopie nach selektiver Infrarotanregung verwendet: Ein ultrakurzer infraroter Lichtimpuls, der resonant auf eine Molekülschwingung abgestimmt ist, erzeugt durch Infrarotanregung eine nichtthermische Schwingungsenergieverteilung innerhalb der untersuchten Moleküle. Nach einer einstellbaren Verzögerungszeit wird ein zweiter – nichtresonanter – kurzer Laserimpuls in das angeregte Probenvolumen eingestrahlt. Das hierbei erzeugte Anti-Stokes-Ramanstreulicht ist direkt proportional zur Schwingungsbesetzung der zugehörigen Schwingungsmode des Moleküls. Mit Hilfe einer sensitiven Vielkanaldetektion wird dieses Ramanstreulicht registriert. So kann simultan die Schwingungsbesetzung aller ramanaktiven Moden des Moleküls zum Verzögerungszeitpunkt gemessen werden.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau. Ausgehend von einem Femtosekunden-Lasersystem, das Lichtimpulse der Zentralwellenlänge 815 nm bereitstellt, wurde zur Anregung von C-H-Streckschwingungen eine Lichtquelle aufgebaut, die ultrakurze intensive Infrarotimpulse liefert (Impulsenergie 3 μ J, Halbwertsbreite 130 fs, Wellenlänge 2.5 μ m bis 4 μ m). Die Wellenlängenkonversion wird mit Hilfe mehrstufiger optisch parametrischer Verstärker erreicht. Die extrem kleinen Streuquerschnitte machen eine äußerst effektive Detektion des Anti-Stokes-Ramangestreuten Lichts notwendig. Es wurden optische Komponenten großer Apertur und eine effiziente, rauscharme CCD-Kamera eingesetzt sowie eine Optimierung des Spektrometers auf maximale Transmission vorgenommen. Die Frequenz- und Zeitaufösung des experimentellen Systems, die über die Fouriertransformation verknüpft sind, können verändert werden, um eine optimale Anpassung an die Erfordernisse der untersuchten Moleküle zu gewährleisten.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Schwingungsenergielaxation nach resonanter Anregung von C-H-Streckschwingungen in vier ausgewählten Molekülen untersucht. Bei Cyclohexan und Cyclopentan wurden die kürzesten Zeitkonstanten dieser Relaxation mit bis zu 1.4 ps gemessen. Bei 1,1-Dichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan konnte die Dynamik der Energieumverteilung zwischen den symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen geklärt werden. Des weiteren zeigte sich, daß bei beiden Molekülen der Energietransfer aus der symmetrischen C-H-Streckschwingung zu niederenergetischen Moden den effektivsten Relaxationskanal darstellt.

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit einfachen semiklassischen Modellen der Schwingungsenergielaxation verglichen. Diese konnten die schnelle Relaxation aus den symmetrischen C-H-Streckschwingungen im wesentlichen erklären; der Energietransfer zwischen symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen bedarf jedoch weitergehender theoretischer Untersuchungen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vii
1. Einleitung	1
2. Schwingungsbesetzungen und deren Detektion	3
2.1. Meßprinzip	3
2.2. Molekülschwingungen in harmonischer Näherung	6
2.3. Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülschwingungen	9
2.3.1. Auswahlregeln für Infrarot- und Ramanübergänge in harmonischer Näherung	10
2.3.2. Mehrquantenübergänge und Fermiresonanzen	12
2.3.3. Detektion der Schwingungsbesetzung durch Infrarot- und Raman-spektroskopie	14
2.4. Ramanstreuquerschnitt	16
2.4.1. Thermische Besetzung einer Normalmode	17
2.4.2. Nichtthermische Besetzung einer Normalmode	18
2.4.3. Orientierungsmittlung der Ramanstreuung	18
2.4.4. Ramanstreuquerschnitt eines Ensembles von Molekülen	21
2.4.5. Abschätzung des Streusignals	21
3. Experimenteller Aufbau	25
3.1. Femtosekundenlasersystem	28
3.1.1. Laseroszillator	28
3.1.2. Regenerativer Verstärker	29
3.2. Spektrales Filter für den Raman-Abtastimpuls	30
3.3. Erzeugung von Lichtimpulsen im mittleren infraroten Spektralbereich	33
3.3.1. Theorie optisch parametrischer Prozesse	33
3.3.2. Konzeption und experimentelle Realisierung der Infraroterzeugung	37
3.4. Detektion der spontanen Ramanstreuung	41
3.4.1. Raman-Detektionsanordnung	42
3.4.2. Optimierung des Ramanspektrometers	45

4. Charakterisierung des experimentellen Systems	55
4.1. Spektrale Eigenschaften	55
4.1.1. Abtastimpuls	55
4.1.2. Anregungsimpuls	56
4.2. Zeitauflösung des Systems	58
4.3. Hintergrundsignal durch nichtlineare Prozesse	61
4.4. Systemparameter im Überblick	67
5. Experimentelle Ergebnisse	69
5.1. 1,1-Dichlorethylen	71
5.1.1. Schwingungsspektrum und Bandenzuordnung	71
5.1.2. Schwingungsenergielaxation nach resonanter Infrarotanregung	78
5.1.3. Mikroskopisches Modell der Energieumverteilung innerhalb der C-H-Streckschwingungen	82
5.2. 1,1,1-Trichlorethan	85
5.2.1. Schwingungsspektrum und Bandenzuordnung	85
5.2.2. Schwingungsenergielaxation nach resonanter Infrarotanregung	91
5.2.3. Mikroskopisches Modell der Energieumverteilung innerhalb der C-H-Streckschwingungen	93
5.3. Cyclohexan	99
5.3.1. Schwingungsspektrum	99
5.3.2. Schwingungsenergielaxation nach resonanter Infrarotanregung	103
5.4. Cyclopentan	107
5.4.1. Schwingungsspektrum	107
5.4.2. Schwingungsenergielaxation nach resonanter Infrarotanregung	108
6. Diskussion der Schwingungsenergielaxation	115
6.1. Theoretische Modelle	115
6.2. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen	118
7. Zusammenfassung	121
Anhang	125
A. Erweiterte theoretische Beschreibung der Ramanstreuung nach Infrarotanregung	125
A.1. Theoretische Beschreibung der Schwingungsanregung	125
A.2. Orientierungsmittlung der Ramanstreuung bei anisotroper Schwingungsbesetzung	129
B. Datenauswertung	131
C. Infrarotspektren der untersuchten Substanzen	137
Literaturverzeichnis	139

*„We’re Sgt. Pepper’s Lonely Hearts Club Band,
We hope you will enjoy the show,
We’re Sgt. Pepper’s Lonely Hearts Club Band,
Sit back and let the evening go.“*

Paul McCartney

1. Einleitung

Für das bessere Verständnis vieler photochemischer Reaktionen ist eine detaillierte Kenntnis des Schwingungsenergie transfers innerhalb eines Moleküls von großer Bedeutung. Dies gilt insbesondere für das neue Gebiet der „Femtochemie“, der Steuerung chemischer Reaktionen durch geeignet geformte kurze Lichtimpulse [Manz und Wöste, 1995]. Auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren durch die Entwicklung neuartiger Laserlichtquellen große Fortschritte erzielt. Die Lichtquellen bieten mit Hilfe von „Pulse-shaping“-Mechanismen die Möglichkeit, einen kurzen Lichtimpuls mit nahezu beliebig einstellbarem zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes zu generieren [Baumert et al., 1997]. Unmittelbar nach der optischen Anregung photoreaktiver Moleküle kann so die Bewegung der Atomkerne und damit der weitere Ablauf der chemischen Reaktion beeinflusst und kontrolliert werden [Gaspard und Burghardt, 1997].

Das für die Weiterentwicklung der „Femtochemie“ notwendige Wissen über die anharmonische Kopplung der verschiedenen molekularen Schwingungsmoden, die intra- und intermolekularen Schwingungsenergieumverteilung und die Schwingungsenergielaxation ist jedoch nur begrenzt vorhanden. Zwar bieten auch die Methoden der konventionellen Spektroskopie durch die Analyse der Breite und Form von Spektrallinien begrenzte Möglichkeiten, Informationen über die Schwingungsdynamik von Molekülen zu erlangen. Die Mischung der Beiträge verschiedenster Phänomene erlaubt es hier jedoch nicht, gezielt die Mechanismen der Schwingungsenergielaxation zu untersuchen. Dies gilt insbesondere für Untersuchungen in flüssiger Phase, wo die Wechselwirkung des Moleküls mit der Umgebung diese Relaxationsmechanismen stark beeinflussen kann. Detailinformationen können hier nur direkte Methoden liefern. Da jedoch bei polyatomaren Molekülen in flüssiger Phase die Schwingungsenergielaxation mit Zeitkonstanten im Sub-Pikosekundenbereich erfolgen kann [Laubereau und Kaiser, 1978], sollten diese Methoden sowohl eine hohe Zeitauflösung als auch – für modenspezifische Informationen – eine große Frequenzauflösung aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Meßsystem entwickelt, das es erlaubt, mit Hilfe der Anti-Stokes-Ramanspektroskopie die Schwingungsenergieumverteilung und -relaxation eines Moleküls direkt mit einer Zeitauflösung von weniger als 200 fs simultan im Spektralbereich des gesamten Schwingungsspektrums zu beobachten. Die Moleküle werden dabei

durch selektive resonante Infrarot Anregung von C-H-Streckschwingungen durch einen kurzen, intensiven Laserimpuls mit einer nichtthermischen Schwingungsbesetzung präpariert, und die daraufhin einsetzende Schwingungsrelaxation wird nachgewiesen.

Im ersten Kapitel werden die Grundlagen der Theorie der Molekülschwingungen wiederholt und die beiden direkten Methoden zum Nachweis von Schwingungsbesetzungen, die zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie und die zeitaufgelöste Anti-Stokes-Ramanspektroskopie, diskutiert. Es werden hierbei die wesentlichen Vorteile der Anti-Stokes-Ramanspektroskopie verdeutlicht: Das detektierte Signal ist direkt proportional zur Schwingungsbesetzung, und mit Hilfe von Vielkanaldetektion läßt sich die Besetzung aller ramanaktiven Schwingungsmoden direkt beobachten. Mit der Infrarotspektroskopie können demgegenüber Schwingungsbesetzungen nur aufgrund von anharmonischen Verschiebungen der Schwingungsbanden gemessen werden. Vielkanaldetektion ist in diesem Fall nur in einem relativ schmalen Spektralbereich möglich.

Ein weiteres Kapitel erläutert den experimentellen Aufbau, der sich aus einem Femtosekundenlasersystem, einer Frequenzkonversionseinheit zur Erzeugung der infraroten Anregungsimpulse, einem spektralen Filter für die Raman-Abtastimpulse und dem eigentlichen Ramanspektrometer zusammensetzt. Die extrem kleinen Raman-Streuquerschnitte machen hier eine sorgfältige Optimierung notwendig. Anschließend folgt eine Charakterisierung der Parameter des experimentellen Systems und eine Diskussion nichtlinearer Artefakte, die sich störend auf die Messungen auswirken.

Schließlich wird die Leistungsfähigkeit des Meßsystems anhand von Untersuchungen zur Schwingungsenergielaxation der C-H-Streckschwingungen in vier ausgewählten Molekülen (1,1-Dichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, Cyclohexan und Cyclopentan) demonstriert. Bei allen untersuchten Molekülen erfolgt eine detaillierte Untersuchung des Schwingungsspektrums im Bereich der C-H-Streckschwingungen, mögliche Relaxationskanäle über Fermiresonanzen von Ober- und Kombinationstönen werden aufgezeigt.

In einem abschließenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Modellvorstellungen verglichen.

2. Schwingungsbesetzungen und deren Detektion

Prinzipiell existieren zwei direkte Methoden, um die Dynamik molekularer Schwingungsbesetzungen zu untersuchen. Es sind dies die Infrarot-Absorptionsspektroskopie und die weniger verbreitete inkohärente Anti-Stokes-Ramanspektroskopie, auf die sich die vorliegende Arbeit stützt. In beiden Fällen wird dabei zu einem definierten Zeitpunkt eine nichtthermische Schwingungsbesetzung des Moleküls präpariert und deren Thermalisierung beobachtet. Dabei bietet sich die resonante Infrarot Anregung zur selektiven Besetzung einer Schwingungsmode an; eine nichtthermische Schwingungsbesetzung kann jedoch auch durch stimulierte Ramanstreuung oder eine vorgeschaltete Photoreaktion erzielt werden.

Zum Aufbau dieses Kapitels: Es folgt ein kurzer Überblick über das hier verwendete Meßprinzip und eine Einführung in die Theorie der Molekülschwingungen. In einem weiteren Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen der Detektion molekularer Schwingungsbesetzung beschrieben und die Vorteile der Anti-Stokes-Ramanspektroskopie gegenüber der Infrarotspektroskopie erläutert. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit den Grundlagen der Ramanspektroskopie.

2.1. Meßprinzip

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen werden bei Raumtemperatur in flüssiger Phase durchgeführt. Die zu untersuchenden Moleküle befinden sich zusammen mit Lösungsmittelmolekülen in einer Küvette. Ihre Schwingungsmoden sind thermisch besetzt. Nun wird ein intensiver kurzer Laserimpuls – im folgenden „Anregungsimpuls“ oder „Pump-Impuls“ genannt – eingestrahlt (Abb. 2.1). Er ist auf eine infrarotaktive Schwingungsmode des Moleküls resonant abgestimmt. Die Absorption des Laserimpulses führt zu einer nichtthermischen Besetzung dieser Schwingungsmode. Daraufhin setzen Energieumverteilungsprozesse innerhalb des Moleküls ein, und es kommt zur Energieabgabe an das Lösungsmittel. Polyatomare Moleküle können das thermische Gleichgewicht innerhalb weni-

2. Schwingungsbesetzungen und deren Detektion

ger Pikosekunden wieder erreichen.

Die zeitaufgelöste Beobachtung der Schwingungsbesetzung während der Energieumverteilung erfolgt durch nichtresonante spontane Anti-Stokes-Ramanstreuung. Dabei wird zeitversetzt zum Pump-Impuls ein zweiter kurzer, nichtresonanter Laserimpuls – der sogenannte „Abtastimpuls“ oder „Probe-Impuls“ – in das angeregte Probenvolumen einge-

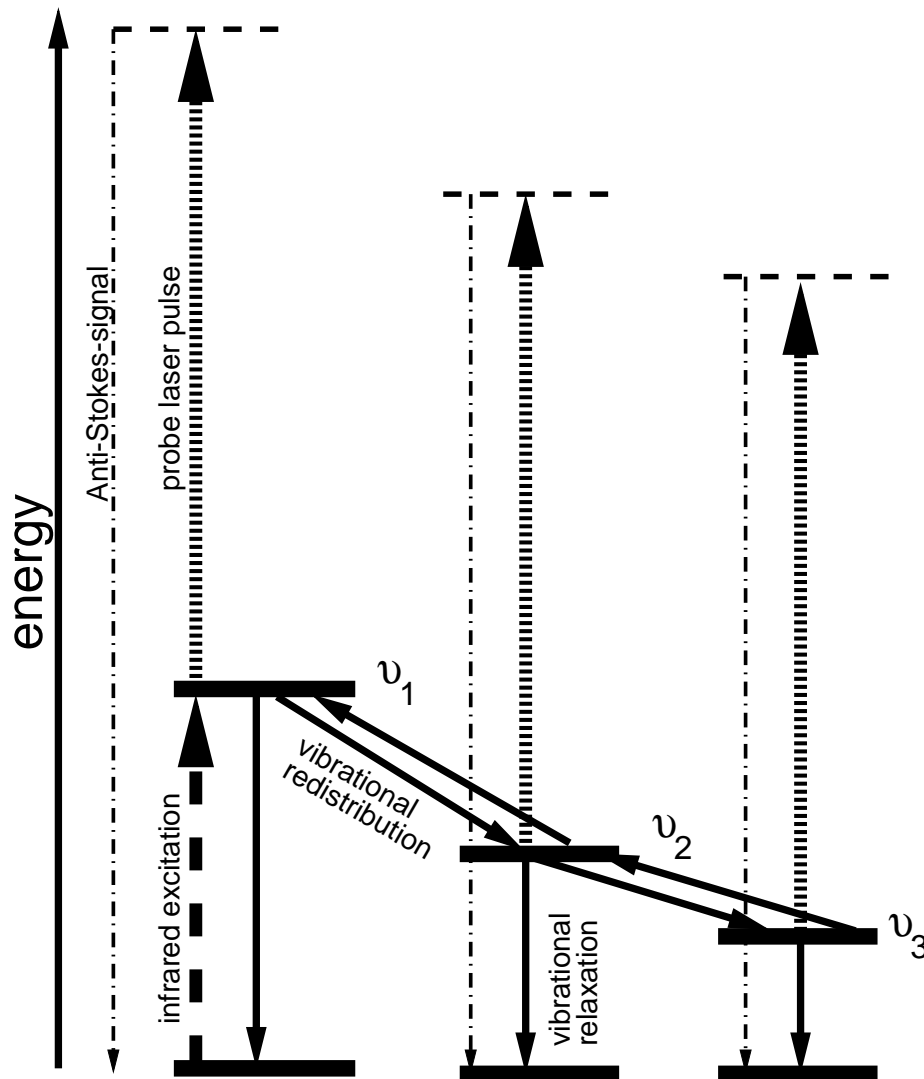


Abbildung 2.1.: Das Meßprinzip: Ein infraroter kurzer Laserimpuls, der resonant auf eine molekulare Schwingungsmode abgestimmt ist, führt zur Besetzung dieser Mode. Es setzen Energieumverteilungsprozesse im Schwingungssystem des Moleküls und Energie-relaxation ein. Ein zeitlich verzögerter kurzer Laserimpuls im sichtbaren Spektralbereich wird eingestrahlt und das Anti-Stokes-ramangestreuete Signal, das direkt proportional zur Schwingungsanregung der jeweiligen Mode ist, wird beobachtet.

strahlt. Das dabei erzeugte Streulicht wird frequenz aufgelöst detektiert. Man unterscheidet zwischen elastischer „Rayleighstreuung“ und inelastischer „Ramanstreuung“. Bei letzterer ist die Energie der gestreuten Photonen um die eines molekularen Schwingungsquants zu kleineren („Stokes-Ramanstreuung“) oder zu größeren („Anti-Stokes-Ramanstreuung“) Frequenzen verschoben. Wie später noch gezeigt wird, ist die Intensität der Anti-Stokes-Ramanstreuung proportional zur Besetzungsdichte der zugehörigen Schwingungsmode des Moleküls. Dadurch eignet sie sich in idealer Weise als Meßgröße zur Bestimmung der molekularen Schwingungsbesetzung.

Mit Hilfe des kurzen Probe-Impulses und der nachfolgenden frequenz aufgelösten Detektion, die simultan über das gesamte Spektrum des Anti-Stokes-Streulichts erfolgt, wird somit eine „Momentaufnahme“ der Schwingungsbesetzung des Moleküls zum Abtastzeitpunkt erstellt. Durch schrittweises Verändern der Verzögerungszeit zwischen Pump-Impuls und Probe-Impuls kann im Prinzip die Besetzungsdynamik aller ramanaktiven Schwingungsmoden gemessen werden. Damit sind hochpräzise Messungen relativer Besetzungsänderungen möglich.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich auf den Vorteil hingewiesen, den die simultane Detektion des gesamten Anti-Stokes-Ramanspektrums bietet: Bei jeder eingestellten Verzögerungszeit können die Schwingungsbesetzungen aller ramanaktiven Schwingungsmoden ohne weitere Veränderung der Abtastfrequenz, wie es zum Beispiel bei der Infrarotspektroskopie nötig ist, gemessen werden.

Doch auch die Grenzen dieser Methode sollen hier nicht verschwiegen werden:

Zum ersten erschweren die extrem kleinen Raman-Streuquerschnitte polyatomarer Moleküle die experimentelle Beobachtung der Anti-Stokes-Ramanstreuung erheblich. Die Besetzungsdichte der Mode muß also ausreichend groß sein, um den Beitrag der nicht-thermischen Schwingungsbesetzung zum Anti-Stokes-Ramansignal vom thermischen Hintergrund trennen zu können. Dies ist insbesondere im Bereich niederfrequenter Molekülschwingungen, die bei Raumtemperatur thermisch merklich besetzt sind, von Bedeutung.

Zum zweiten muß, wie auch bei der Infrarotspektroskopie, der Zusammenhang zwischen Zeit- und Frequenzauflösung des Meßgeräts beachtet werden: Einerseits sollte die Frequenzauflösung groß genug sein, um die Streusignale zweier spektral benachbarter Moden noch trennen zu können. Andererseits muß jedoch die Zeitaufklärung des Systems die Beobachtung schnellster Energie-Umverteilungsprozesse erlauben. Da Frequenz- und Zeitaufklärung im wesentlichen durch die spektrale und zeitliche Breite des Probe-Impulses bestimmt sind, sind beide Größen über die Fouriertransformation verknüpft (für gaußförmige Lichtimpulse gilt: $\Delta\nu \cdot \Delta t = 0.44$). Daher läßt sich die Auflösung beider Größen nicht beliebig steigern – es muß abhängig vom untersuchten Molekül ein Kompromiß gefunden werden.

Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß die molekulare homogene Linienbreite $\delta\nu_{\text{hom}}$

eines Schwingungsüberganges und die Phasenrelaxationszeit T_2 der entsprechenden Schwingungsmode ebenfalls voneinander abhängig sind. Es gilt: $\delta v_{\text{hom}} = (\pi T_2)^{-1}$ [Laubereau et al., 1972]. Analog zu den Bloch-Gleichungen [Slichter, 1963] wurden hier zur Beschreibung der Schwingungsrelaxation die üblichen phänomenologischen Dämpfungsterme mit den Zeitkonstanten T_1 (Schwingungsenergielaxation), T_2 (Phasenrelaxation) und T_2^* („pure dephasing“) eingeführt, für die die Beziehung $1/T_2 = 1/T_2^* + 1/(2T_1)$ gilt [Fischer und Laubereau, 1978].

Das in Abb. 2.1 schematisch dargestellte Meßprinzip wurde zu Beginn der siebziger Jahre von Laubereau, von der Linde und Kaiser entwickelt [Laubereau et al., 1972] und in der darauffolgenden Zeit vielfach angewandt. Sehr schnell stellte sich allerdings heraus, daß die extrem kleinen Signale beim damaligen Stand der Technologie routinemäßige Messungen unmöglich machten.

Mittlerweile sind sowohl auf dem Gebiet der Lasertechnologie als auch in der Detektorentwicklung außerordentliche Fortschritte erzielt worden. So hatten die damaligen Lasersysteme eine Impulswiederholfrequenz von bestenfalls wenigen Hz, was gegenüber dem hier verwendeten System mit 1kHz Repetitionsrate eine ungleich höhere Meßzeit bedeutete. Ebenso war mit der damaligen Technologie eine simultane Detektion über den gesamten Spektralbereich der Anti-Stokes-Streuung nicht möglich.

Die vielversprechenden technologischen Fortschritte führten zu einer Wiederaufnahme des Meßprinzips der Anti-Stokes-Ramanstreuung nach selektiver Infrarotanregung mit einer Zeitauflösung im Pikosekundenbereich [Hofmann und Graener, 1996]. In der vorliegenden Arbeit wurde mit diesem Prinzip erstmals eine Zeitauflösung im Sub-Pikosekundenbereich erreicht.

2.2. Molekülschwingungen in harmonischer Näherung

Quantenmechanisch wird ein polyatomares Molekül vollständig durch den Hamiltonoperator $H(q, \tilde{Q})$ beschrieben [Haken und Wolf, 1992, Hollas, 1995], wobei \tilde{Q} die Gesamtheit der Koordinaten der Atomkerne¹ und q die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten bezeichnet:

$$H = T_e + T_k + V_{ee} + V_{kk} + V_{ek} \quad (2.1)$$

¹ Die Kernkoordinaten werden dabei mit der Masse m_j des jeweiligen Atomkerns gewichtet: $\tilde{Q}_{3(j-1)+i} = \sqrt{m_j} x_{i,j}$. Hierbei läuft der Index $i = 1, 2, 3$ über die drei Raumkoordinaten, der Index $j = 1, 2, \dots, N$ über die Zahl der Atomkerne des Moleküls. $x_{i,j}$ ist also eine der drei kartesischen Koordinaten des j -ten Atomkerns.

Hierbei stehen T_e und T_k für die kinetische Energie von Elektronen und Atomkernen, V_{ee} und V_{kk} für die Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen bzw. Kernen untereinander, sowie V_{ek} für die anziehende Elektronen-Kern-Wechselwirkung. Die quantenmechanischen Energieeigenfunktionen $\Psi(q, \tilde{Q})$ eines polyatomaren Moleküls und ihre Energieeigenwerte E sind die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung:

$$H(q, \tilde{Q}) \Psi(q, \tilde{Q}) = E \Psi(q, \tilde{Q}) \quad (2.2)$$

Bei polyatomaren Molekülen ist eine analytische Lösung dieser Gleichung wegen der großen Anzahl der Freiheitsgrade nicht möglich. Einen Weg zur Lösung des Problems eröffnet die adiabatische Born-Oppenheimer-Näherung: Sie geht davon aus, daß das Elektronensystem instantan auf eine Änderung der Kernkoordinaten reagiert, da die schweren Atomkerne sich im zeitlichen Mittel viel langsamer als die um vier bis fünf Größenordnungen leichteren Elektronen bewegen. Die Wellenfunktion des Moleküls läßt sich daher in einen elektronischen Anteil $\psi_e(q, \tilde{Q})$ und in einen nuklearen Anteil $\psi_k(\tilde{Q})$ separieren. In der elektronischen Wellenfunktion gehen dann die Kernkoordinaten \tilde{Q} nur noch als Parameter ein, während die nuklearen Anteile unabhängig von den elektronischen Koordinaten sind:

$$\Psi(q, \tilde{Q}) = \sum_n \psi_{k,n}(\tilde{Q}) \psi_{e,n}(q; \tilde{Q}) \quad (2.3)$$

Damit wird die dynamische Kopplung zwischen Elektronen und Kernen vernachlässigt.

Die Lösung der Schrödingergleichung (2.2) erfolgt zunächst für die elektronischen Wellenfunktionen $\psi_e(q, \tilde{Q})$ bei fixierten Kernen ($T_k=0$, $V_{kk}=\text{konstant}$)

$$(T_e + V_{ee} + V_{ek}) \psi_{e,n} = (V_{e,n} - V_{kk}) \psi_{e,n} \quad (2.4)$$

Dabei erhält man einen Satz orthogonaler Eigenfunktionen $\psi_{e,n}$ des Elektronensystems zu den Energieeigenwerten $V_{e,n} - V_{kk}$. Die allgemeine Lösung $\Psi(q, \tilde{Q})$ wird dann in diesen Eigenfunktionen (2.3) entwickelt, wobei die Entwicklungskoeffizienten $\psi_{k,n}(\tilde{Q})$ den nuklearen Anteil der Wellenfunktion darstellen. Für sie müssen folgende Gleichungen erfüllt sein:

$$(T_k(\tilde{Q}) + V_{e,n}(\tilde{Q})) \psi_{k,n}(\tilde{Q}) = E \psi_{k,n}(\tilde{Q}) \quad (2.5)$$

Die $V_{e,n}(\tilde{Q})$ können daher als „elektronische“ Potentiale betrachtet werden, in denen sich die Kerne bewegen.

Hierzu sind folgende Anmerkungen notwendig:

- i) Der Gültigkeitsbereich der Born-Oppenheimer-Näherung ist begrenzt. Wenn die Energieabstände verschiedener elektronischer Potentiale $V_{e,n}(\tilde{Q})$ klein sind und in den

2. Schwingungsbesetzungen und deren Detektion

Bereich der Schwingungsenergie der Atomkerne kommen, kommt es zur „vibronischen Kopplung“ von elektronischen Wellenfunktionen und Kernwellenfunktionen. Der Separationsansatz (2.3) ist dann nicht mehr gerechtfertigt.

Die hier vorgestellten Untersuchungen beschränken sich jedoch auf Moleküle im elektronischen Grundzustand S_0 , in dem die Born-Oppenheimer-Näherung gilt.

- ii) Die Kernwellenfunktionen ψ_k enthalten einen Vibrations- und einen Rotationsanteil. Es wird hier jedoch auf eine Beschreibung der Molekülrotationen verzichtet, da diese bei den vorliegenden Untersuchungen in flüssiger Phase stark gedämpft und spektroskopisch nicht auflösbar sind.

Nun zurück zu Gleichung (2.5). Das Potential im elektronischen Grundzustand $V(\tilde{Q})$ kann im Bereich kleiner Auslenkungen der $3N$ Kernkoordinaten eines N -atomaren Moleküls um ihre Ruhelage $\tilde{Q} = 0$ durch eine Taylorentwicklung genähert werden [Wilson et al., 1955]:

$$\begin{aligned}
 V(\tilde{Q}) = & V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial \tilde{Q}_i} \right)_0}_{f_i} \tilde{Q}_i \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tilde{Q}_i \partial \tilde{Q}_j} \right)_0}_{f_{ij}} \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \\
 & + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial^3 V}{\partial \tilde{Q}_i \partial \tilde{Q}_j \partial \tilde{Q}_k} \right)_0}_{f_{ijk}} \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k \\
 & + \dots
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Die Ableitungen f_i , f_{ij} und f_{ijk} des Potentials werden als lineare, quadratische und kubische Kraftkonstanten bezeichnet. Das Potential wird nun so definiert, daß $V_0 = 0$ gilt. Da es sich um eine Entwicklung um die Gleichgewichtslage handelt, muß das Potential am Nullpunkt minimal sein. Daraus folgt $f_i = 0$.

Bricht man die Taylorentwicklung (2.6) nach dem quadratischen Term ab, so spricht man von harmonischer Näherung. Die Bewegungsgleichungen in dieser Näherung stellen $3N$ lineare Differentialgleichungen zweiter Ordnung dar, die durch eine Koordinatentransformation $\tilde{Q} \rightarrow Q$ entkoppelt werden können [Wilson et al., 1955, Goldstein, 1980]. Sind die Atome im Molekül nicht linear angeordnet, so erhält man als Lösung $3N-6$ von Null verschiedene Eigenfrequenzen, mit denen die Atomkerne harmonisch um ihre Ruhelage vibrieren, die sogenannten „Normalfrequenzen“ ω_k . Bei jeder dieser Vibrationsbewegungen

2.3. Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülschwingungen

wird eine der Koordinaten Q_k ausgelenkt. Im ursprünglichen Koordinatensystem entspricht dies einer Schwingungsbewegung aller \tilde{Q}_k mit gleicher Frequenz und gleicher Phase, aber in der Regel mit verschiedener Amplitude. Die neuen Koordinaten Q_k werden als „Normalkoordinaten“ bezeichnet, die zugehörigen Vibrationen heißen „Normalschwingungen“. Die sechs Lösungen der Bewegungsgleichungen mit der Eigenfrequenz Null entsprechen den drei Translationsbewegungen und den drei Rotationsbewegungen des gesamten Moleküls.

Das Potential im neuen Koordinatensystem beschreibt $3N-6$ ungekoppelte harmonische Oszillatoren mit der Schwingungsenergie

$$E = \sum_{i=1}^{3N-6} \hbar \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \quad (2.7)$$

Die Zahlen v_k sind dabei die Quantenzahlen der jeweiligen Normalschwingungen.

Da keine Kopplung zwischen den Normalmoden besteht, gibt es in der harmonischen Näherung weder Schwingungsenergielaxation noch Schwingungsenergietransfer zwischen den Normalmoden. Werden in der Taylorentwicklung (2.6) auch kubische und höhere Glieder betrachtet, so kommt es dadurch zu einer anharmonischen Kopplung der Normalmoden. Diese Kopplungen, die durch Anharmonizitäten im Potential zustande kommen, werden auch „mechanische Anharmonizitäten“ genannt. Sie führen unter anderem dazu, daß die Energieabstände zwischen höheren Anregungen einer Schwingungsmode kleiner sind als der Energieabstand zwischen Grundzustand ($v = 0$) und erstem angeregten Zustand ($v = 1$). Wird dies berücksichtigt, so kann das elektronische Potential empirisch durch ein Morsepotential $V(Q) = D[1 - \exp(-\sqrt{f_e/2D} \cdot Q)]^2$ beschrieben werden. f_e ist dabei die Kraftkonstante der Molekülschwingung am Potentialminimum, D die Dissoziationsenergie.

2.3. Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülschwingungen

Die Kopplung von elektromagnetischer Strahlung und Molekülschwingungen wird üblicherweise mit der Dipol-Kopplung beschrieben [Yariv, 1988]:

$$H_{\text{ww}} = -\vec{\mu}(Q) \cdot \vec{E} \quad (2.8)$$

$\vec{\mu}$ ist hierbei das molekulare Dipolmoment, das sich aus einem permanenten Dipolmoment $\vec{\mu}_{\text{perm}}$ und einem induzierten Dipolmoment $\vec{\mu}_{\text{ind}} = \epsilon_0 \boldsymbol{\alpha} \vec{E}$ zusammensetzt. $\boldsymbol{\alpha}$ bezeichnet den molekularen Polarisierbarkeitstensor. Entwickelt man das molekulare Dipolmoment nach den Normalkoordinaten Q_k und behält die linearen Terme in Q_k , so erhält man die Kopp-

lung²:

$$H_{\text{ww}} = - \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q + \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} QE \right] E = H_{\text{IR}} + H_{\text{Raman}} \quad (2.9)$$

Sie ist hier vereinfacht für eine Normalkoordinate Q und eine elektrische Feldkomponente E angegeben. Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung einer Molekülschwingung mit infraroter elektromagnetischer Strahlung, die durch die Änderung des Dipolmomentes bei einer Auslenkung der Normalkoordinate vermittelt wird. Diese Wechselwirkung wird in der Infrarotspektroskopie oder auch – wie in dem hier vorgestellten Experiment – zur selektiven Besetzung von Schwingungsmoden benutzt. Der zweite Term beschreibt die Ramanstreuung. Die Kopplung erfolgt hier über die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bei einer Auslenkung der Normalkoordinate.

Beide Kopplungsterme können verschwinden, wenn das Dipolmoment bzw. die Polarisierbarkeit von der Normalkoordinate unabhängig ist. Die Schwingungsmode wird dann als „nicht infrarotaktiv“ bzw. „nicht ramanaktiv“ bezeichnet. Es kann bereits anhand von Symmetrieüberlegungen festgestellt werden, welche Normalmoden infrarot- bzw. ramanaktiv sind [Wilson et al., 1955]. Die Terme quadratischer und höherer Ordnung in der Entwicklung des molekularen Dipolmoments nach den Normalkoordinaten (2.9) werden „elektrische Anharmonizitäten“ genannt. Durch elektrische und mechanische Anharmonizitäten werden Infrarot- und Ramanübergänge möglich, bei denen mehrere Schwingungsquanten beteiligt sind, sogenannte Ober- und Kombinationstöne. Als Oberton bezeichnet man hierbei einen Mehrquantenübergang, bei dem nur Schwingungsquanten einer Schwingungsmode verändert werden. Bei einem Kombinationston sind Schwingungsquanten mehrerer Moden beteiligt.

2.3.1. Auswahlregeln für Infrarot- und Ramanübergänge in harmonischer Näherung

Die Auswahlregeln der Infrarot- und Ramanschwingungsspektroskopie ergeben sich aus den Matrixelementen der Kernwellenfunktionen in harmonischer Näherung und dem Hamiltonoperator für die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld (2.9). Sie sind nach Fermis Goldener Regel proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit:

$$W_{\text{IR}} \propto \left| \langle \psi^{\text{final}} | H_{\text{IR}} | \psi^{\text{initial}} \rangle \right|^2 \quad \text{und} \quad W_{\text{Raman}} \propto \left| \langle \psi^{\text{final}} | H_{\text{Raman}} | \psi^{\text{initial}} \rangle \right|^2 \quad (2.10)$$

² Bei der Berechnung der Übergangsmatrixelemente sieht man, daß die von Q unabhängigen Terme in der Entwicklung des Dipolmoments zu keinen Schwingungsübergängen führen, da die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators orthogonal sind. Diese Terme werden aber z.B. zur Beschreibung der Rayleigh-Streuung benötigt.

2.3. Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülschwingungen

Die Kernwellenfunktionen $\psi^{initial}$ und ψ^{final} des Anfangs- bzw. Endzustandes sind ein Produkt aus den $3N-6$ Eigenfunktionen des Harmonischen Oszillators, die jeweils durch die Besetzungszahlen v_k^i und v_k^f der Normalschwingungen eindeutig beschrieben werden. Betrachtet man die elektrischen Felder klassisch und die Molekülschwingungen quantenmechanisch, so gilt für die Raten von symmetrieerlaubten Infrarot- und Ramanübergängen folgende Beziehung:

$$W_{IR} \propto \left| \langle \psi^{final} | Q_k | \psi^{initial} \rangle \right|^2 \quad \text{und} \quad W_{Raman} \propto \left| \langle \psi^{final} | Q_k | \psi^{initial} \rangle \right|^2 \quad (2.11)$$

Stellt man den Ortsoperator der k -ten Normalschwingung Q_k in der Basis der Energieeigenfunktionen des harmonischen Oszillators durch die Auf- und Absteigeroperatoren a_k^\dagger und a_k dar,

$$Q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (a_k^\dagger + a_k) \quad (2.12)$$

so können die Matrixelemente (2.11) leicht berechnet werden. Da für die Leiteroperatoren

$$a_k |v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}\rangle = \sqrt{v_k} |v_1, v_2, \dots, -1 + v_k, \dots, v_{3N-6}\rangle \quad (2.13)$$

$$a_k^\dagger |v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}\rangle = \sqrt{v_k + 1} |v_1, v_2, \dots, 1 + v_k, \dots, v_{3N-6}\rangle \quad (2.14)$$

gilt, erhält man wegen der Orthogonalität der Energieeigenfunktionen des harmonischen Oszillators folgendes Ergebnis für das Matrixelement (2.11):

$$\begin{aligned} \frac{2\omega_k}{\hbar} \left| \langle \psi^{final} | Q_k | \psi^{initial} \rangle \right|^2 &= \left| \langle v_1^f, v_2^f, \dots, v_{3N-6}^f | a_k^\dagger + a_k | v_1^i, v_2^i, \dots, v_{3N-6}^i \rangle \right|^2 = \\ &= \begin{cases} v_k^i & \text{falls } v_j^f = v_j^i - \delta_{jk} \quad \forall j \in \{1, 2, \dots, 3N-6\} \\ v_k^i + 1 & \text{falls } v_j^f = v_j^i + \delta_{jk} \quad \forall j \in \{1, 2, \dots, 3N-6\} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.15) \end{aligned}$$

Das bedeutet, daß nur solche Raman- und Infrarotübergänge erlaubt sind, bei denen sich die Quantenzahl genau einer Schwingungsmode um ± 1 ändert.

Nach Fermis Goldener Regel tragen nur diejenigen der von Null verschiedenen Übergangsmatrixelemente in (2.15) zur Übergangswahrscheinlichkeit bei, für die die Energieerhaltung erfüllt ist. Dies bedeutet im Fall des Infrarotübergangs, daß die Frequenz des absorbierten oder emittierten Photons gleich der molekularen Schwingungsfrequenz sein muß. Der Ramanübergang beschreibt hingegen die Wechselwirkung der Schwingungsmode mit nichtresonanten elektromagnetischen Wellen. Wird durch die eingestrahlte elektromagnetische Welle die Schwingungsquantenzahl um Eins erhöht, so muß wegen der Energieerhaltung ein um die Energie des Schwingungsquants rotverschobenes Photon emittiert werden. Man spricht dann von „Stokes-Ramanstreuung“. Der andere Fall, die Erniedrigung der Schwingungsquantenzahl um Eins und Emission eines um die Energie des Schwingungsquants blauverschobenen Photons wird als „Anti-Stokes-Ramanstreuung“ bezeichnet.

2.3.2. Mehrquantenübergänge und Fermiresonanzen

Wie schon mehrmals betont, gilt die Auswahlregel (2.15) nur für die harmonische Näherung. Durch mechanische und elektrische Anharmonizitäten kann es zu Mehrquantenübergängen kommen. Die Wahrscheinlichkeit von Mehrquantenübergängen ist jedoch in der Regel sehr viel geringer als die von Einquantenübergängen. Daher sind die von Einquantenübergängen verursachten Schwingungsbanden im Infrarot- und Ramanspektrum üblicherweise wesentlich intensiver als die von Mehrquantenübergängen verursachten.

Eine Ursache dafür, daß es dennoch durch Mehrquantenübergänge verursachte intensive Spektrallinien geben kann, ist eine Resonanz zwischen Molekülschwingungen. Da Resonanzen für die Schwingungsenergielaxation von großer Bedeutung sind, sollen sie hier kurz besprochen werden.

Besitzen zwei verschiedene³ Molekülschwingungen $|\psi_n^0\rangle = |v_1^n, v_2^n, \dots, v_{3N-6}^n\rangle$ und $|\psi_i^0\rangle = |v_1^i, v_2^i, \dots, v_{3N-6}^i\rangle$ gleiche oder nahezu gleiche Energieeigenwerte E_n und E_i , so spricht man von „zufälliger Entartung“. Diese kann aufgrund der anharmonischen Kopplung der beiden Molekülschwingungen zu einer Resonanz führen. Im folgenden werden mit $|\psi_n^0\rangle$ und $|\psi_i^0\rangle$ stets die Molekülschwingungen in „nullter Näherung“, d.h. ohne die anharmonische Kopplung, bezeichnet.

Da eine solche Resonanz erstmals von E. Fermi zwischen einer Fundamentalen und einem Oberton in CO_2 bemerkt wurde [Fermi, 1931], werden diese Resonanzen auch als „Fermiresonanzen“ bezeichnet⁴. Das durch die anharmonische Kopplung W_{anh} bedingte Übergangsmatrixelement zwischen $|\psi_i^0\rangle$ und $|\psi_n^0\rangle$ ist dann

$$W_{ni} = \langle \psi_n^0 | W_{\text{anh}} | \psi_i^0 \rangle \quad (2.16)$$

Die beiden Energieeigenfunktionen des ungekoppelten Systems $|\psi_n^0\rangle$ und $|\psi_i^0\rangle$ sind keine Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, der die anharmonische Kopplung W_{anh} enthält. Dessen Eigenfunktionen $|\psi_+\rangle$ und $|\psi_-\rangle$ können jedoch als Linearkombination von $|\psi_i^0\rangle$ und $|\psi_n^0\rangle$ geschrieben werden [Herzberg, 1945]:

$$|\psi_-\rangle = a|\psi_n^0\rangle - b|\psi_i^0\rangle \quad (2.17)$$

$$|\psi_+\rangle = b|\psi_n^0\rangle + a|\psi_i^0\rangle \quad \text{mit} \quad a^2 + b^2 = 1 \quad (2.18)$$

Unter Verwendung der Abkürzungen für den Mittelwert und den Abstand der Schwingungsenergie der ungekoppelten Schwingungen E_n und E_i

$$\bar{E}_{ni} := \frac{1}{2}(E_i + E_n) \quad \text{und} \quad \delta := E_n - E_i \quad (2.19)$$

³d.h. nicht gleiche und nicht entartete

⁴Manche Autoren bezeichnen ausschließlich Resonanzen zwischen einem Grund- und einem Oberton als „Fermiresonanz“. In dieser Arbeit wird jedoch dieser Begriff auch bei einer Beteiligung von Kombinationsstönen an der Resonanz verwendet.

2.3. Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülschwingungen

lassen sich die Energieeigenwerte der Eigenzustände $|\psi_+\rangle$ und $|\psi_-\rangle$ des anharmonisch gekoppelten Systems berechnen. Sie unterscheiden sich von den ursprünglichen Schwingungsenergien E_n und E_i . Es ergibt sich [Herzberg, 1945]:

$$E_{\pm} = \bar{E}_{ni} \pm \frac{1}{2} \sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2} \quad (2.20)$$

Mit (2.20) kann gezeigt werden, daß die Abweichung der Schwingungsenergie der gekoppelten Schwingungen von der der ungekoppelten für $\delta = 0$, d.h. für exakte Resonanz, maximal ist. Es kommt hier also zu einer Aufspaltung der ohne Kopplung entarteten Schwingungsbanden.

Eine wichtige Einschränkung für die Existenz von Resonanzen zwischen Molekülschwingungen kann aus Gleichung (2.16) abgeleitet werden: Die anharmonische Störung W_{anh} muß wie der Hamiltonoperator des Moleküls selbst die volle Molekülsymmetrie besitzen, er muß also bezüglich der Punktgruppe des Moleküls totalsymmetrisch sein [Herzberg, 1945]. Infolgedessen verschwindet das Matrixelement W_{ni} , falls $|\psi_n^0\rangle$ und $|\psi_i^0\rangle$ von unterschiedlichem Symmetrietyp sind. Es gilt daher folgende Regel:

Fermiresonanzen können nur zwischen Molekülschwingungen von gleichem Symmetrietyp auftreten.

Die Mischungsparameter a und b in (2.17) und (2.18) ergeben sich zu [Herzberg, 1945]:

$$a = \sqrt{\frac{\sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2} + \delta}{2\sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2}}} \quad b = \sqrt{\frac{\sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2} - \delta}{2\sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2}}} \quad (2.21)$$

Bei einer exakten Resonanz ($\delta = 0$) enthalten die gekoppelten Schwingungen $|\psi_+\rangle$ und $|\psi_-\rangle$ die ungekoppelten zu je 50%.

Die resonante Mischung von $|\psi_i^0\rangle$ und $|\psi_n^0\rangle$ führt dazu, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten von Infrarot- bzw. Ramanübergängen zu $|\psi_+\rangle$ und $|\psi_-\rangle$ mit Hilfe der Übergangswahrscheinlichkeiten zu $|\psi_i^0\rangle$ und $|\psi_n^0\rangle$ berechnet werden können. Ein sehr wichtiger und bei polyatomaren Molekülen auch häufiger Fall ist, daß ein Ober- bzw. Kombinationston $|\psi_i^0\rangle$ mit einer Fundamentalen $|\psi_n^0\rangle$ in Resonanz steht. Unter der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit eines Infrarot- bzw. Ramanüberganges vom Grundzustand zu $|\psi_i^0\rangle$ exakt gleich Null ist, können die Mischungsparameter a und b aus dem Verhältnis der Infrarot- bzw. Ramanintensitäten I^+ und I^- der Übergänge vom Grundzustand zu $|\psi_+\rangle$ und $|\psi_-\rangle$ berechnet werden [McKean, 1973]:

$$\frac{I^+}{I^-} = \frac{a^2}{b^2} \quad (2.22)$$

Für $\delta = 0$ sind also die Infrarot- bzw. Ramanübergänge zu $|\psi_+\rangle$ und zu $|\psi_-\rangle$ gleich intensiv, obwohl (oder besser: gerade weil) der Übergang zu $|\psi_i^0\rangle$ keine Intensität besitzt.

Bei der Berechnung der Mischungsparameter a und b mit Hilfe des Intensitätsvergleiches von Spektralbanden muß stets beachtet werden, daß (2.22) nur dann exakt gilt, wenn die Intensität des Ober- bzw. Kombinationstones im Schwingungsspektrum ohne Fermiresonanz verschwände. Schon bei einem Intensitätsverhältnis der ungekoppelten Banden von 1% weichen die tatsächlichen Werte von a und b erheblich von (2.22) ab [McKean, 1973]. Da Ober- und Kombinationstöne oft auch ohne Vorliegen einer Resonanz im Infrarotspektrum sichtbar sind, wird in [McKean, 1973] vorgeschlagen, zur Berechnung von a und b stets das Verhältnis der Ramanintensitäten zu verwenden.

2.3.3. Detektion der Schwingungsbesetzung durch Infrarot- und Ramanspektroskopie

Nachdem die Auswahlregeln der Infrarot- und Ramanspektroskopie bekannt sind, soll nun für beide Methoden die Abhängigkeit der detektierten Signale von der Schwingungsanregung untersucht werden. Es werden zur Vereinfachung nur die k -te Normalmode des Schwingungssystems und die resonanten elektrischen Felder in einer Polarisation berücksichtigt. Die Operatoren $Q_k E$ und $Q_k E^2$ des Hamiltonoperators (2.9) können mit Hilfe der folgenden Beziehungen [Yariv, 1988]

$$E \propto \sqrt{\omega} (b_\omega^\dagger - b_\omega) \quad \text{und} \quad Q_k \propto (a_k^\dagger + a_k) \quad (2.23)$$

in einer Basis aus Energieeigenfunktionen des harmonischen Oszillators dargestellt werden. Dabei ist ω die Frequenz des elektrischen Feldes, b_ω^\dagger und b_ω sind die Photonen-Erzeugungs- bzw. -Vernichtungsoperatoren. Berücksichtigt man nur die resonanten Terme⁵, so erhält man:

$$H_{IR} \propto a_k^\dagger b_{IR} + a_k b_{IR}^\dagger \quad (2.24)$$

$$H_{Raman,Stokes} \propto a_k^\dagger b_L b_S^\dagger + a_k b_L^\dagger b_S \quad (2.25)$$

$$H_{Raman,Anti-Stokes} \propto a_k^\dagger b_L^\dagger b_{AS} + a_k b_L b_{AS}^\dagger \quad (2.26)$$

Die Indizes IR , L , S und AS stehen hierbei für Infrarot-, Laser-, Stokes- und Anti-Stokes-Wellenlänge. Die Resonanzbedingung ist erfüllt, wenn $\omega_k = \omega_{IR} = \omega_L - \omega_S = \omega_{AS} - \omega_L$ gilt, wobei mit ω_k die Schwingungsfrequenz der betrachteten molekularen Normalschwingung bezeichnet wird. Es sollen nun die Übergangswahrscheinlichkeiten bei einer Besetzung der Schwingungsmode mit v_k^i Quanten vor dem Einsetzen der Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld berechnet werden. Die Besetzungszahlen der Moden des elektrischen Feldes werden mit n_{IR} , n_L , n_S und n_{AS} bezeichnet.

⁵Dies wird als „Drehwellennäherung“ oder „rotating wave approximation“ bezeichnet.

2.3. Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülschwingungen

i) Infrarotspektroskopie:

Die beiden von Null verschiedenen Matrixelemente, die zur Übergangswahrscheinlichkeit beitragen, beschreiben die Absorption und die induzierte Emission eines Photons:

$$W_{IR,Absorption} \propto \left| \left\langle v_k^i + 1, n_{IR} - 1 \left| a_k^\dagger b_{IR} \right| v_k^i, n_{IR} \right\rangle \right|^2 = (v_k^i + 1)n_{IR} \quad (2.27)$$

$$W_{IR,ind.Emission} \propto \left| \left\langle v_k^i - 1, n_{IR} + 1 \left| a_k b_{IR}^\dagger \right| v_k^i, n_{IR} \right\rangle \right|^2 = v_k^i(n_{IR} + 1) \quad (2.28)$$

Bei der Infrarotspektroskopie einer Schwingungsmode tragen beide Terme mit gleichem Gewicht, aber verschiedenem Vorzeichen zur Zahl der absorbierten Photonen bei. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Infrarotphotons ist also proportional zu $(n_{IR} - v_k^i)$. In der Absorptionsspektroskopie ist jedoch die mittlere Quantenzahl im elektrischen Feld sehr viel größer als die molekulare Schwingungsbesetzung: $\langle n_{IR} \rangle \gg v_k^i$. Es folgt mit der Näherung $(n_{IR} - v_k^i) \approx n_{IR}$:

Der Infrarot-Absorptionsquerschnitt eines Moleküls in harmonischer Näherung ist unabhängig von der Schwingungsbesetzung der resonanten Normalschwingung.

Verläßt man die harmonische Näherung, so gilt dies nicht mehr. Die Anharmonizität der Schwingungsmode führt zu einer Frequenzverschiebung der Absorption gegenüber der stimulierten Emission. Ist diese Frequenzverschiebung groß genug, um beide Effekte im Experiment spektral trennen zu können, so läßt sich die Schwingungsbesetzung dieser Mode messen.

ii) Anti-Stokes-Ramanstreuung:

Auch bei der Anti-Stokes-Ramanstreuung tragen zwei resonante Matrixelemente zum Signal bei: die Absorption und die Emission von Photonen der Frequenz ω_{AS} [Yariv, 1988].

$$W_{AS,Absorption} \propto \left| \left\langle v_k^i + 1, n_L + 1, n_{AS} - 1 \left| a_k^\dagger b_L^\dagger b_{AS} \right| v_k^i, n_L, n_{AS} \right\rangle \right|^2 = (v_k^i + 1)(n_L + 1)(n_{AS}) \quad (2.29)$$

$$W_{AS,Emission} \propto \left| \left\langle v_k^i - 1, n_L - 1, n_{AS} + 1 \left| a_k b_L b_{AS}^\dagger \right| v_k^i, n_L, n_{AS} \right\rangle \right|^2 = v_k^i n_L (n_{AS} + 1) \quad (2.30)$$

Wegen der extrem kleinen Raman-Streuquerschnitte ist der Mittelwert der Photonenzahl in der Mode ω_{AS} sehr klein: $\langle n_{AS} \rangle \ll 1$. Daher trägt nur $v_k^i n_L$ (vgl. 2.30) zum Signal am Detektor bei, und es gilt hier:

Die Zahl der detektierten Anti-Stokes-ramangestreuerten Photonen ist direkt proportional zur Schwingungsbesetzung der entsprechenden Mode.

2. Schwingungsbesetzungen und deren Detektion

Erfolgt die Messung an einem Ensemble von Molekülen, so erkennt man an (2.30), daß nur eine Aussage über die Summe der Quantenzahlen einer Schwingungsmode aller untersuchten Moleküle in der Probe getroffen werden kann. Das Anti-Stokes-Signal gibt also keinen Aufschluß über die Form der Verteilung der Besetzungsdichte, nur deren Mittelwert kann angegeben werden. Zwei Moleküle mit einfach besetzter Mode sind von zwei Molekülen, bei denen die untersuchte Schwingungsmode einmal doppelt und einmal nicht besetzt ist, nicht zu unterscheiden.

iii) Stokes-Ramanstreuung:

Bei der Berechnung der Matrixelemente der Stokes-Ramanstreuung gibt es ebenfalls zwei resonante Terme, die der Absorption bzw. Emission eines Stokes-Photons entsprechen:

$$W_{S,Absorption} \propto \left| \left\langle v_k^i - 1, n_L + 1, n_S - 1 \left| a_k b_L^\dagger b_S \right| v_k^i, n_L, n_{AS} \right\rangle \right|^2 = (v_k^i - 1)(n_L + 1)(n_S) \quad (2.31)$$

$$W_{S,Emission} \propto \left| \left\langle v_k^i + 1, n_L - 1, n_S + 1 \left| a_k^\dagger b_L b_{AS}^\dagger \right| v_k^i, n_L, n_{AS} \right\rangle \right|^2 = (v_k^i + 1)n_L(n_S + 1) \quad (2.32)$$

Aus denselben Gründen wie bei der Anti-Stokes-Ramanstreuung ist nur der Beitrag (2.32) relevant. Das Signal ist allerdings nicht wie bei der Anti-Stokes-Streuung proportional zu v_k^i sondern zu $(v_k^i + 1)$, d.h. es tragen auch Moleküle ohne Schwingungsbesetzung zum Signal bei. Insbesondere bei schwach besetzten molekularen Schwingungsbanden ist daher die Messung der Schwingungsbesetzung mittels Anti-Stokes-Ramanstreuung zu bevorzugen, da hier der große Anteil der Moleküle im Schwingungsgrundzustand kein Untergrundsignal verursacht.

2.4. Ramanstreuquerschnitt

Ausgehend von der Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Anti-Stokes-Photons (2.30) und der entsprechenden Beziehung für die Stokes-Ramanstreuung (2.32) kann der Ramanstreuquerschnitt eines einzelnen im Raum fixierten Moleküls berechnet werden [Placzek, 1934, Yariv, 1988, Long, 1977]. Die Stokes- bzw. Anti-Stokes-Streuintensität beträgt dann bei der Besetzung v_k^i der Mode Q_k mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_k = \frac{c \cdot \omega_k}{2\pi}$ [Long, 1977]:

$$I_{Stokes} = (v_k^i + 1) \cdot \frac{h (\tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_k)^4}{8 c \varepsilon_0^2 \tilde{\nu}_k} \cdot \left| \hat{e}_S \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \hat{e}_L \right|^2 \cdot I_L \quad (2.33)$$

$$I_{Anti-Stokes} = (v_k^i) \cdot \frac{h (\tilde{\nu}_L + \tilde{\nu}_k)^4}{8 c \varepsilon_0^2 \tilde{\nu}_k} \cdot \left| \hat{e}_{AS} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \hat{e}_L \right|^2 \cdot I_L \quad (2.34)$$

Hierbei bezeichnen der Index L die eingestrahle elektromagnetische Welle der Intensität $I_L = \frac{1}{2}cn_L\epsilon_0|E_L|^2$, c die Lichtgeschwindigkeit, h die Plancksche Konstante, n_L den Brechungsindex bei der Frequenz $\tilde{\nu}_L$, \hat{e} den Einheitsvektor in Richtung der Polarisation des einfallenden bzw. gestreuten elektrischen Feldes und α den molekularen Polarisierbarkeits-tensor.

Der Übergang von der in (2.33) und (2.34) angegebenen Streuintensität eines einzelnen Moleküls zu der eines Ensembles von Molekülen erfordert einerseits die Berücksichtigung der Besetzungsverteilung in den Normalmoden im Ensemble und andererseits die Mittelung über die molekulare Orientierung. Dadurch wird der erste bzw. der dritte Faktor auf der rechten Seite von (2.33) und (2.34) verändert.

Die Besetzung der Normalmoden kann thermisch oder – wie im hier vorgestellten Experiment – nichtthermisch mit Hilfe selektiver Infrarotanregung und durch nachfolgende Relaxationsschritte erfolgen.

Es soll nun kurz die Veränderung der beiden oben erwähnten Faktoren in (2.33) und (2.34) beim Übergang zum Ensemble diskutiert werden.

2.4.1. Thermische Besetzung einer Normalmode

Angenommen, die Besetzung der Schwingungsmoden in einem Ensemble mit der Teilchendichte n im thermischen Gleichgewicht entspreche einer Boltzmannverteilung. Dann ist der Anteil $f_{v_k^i}$ der Moleküle, die vor dem Streuprozess die Quantenzahl v_k^i in der k -ten Normalmode besitzen [Long, 1977]:

$$f_{v_k^i} = \frac{\exp\left\{-\left(v_k^i + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_k/(k_B T)\right\}}{\sum_{v_k=0}^{\infty} \exp\left\{-\left(v_k + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_k/(k_B T)\right\}} \quad (2.35)$$

Mit T ist hierbei die Temperatur, mit k_B die Boltzmannkonstante bezeichnet. Die Dichte $\rho_{v_k^i}$ der Moleküle mit der Besetzungszahl v_k^i entspricht also $n f_{v_k^i}$. Um die Ramanstreuquerschnitte zu berechnen, müssen nun die Faktoren v_k^i aus (2.34) und $v_k^i + 1$ aus (2.33) mit der Besetzungsdichte $\rho_{v_k^i}$ multipliziert und dann über alle möglichen Besetzungen der k -ten Mode aufsummiert werden. Man erhält

$$\text{im Anti-Stokes-Fall: } \sum_{v_k^i=0}^{\infty} (v_k^i) n f_{v_k^i} = \frac{n}{\exp\{hc\tilde{\nu}_k/(k_B T)\} - 1} \quad \text{und} \quad (2.36)$$

$$\text{im Stokes-Fall: } \sum_{v_k^i=0}^{\infty} (v_k^i + 1) n f_{v_k^i} = \frac{n}{1 - \exp\{-hc\tilde{\nu}_k/(k_B T)\}} \quad (2.37)$$

2.4.2. Nichtthermische Besetzung einer Normalmode

Wie in Abschnitt 2.3.3 ii) und iii) gezeigt wurde, unterscheidet die Ramanstreuung in harmonischer Näherung nicht zwischen einem in der k -ten Normalschwingung m -fach besetzten Molekül und m einfach besetzten Molekülen. Daher ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Annahme erlaubt, daß die gesamte nichtthermische Besetzungsdichte ρ_k^{nth} der k -ten Normalmode durch die Besetzung des Energieniveaus $v_k = 1$ erfolgt ist. Sollen nun für das Ensemble die analogen Faktoren zu v_k^i und $(v_k^i + 1)$ in (2.34) und (2.33) berechnet werden, so ist zu der Summe in (2.36) und (2.37) der Term $\rho_k^{nth} v_k^i$ bzw. $\rho_k^{nth} (v_k^i + 1)$ mit der Besetzung $(v_k^i = 1)$, also der Term ρ_k^{nth} bzw. $2\rho_k^{nth}$ zu addieren. Im Falle der Stokes-Ramanstreuung tragen auch Moleküle im Schwingungsgrundzustand zum Streusignal bei. Hier ist also noch zu berücksichtigen, daß die Moleküle, die sich durch nichtthermische Besetzung im ersten angeregten Schwingungszustand befinden, im Anteil des Streusignals, das durch Moleküle im Grundzustand verursacht ist, fehlen. Daher muß der Term $\rho_k^{nth} (v_k^i + 1)$ mit der Besetzung $(v_k^i = 0)$, also ρ_k^{nth} im Stokes-Fall von der Summe in (2.37) wieder subtrahiert werden. Es ergeben sich folgende Terme:

Anti-Stokes-Streuung:

$$\rho_k^{nth} + \sum_{v_k^i=0}^{\infty} (v_k^i) n f_{v_k^i} = \frac{n}{\exp\{hc\tilde{\nu}_k/(k_B T)\} - 1} + \rho_k^{nth} \quad (2.38)$$

Stokes-Streuung:

$$2\rho_k^{nth} - \rho_k^{nth} + \sum_{v_k^i=0}^{\infty} (v_k^i + 1) n f_{v_k^i} = \frac{n}{1 - \exp\{-hc\tilde{\nu}_k/(k_B T)\}} + \rho_k^{nth} \quad (2.39)$$

2.4.3. Orientierungsmittelung der Ramanstreuung

Das orientierungsgemittelte Raman-Streusignal ist von der Detektionsgeometrie abhängig. Diese muß daher zunächst durch die Richtung des elektrischen Feldvektors des einfallenden Laserlichtes \hat{e}_L und die Richtung, in der der Feldvektor \hat{e}_S des Streulichts detektiert wird, festgelegt werden. Danach wird die Projektion der Ableitung des Polarisierbarkeits-tensors α nach den Normalkoordinaten auf \hat{e}_L und \hat{e}_S über alle Orientierungen gemittelt. Ist die molekulare Schwingungsanregung gleichverteilt, wie das beispielsweise bei thermischer Anregung der Fall ist, so tragen alle molekularen Orientierungen in gleichem Maße zum Streusignal bei. Bei der resonanten Absorption eines infraroten Laserimpulses jedoch erfolgt die Schwingungsanregung abhängig von der Richtung des molekularen Dipolmoments zum einfallenden elektrischen Feld proportional zu $|\vec{\mu} \cdot \vec{E}|^2$. In diesem Fall muß bei der Mittelung jede molekulare Orientierung entsprechend der Wahrscheinlichkeit einer

Schwingungsbesetzung berücksichtigt werden. Dieser Fall ist in Anhang A beschrieben. Hier wird nur auf den einfacheren Fall der isotropen Schwingungsanregung eingegangen.

Zunächst sollen der „Ramantensor“ $\alpha'_{ij,k}$, der sich aus dem Polarisierbarkeitstensor bei einer Auslenkung in der Normalkoordinate Q_k ergibt, genauer untersucht werden.

$$\alpha'_{ij,k} := \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (2.40)$$

Er ist im Fall der nichtresonanten Ramanstreuung reell und symmetrisch [Long, 1977] und kann daher als Summe aus einem isotropen und einem anisotropen Tensor geschrieben werden. Dabei definiert man zwei Größen, die sich bei einer Koordinatentransformation nicht ändern: Die „mittlere Polarisierbarkeit“ $\bar{\alpha}'_k$ und die „Anisotropie“ γ_k :

$$\bar{\alpha}'_k := \frac{1}{3} (\alpha'_{11,k} + \alpha'_{22,k} + \alpha'_{33,k}) \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} \gamma_k^2 := & \frac{1}{2} \left[(\alpha'_{11,k} - \alpha'_{22,k})^2 + (\alpha'_{22,k} - \alpha'_{33,k})^2 + (\alpha'_{33,k} - \alpha'_{11,k})^2 \right. \\ & \left. + 6 (\alpha'^2_{12,k} + \alpha'^2_{13,k} + \alpha'^2_{31,k}) \right] \end{aligned} \quad (2.42)$$

Alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle besitzen eine mehrzählige Drehachse⁶. Legt man diese in die z-Achse, reduziert sich der Ramantensor nach einer Hauptachsentransformation auf die folgende Gestalt:

$$\alpha'_k = \begin{pmatrix} \bar{\alpha}'_k + \frac{1}{3}\gamma_k & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\alpha}'_k + \frac{1}{3}\gamma_k & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\alpha}'_k - \frac{2}{3}\gamma_k \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

Die Orientierungsmittelung erfolgt nun durch Drehen des Ramantensors und Mittelwertbildung:

$$\begin{aligned} \left\langle |\hat{e}_S \alpha'_k \hat{e}_L|^2 \right\rangle_{or} = \\ \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\hat{e}_S A^{-1}(\phi, \theta, \psi) \alpha'_k A(\phi, \theta, \psi) \hat{e}_L|^2 \sin(\theta) d\phi d\theta d\psi \end{aligned} \quad (2.44)$$

Hierbei ist $A(\phi, \theta, \psi)$ eine Drehmatrix, die durch die Eulerschen Winkel parametrisiert ist⁷ [Wilson et al., 1955, Goldstein, 1980]. Die Einheitsvektoren \hat{e}_L und \hat{e}_S stellen die Polarisationsrichtung von einfallendem Laserlicht und die Polarisationsrichtung, in der das Ramangestreute Licht detektiert wird, dar.

⁶Im Fall von Cyclopentan ist dies nur näherungsweise erfüllt (siehe Abschnitt 5.4.1).

⁷Hier wird die sogenannte y-Konvention gebraucht: Die erste Drehung erfolgt um die z-Achse um den Winkel $0 \leq \phi < 2\pi$, die zweite Drehung um die (neue!) y-Achse um den Winkel $0 \leq \theta < \pi$ und die dritte Drehung um die (wiederum neue) z-Achse um den Winkel $0 \leq \psi < 2\pi$. Die ersten beiden Drehungen legen somit die Richtung der molekularen z-Achse im Raum fest, die letzte Drehung erfolgt um diese Achse.

2. Schwingungsbesetzungen und deren Detektion

Im hier vorgestellten Experiment wurde eine 0° -Detektion verwendet⁸. Der Laserimpuls ist dabei linear polarisiert, die Detektion erfolgt unpolarisiert⁹. Die Orientierungsmittelung ergibt dann:

$$\left\langle \left| (1\ 1\ 0) \boldsymbol{\alpha}'_k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \right\rangle_{or} = \bar{\alpha}'_k{}^2 + \frac{7}{45} \gamma_k^2 \quad (2.45)$$

Erfolgt die Detektion polarisiert, kann der obige Wert in zwei Anteile zerlegt werden. Bei paralleler Polarisation von Laserimpuls und Detektion ergibt sich:

$$\left\langle \left| (0\ 1\ 0) \boldsymbol{\alpha}'_k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \right\rangle_{or} = \bar{\alpha}'_k{}^2 + \frac{4}{45} \gamma_k^2 \quad (2.46)$$

bei gekreuzter Polarisation:

$$\left\langle \left| (1\ 0\ 0) \boldsymbol{\alpha}'_k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \right\rangle_{or} = \frac{1}{15} \gamma_k^2 \quad (2.47)$$

In der Literatur (z.B. [Schrader, 1995]) wird häufig der „Depolarisationsgrad“ ρ einer Ramanlinie als

$$\rho := \frac{6 \gamma_k^2}{45 \bar{\alpha}'_k{}^2 + 7 \gamma_k^2} \quad (2.48)$$

definiert. Die Definition entspricht dem Verhältnis des Raman-Streulichtes bei paralleler und senkrechter Laserpolarisation sowie unpolarisierter Detektion in der weit verbreiteten 90° -Detektionsanordnung.

Es läßt sich zeigen [Schrader, 1995], daß $\bar{\alpha}'_k{}^2$ nur dann von Null verschiedene Werte annehmen kann, falls die k -te Normalschwingung „totalsymmetrisch“ ist, d.h. daß sie unter allen molekularen Symmetrieoperationen auf sich selbst abgebildet wird. Die Ramanlinien solcher Schwingungen werden als „polarisiert“ bezeichnet, falls zusätzlich $\gamma_k^2 = 0$ gilt, als „total polarisiert“. Alle anderen Ramanlinien sind „depolarisiert“.

⁸D.h. das einfallende Laserlicht breitet sich in z-Richtung aus, die Detektion erfolgt ebenfalls in z-Richtung.

⁹Diese Aussage gilt nur näherungsweise. Es wurden bei der Detektion des ramangestreuerten Lichts keine Polarisatoren eingesetzt. Da die Effizienz des Reflexionsgitters im Spektrometer jedoch geringfügig polarisationsabhängig ist, erfolgte die Detektion nicht vollständig polarisationsunabhängig. Um das zu erreichen, müßte ein Depolarisator zwischen Probe und Spektrometer eingesetzt werden. Dies bedeutete jedoch zusätzliche Reflexionsverluste.

2.4.4. Ramanstreuquerschnitt eines Ensembles von Molekülen

Faßt man die Ergebnisse aus den Abschnitten 2.4.1 und 2.4.3 zusammen, so erhält man aus dem Ramanstreuquerschnitt (2.33) und (2.34) für ein einzelnes im Raum fixiertes Molekül den differentiellen Wirkungsquerschnitt für ein Ensemble von Molekülen, wie er aus der Literatur bekannt ist [Long, 1977, Schrader, 1995]. Dort wird noch zusätzlich berücksichtigt, daß die abgestrahlte Ramanintensität von entarteten Normalschwingungen um den „Entartungsgrad“ g_k steigt. Ebenso enthält die Formel für den differentiellen Ramanstreuquerschnitt üblicherweise einen „internen Feldfaktor“ $L = (n_S/n_L)(n_S^2 + 2)^2(n_L^2 + 2)^2/3^4$, mit dem die Zunahme der elektrischen Feldstärke, die durch die Dielektrizität des Mediums verursacht ist, berücksichtigt wird. Er nimmt bei typischen Brechungsindizes von Flüssigkeiten einen Wert von etwa 3 bis 4 an.

Um in den Experimenten zu dieser Arbeit die nichtthermische Überschußbesetzung molekularer Schwingungsmoden zu messen, muß noch das Ergebnis aus Abschnitt 2.4.2 im Raman-Streuquerschnitt berücksichtigt werden. Dazu addiert man die nichtthermische Besetzungsdichte pro Molekül ρ_k^{nth}/n zur thermischen Besetzung und erhält für die im Experiment verwendete Streugeometrie:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,\theta=0}^{Stokes} = \frac{hLg_k}{8c\varepsilon_0^2\tilde{\nu}_k} \cdot (\tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_k)^4 \cdot \left[\frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-hc\tilde{\nu}_k}{k_B T}\right)} + \frac{\rho_k^{nth}}{n} \right] \cdot \left(\bar{\alpha}'_k{}^2 + \frac{7}{45} \gamma_k^2 \right) \quad (2.49)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,\theta=0}^{Anti-Stokes} = \frac{hLg_k}{8c\varepsilon_0^2\tilde{\nu}_k} \cdot (\tilde{\nu}_L + \tilde{\nu}_k)^4 \cdot \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{hc\tilde{\nu}_k}{k_B T}\right) - 1} + \frac{\rho_k^{nth}}{n} \right] \cdot \left(\bar{\alpha}'_k{}^2 + \frac{7}{45} \gamma_k^2 \right) \quad (2.50)$$

2.4.5. Abschätzung des Streusignals

Die nichtthermische Schwingungsbesetzung im Experiment wird durch Einstrahlen eines intensiven ultrakurzen Laserimpulses, der resonant zu einer molekularen Schwingungsmode abgestimmt ist, erreicht. Die semiklassische theoretische Beschreibung dieses Prozesses ist in [Laubereau und Kaiser, 1978] ausführlich behandelt und in Anhang A.1 kurz zusammengefaßt.

Der Zeitraum, in dem die Schwingungsanregung erfolgt, ist durch die Halbwertsbreite des infraroten Anregungsimpulses τ_{IR} festgelegt. Im folgenden wird das Ramanstreusignal während dieses Zeitraums nicht ausgewertet. Dies hat im wesentlichen zwei Gründe:

2. Schwingungsbesetzungen und deren Detektion

1. Durch die hohen Intensitäten des infraroten Anregungs- und des Abtastimpulses kommt es zu nichtlinearen Effekten höherer Ordnung im Probenvolumen (siehe 4.3). Diese Effekte verursachen Streulicht, das das Raman-Streusignal erheblich überlagert. Anhand des detektierten Signals ist während dieses Zeitraums daher nur eine sehr begrenzte Aussage über die Schwingungsbesetzung des Moleküls möglich.
2. Bei der Herleitung der Formeln (2.49) und (2.50) wurde angenommen, daß das Ramanstreulicht verschiedener Moleküle in keiner festen Phasenbeziehung zueinander steht, es daher also inkohärent addiert werden kann. Dies ist dadurch gerechtfertigt, daß die Phase des ramangestreuten Lichts eines Moleküls von der Phase der Normalschwingung in diesem Molekül abhängt [Long, 1977]. Sie ist bei thermischer Anregung statistisch über die Moleküle verteilt. Wird die Normalschwingung allerdings von einem Laserimpuls kohärent getrieben, so ist diese Annahme nicht mehr erfüllt.

Die nichtthermische Schwingungsbesetzung kann, wie schon in 2.3.3 erwähnt und auch aus (2.49) und (2.50) ersichtlich, prinzipiell sowohl durch Detektion der Stokes- als auch der Anti-Stokes-Ramanstreuung gemessen werden. Die relative thermische Besetzung der Schwingungsmoden ρ^{th}/n nimmt stark mit der Frequenz ab; sie beträgt weniger als ein Prozent bei 1000 cm^{-1} sowie $5 \cdot 10^{-7}$ bei 3000 cm^{-1} . Da die Grundzustandsbesetzung nicht zum Anti-Stokes-Signal beiträgt, kann im Vergleich zur Stokes-Streuung hier ein wesentlich größeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht werden. Daher erfolgt in dieser Arbeit die Messung der Schwingungsbesetzung ausschließlich mit Anti-Stokes-Detektion.

Bei gleichzeitiger Detektion von Anti-Stokes-Streuintensität nach infraroter Schwingungsanregung und der Stokes-Streuintensität eines nicht angeregten Probenvolumens, kann aus dem Verhältnis der beiden Intensitäten die absolute molekulare Anregungsdichte bestimmt werden¹⁰ [Graener und Zürl, 1997, Zürl, 1998]. Diese Methode war bei den hier vorgestellten Experimenten bei einer Abtastwellenlänge von 815nm leider nicht durchführbar, da das Stokes-gestreuete Licht der untersuchten C-H-Streckschwingungen in einem Wellenlängenbereich auftritt, der von dem verwendeten Detektor nicht abgedeckt wird.

Mit (2.50) ist eine erste Abschätzung der zu erwartenden Signale im Experiment möglich. Die detektierte Anti-Stokes-Leistung beträgt bei einer thermisch nicht besetzten Normalmode:

$$P_{AS} = \rho^{nth} V I_L \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{AS} \Delta \Omega \quad (2.51)$$

Hierbei bezeichnet V das Probenvolumen, $\Delta\Omega$ den beobachteten Raumwinkel und I_L die Laserintensität. Die Zahl der Anti-Stokes-Photonen, die durch einen kurzen Abtastimpuls

¹⁰Es muß dabei nur die Probentemperatur, die Wellenlänge von Laser und Normalschwingung und der Entartungsgrad der Normalschwingung bekannt sein. Weitere Parameter gehen nicht ein, falls der Abtastimpuls in beiden Fällen gleiche Energie und gleichen Bündelquerschnitt am Probenort aufweist.

mit Energie E_L und Bündelquerschnitt A unter dem Raumwinkel $\Delta\Omega$ detektiert werden können, beträgt demnach:

$$N_{AS} = \frac{1}{h\nu_{AS}} \rho^{nth} V \frac{E_L}{A} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{AS} \Delta\Omega \quad (2.52)$$

Aus der Literatur [Görner et al., 1974, Schrötter und Glöckner, 1979] ist für intensive Ramanbanden ein typischer differentieller Streuquerschnitt von $10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ bei einer Laserwellenlänge im sichtbaren Spektralbereich bekannt. Im Experiment wurden Abtastlaserimpulse im nahen infraroten Spektralbereich verwendet, wodurch der Streuquerschnitt auf $10^{-31} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ sank. Wird vom infraroten Anregungsimpuls eine Energie von $1 \mu\text{J}$ mit einem typischen Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{IR} = 10^{-19} \text{ cm}^2$ [Laubereau und Kaiser, 1978] in der Probe absorbiert, kann die mittlere relative Anregungsdichte ρ^{nth}/n grob abgeschätzt werden¹¹. Es ergibt sich bei einem Fokaldurchmesser von $100 \mu\text{m}$ eine relative Anregungsdichte von 1.5%. Bei einer Küvettenlänge von 1 mm, einer Teilchendichte von $5 \cdot 10^{21}$ Molekülen/ cm^3 und einer Energie des Abtastlaserimpulses von $5 \mu\text{J}$ schätzt man dann mit (2.52) ab, daß pro Abtastlaserimpuls etwa 3 Photonen unter dem Raumwinkel von 0.7 sr detektiert werden können.

Die obige optimistische Abschätzung, in der experimentell realisierbare Daten verwendet wurden, berücksichtigt jedoch noch keine Reflexionsverluste an optischen Komponenten und auch nicht die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors. Ebenso führt die stark idealisierte Annahme einer konstanten Besetzung der Schwingungsmode über die gesamte Küvettenlänge von 1 mm und die Annahme eines perfekten Überlapps von Abtastimpuls und angeregtem Probenvolumen zu einer systematischen Überschätzung des Ergebnisses. Auch die bei der Infrarotanregung erreichbare Besetzungsdichte wurde überschätzt. Die molekularen Schwingungsmoden sind in der Regel schmalbandiger als der hier eingesetzte ultrakurze infrarote Laserimpuls. Daher wird die Energie des Laserimpulses nur zum Teil vom Molekül absorbiert.

Somit ergibt sich die Forderung nach einer höchstempfindlichen Detektion und einer Optik mit großer Apertur. Unter den realistischen Bedingungen im Experiment war die Zahl der tatsächlich detektierten Photonen etwa um einen Faktor 50 niedriger als oben abgeschätzt. Dieser Wert ist jedoch angesichts der groben Annahmen bei der Abschätzung durchaus noch sehr gut.

Wie in Abschnitt 4.3 noch gezeigt wird, kann die Zahl der gestreuten Photonen experimentell nicht durch Erhöhung der Intensität des Anregungs- oder Abtastlaserimpulses gesteigert werden. Schon die hier verwendeten Intensitäten führen zu vielfältigen nichtlinearen Effekten, die Untergrundsignale verursachen. Da diese Effekte mit höheren Potenzen der

¹¹Für kleine Anregungsdichten ohne Relaxation gilt: $\rho^{nth}/n = (\sigma_{IR} I t) / (h\nu_k)$. Die Intensität I_p des Laserimpulses der Energie E_p , der zeitlichen Halbwertsbreite t_p und des Bündelquerschnitts A_p wird mit $I_p = \frac{E_p}{A_p t_p}$ abgeschätzt.

2. *Schwingungsbesetzungen und deren Detektion*

Laserintensität skalieren als das Anti-Stokes-Ramansignal, würde das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei einer Steigerung der Laserintensität geringer werden.

*„I'm fixing a hole where the rain gets in
and stops my mind from wondering.“*

Paul McCartney

3. Experimenteller Aufbau

Mit der Abschätzung des erwarteten Signals am Ende des vorhergehenden Kapitels wurden bereits einige Voraussetzungen deutlich, die bei der Konzeption des experimentellen Systems zu beachten sind. Hier sollen nochmals die für die Realisierung des Experiments entscheidenden Randbedingungen zusammengefaßt werden:

- Die Besetzungsrelaxation kleiner, polyatomarer Moleküle in flüssiger Phase kann auf der Sub-Pikosekunden-Zeitskala erfolgen [Laubereau et al., 1978]. Da die schnellsten Relaxationsprozesse untersucht werden sollen, ist eine Zeitauflösung des Systems – gegeben durch die Kreuzkorrelationsfunktion zwischen Anregungs- und Abtastimpuls – unter einer Pikosekunde erforderlich.
- Die spektrale Auflösung des Systems muß ausreichend groß sein, um benachbarte Schwingungsbanden sowohl in der Schwingungsanregung als auch bei der Ramanabtastung trennen zu können. Da jedoch spektrale und zeitliche Auflösung über die Fouriertransformation verknüpft sind, muß stets ein Kompromiß zwischen den Forderungen nach hoher spektraler und hoher Zeitauflösung gefunden werden. Die Zeit- und Frequenzauflösung des Systems sollte daher variabel und individuell auf das untersuchte Molekül anzupassen sein.
- Der spektrale Abstimmbereich des Anregungsimpulses muß einen möglichst großen Bereich der molekularen Fundamentalschwingungen – das entspricht dem Energiebereich von etwa 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} – überdecken. Aus experimentellen Gründen erfolgte eine Beschränkung auf den Bereich der C-H-, C-D-, N-H-, S-H- und O-H- Streckschwingungen, die eine Schwingungsenergie zwischen 2500 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} aufweisen.
- Im Falle kleiner Besetzungen und kurzer Impulsdauern hängt das spontane Anti-Stokes-Ramanstreusignal vom Produkt aus den Energiedichten von Anregungs- und Abtastimpuls ab (vgl. Abschnitt 2.4.5). Daher ist für beide Lichtimpulse eine hohe Energiedichte erforderlich. Allerdings ist die maximale Intensität der beiden Lichtimpulse begrenzt, da bei hohen Intensitäten nichtlineare Prozesse in der Probe zu störenden Hintergrundsignalen führen.

3. Experimenteller Aufbau

- Die kleinen Ramanstreuquerschnitte erfordern eine Detektion mit höchster Quantenausbeute und unter größtmöglichem Raumwinkel. Durch Vielkanaldetektion läßt sich die Meßzeit erheblich verkürzen, wenn dadurch ein möglichst großer Frequenzbereich des Ramanstreusignals simultan erfaßt wird.
- Wegen der zu erwartenden kleinen Signale muß über viele Einzelerperimente gemittelt werden. Daher darf zum einen das System keine Drifts im Dauerbetrieb aufweisen. Zum anderen sollte seine Repetitionsrate möglichst hoch sein, um die Meßzeiten im vertretbaren Rahmen zu halten.

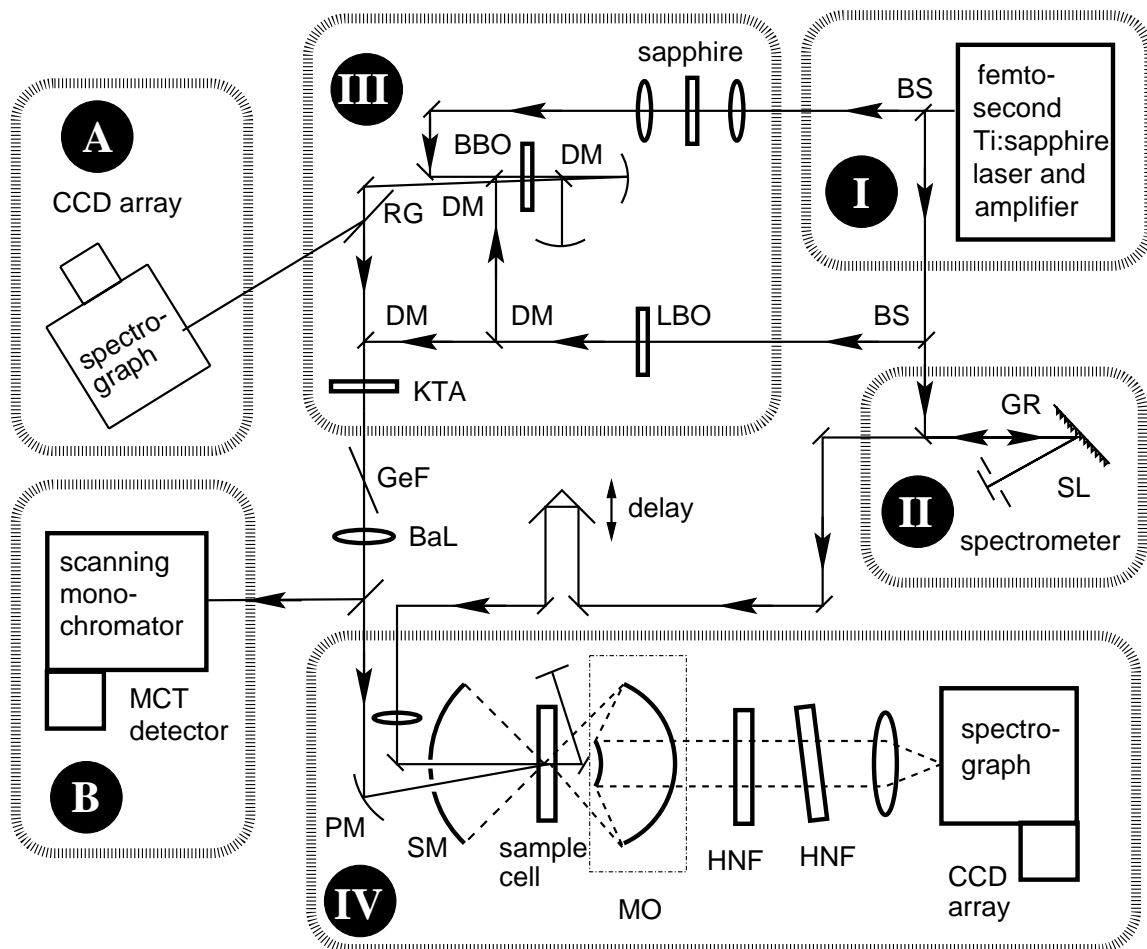


Abbildung 3.1.: Der experimentelle Aufbau im Überblick. I: Femtosekundenlasersystem, II: Spektraler Filter, III: Frequenzkonversion, IV: Ramanspektrometer, A, B: Diagnosesysteme. BS: Strahlteiler, DM: Dichroischer Spiegel, GR: Gitter, SL: Spalt, RG: RG850 Farbglasfilter, GeF: Germaniumfilter, BaL: Bariumfluoridlinse, PM: Off-Axis Paraboloid-Spiegel, MO: Mikroskop-Objektiv, HNF: Holographisches Notch-Filter, delay: Verzögerungsstrecke, BBO Barium-*beta*-Borat, KTA Kalium-Titanyl-Arsenat, LBO Lithium-Triborat

Diese konzeptionellen Überlegungen führten zum Aufbau des experimentellen Systems, das in Abb. 3.1 schematisch dargestellt ist. Es besteht aus vier wesentlichen Einheiten, die im folgenden näher besprochen werden: Ein Femtosekundenlasersystem (I) erzeugt ultrakurze Lichtimpulse fester Frequenz. Aus ihnen wird sowohl der infrarote Anregungsimpuls als auch der Raman-Abtastimpuls generiert. Die Lichtimpulse für die Raman-Abtastung können im Spektralen Filter (II) in der Bandbreite begrenzt werden, um die spektrale Auflösung an das Molekül anzupassen. Die Anregungsimpulse im mittleren infraroten Spektralbereich werden in einer mehrstufigen Frequenzkonversionseinheit aus optisch parametrischen Verstärkern (III) erzeugt. Im Ramanspektrometer (IV) werden schließlich Anregungs- und Abtastlaserimpuls auf die Probenküvette fokussiert und das ramangestreuete Licht wird detektiert. Mehrere Diagnoseeinrichtungen (A, B) überwachen das Lasersystem.

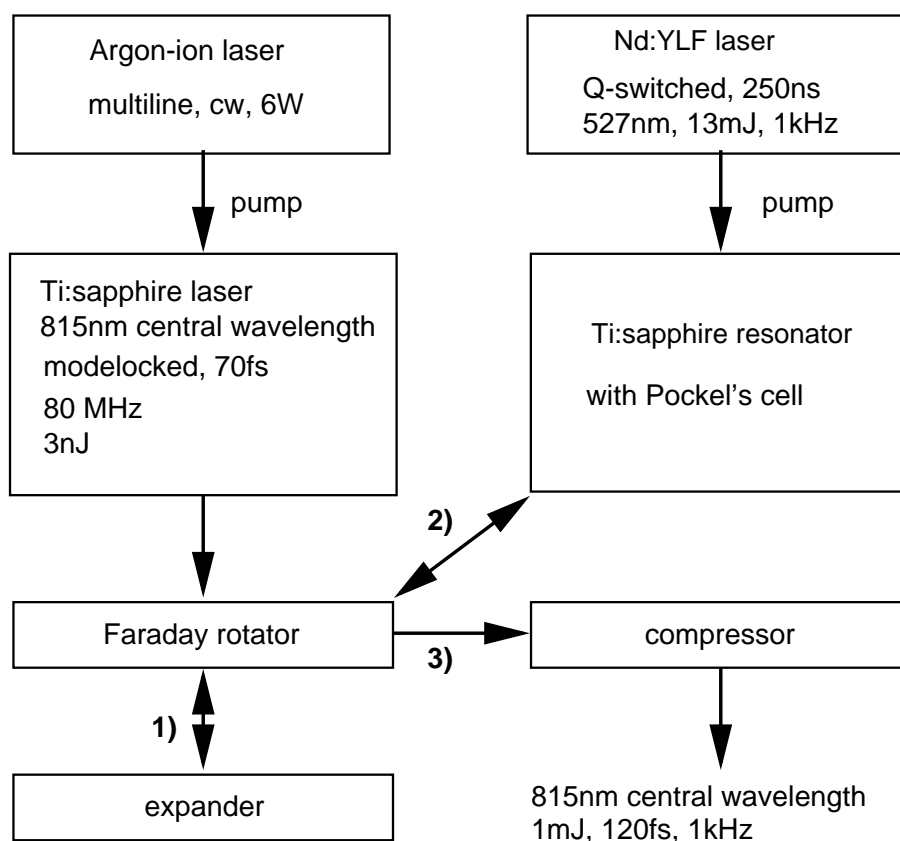


Abbildung 3.2.: Das Femtosekunden-Lasersystem im Überblick mit technischen Daten. Die aufeinanderfolgenden Wege des Laserimpulses sind mit 1),2),3) markiert.

3.1. Femtosekundenlasersystem

Das Femtosekundenlasersystem besteht aus einem Titan:Saphir-Laseroszillator und einem nachfolgenden regenerativen Titan:Saphir-Verstärker. Es war zu Beginn dieser Arbeit schon vorhanden und ist – bis auf geringfügige nachträglich erfolgte Modifikationen – ausführlich in [Hamm, 1994] beschrieben. Da solche Lasersysteme mittlerweile weit verbreitet und kommerziell erhältlich sind, soll hier nur kurz auf die technischen Details eingegangen werden. In Abb. 3.2 ist das Lasersystem schematisch dargestellt.

3.1.1. Laseroszillator

Die Entwicklung des Selbst-Modengekoppelten Titan:Saphir-Lasers [Spence et al., 1991] veränderte die Möglichkeiten der Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse erheblich. Den Anstoß dazu gab die Entwicklung des Titan:Saphir-Kristalles, dessen physikalische Eigenschaften ihn zum idealen Lasermedium für Ultrakurzpuls laser machen. Seine Verstärkungsbandbreite überspannt den gesamten Bereich zwischen 700 nm und 1100 nm, er ist sehr gut wärmeleitend und kann bei einer Fluoreszenzlebensdauer von ca. 3 μ s Energie bis zu einer Dichte von ca. 1 J/cm² speichern. Eine schematische Zeichnung des hier eingesetzten Laseroszillators in typischer Z-Faltung ist in Abb. 3.3 zu sehen.

Bei den früher entwickelten modengekoppelten Farbstofflasern entstehen kurze Lichtimpulse durch passive Modenkopplung. Die Modenkopplung erfolgt durch einen langsamen sättigbaren Absorber und gleichzeitige Verstärkungssättigung. Dieser Mechanismus kann beim Titan:Saphir-Laser nicht verwendet werden, da sein Emissionsquerschnitt zu klein für eine Verstärkungssättigung ist. Es mußte daher ein neuartiger Mechanismus zur Moden-

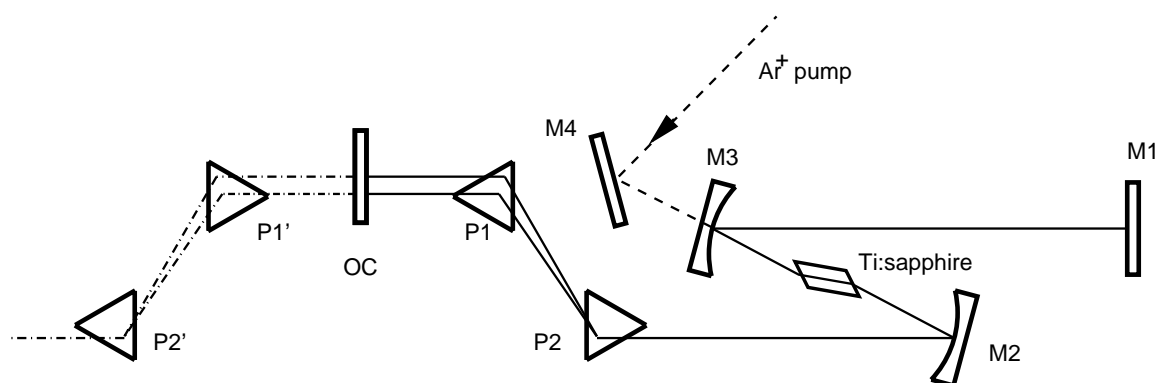


Abbildung 3.3.: Schematische Zeichnung des Titan:Saphir-Laseroszillators. M1,M2,M3,M4: Spiegel; P1,P2,P1',P2': SF10-Prismen; OC: Auskoppelspiegel. Da der Laserimpuls am Auskoppelspiegel spektral zerlegt ist, sind die Prismen P1' und P2' außerhalb des Laserresonators notwendig.

kopplung, die sogenannte „Kerr-Linsen-Modenkopplung“, entwickelt werden. Sie beruht auf dem optischen Kerr-Effekt im Lasermaterial, kann als „künstlicher schneller sättigbarer Absorber“ bezeichnet werden und funktioniert folgendermaßen: Der Brechungsindex des Lasermaterials ist intensitätsabhängig. Bei hohen Lichtintensitäten (ca. 10^{11} W/cm²) führt dies zur Ausbildung einer Linse im Titan:Saphir-Kristall. Der Laseroszillator ist nun mit Hilfe einer Apertur¹ so justiert, daß mit der zusätzlichen Linse die Resonatorgüte steigt. Dies führt zur Modenkopplung, die allerdings nicht spontan einsetzt, sondern einen zusätzlichen Startmechanismus benötigt. In [Hamm, 1994] wurde dazu ein langsamer sättigbarer Absorber (Farbstoffjet) verwendet. Da der Laserfarbstoff jedoch schnell altert und der Farbstoffjet zu Intensitätsfluktuationen führt, wird hier der Endspiegel M1 des Laseroszillators mittels eines Piezoaktors in Vibrationen versetzt, bis die Modenkopplung einsetzt.

Ein zweiter nichtlinearer Effekt, die Selbstphasenmodulation, führt zur spektralen Verbreiterung des Lichtimpulses und damit zur Impulsverkürzung. Der nichtlineare Brechungsindex des Titan:Saphir-Kristalls verursacht eine Phasenverschiebung, die proportional zur Intensität des Lichtimpulses ist². Dadurch werden an der Impulsflanke steigender Intensität (Impulsfront) neue rotverschobene Frequenzen erzeugt, an der Impulsflanke fallender Intensität (Impulsende) neue blauverschobene. Um den Lichtimpuls zu verkürzen, ist nun noch eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) im Laserresonator erforderlich, die dazu führt, daß die roten Frequenzanteile des Lichtimpulses verzögert, die blauen beschleunigt werden. Zu dieser Dispersionskorrektur wird ein Prismenkompressor aus zwei Prismen P1 und P2 (Material: SF10) eingesetzt.

Typischerweise stehen am Ausgang des Laseroszillators Lichtimpulse mit einer Halbwertsbreite von 70 fs, einer Repetitionsrate von 80 MHz, einer Wellenlänge von 815 nm und einer Energie von etwa 3 nJ zur Verfügung.

3.1.2. Regenerativer Verstärker

Die Energie der Laserimpulse ist für die hier vorgestellten Experimente zu gering. Es werden daher einzelne Laserimpulse selektiert und um mehr als 5 Größenordnungen auf 1 mJ verstärkt. Da die Repetitionsrate der verstärkten Laserimpulse bei 1 kHz um ca. 5 Größenordnungen geringer ist als die des Laseroszillators, steigt dabei die mittlere Leistung kaum an. Die Idee dabei ist es, Laserimpulse zu verstärken und gleichzeitig zu hohe Intensitäten zu vermeiden. Dies wird dadurch erreicht, daß der Laserimpuls vor dem Verstärkungsprozeß im „Expander“ „verlängert“ wird. Er durchläuft optische Komponenten mit positiver Dispersion zweiter Ordnung (GVD), wodurch die einzelnen spektralen Komponenten ge-

¹Im hier verwendeten Resonator wirkt die begrenzte räumliche Ausdehnung des Pumplaserlichtes im Kristall als Apertur.

²Bei einer Propagation des Lichtimpulses über eine Strecke L beträgt die Phasenänderung $\phi(t) = -\frac{2\pi}{\lambda}L(n_0 + n_2I(t))$. Der nichtlineare Brechungsindex n_2 ist für Titan:Saphir (wie für fast alle Medien) negativ.

geneinander verzögert werden („Chirp“). Der Laserimpuls wird dann in einen Laserresonator eingekoppelt, der einen Titan:Saphir-Kristall als verstärkendes Medium enthält. Durch die zeitliche Verbreiterung des Laserimpulses auf eine Halbwertsbreite von >100 ps, d.h. um ca. 3 Größenordnungen, bleibt seine Intensität während des gesamten Verstärkungsprozesses unter der Zerstörschwelle der optischen Komponenten. Nach der Verstärkung wird die spektrale Verzögerung durch eine dispersive Einheit mit negativer GVD (Kompressor) wieder exakt rückgängig gemacht – der Impuls wird komprimiert [Treacy, 1969] [Martinez et al., 1984]. Die Dispersion im Kompressor muß dabei den gleichen Betrag, aber das entgegengesetzte Vorzeichen zur Summe aus Dispersion im Expander und Verstärkerresonator aufweisen. Um die ursprüngliche Impulsdauer wieder zu erreichen, müssen auch höhere Ordnungen in der Dispersion möglichst gut kompensiert werden³.

Das hier verwendete Verstärkersystem ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Die sukzessive Einkoppelung des Laserimpulses in Expander, Verstärker und Kompressor erfolgt durch einen Faradayrotator. Dieser wirkt zusammen mit zwei Polarisatoren als „Weiche“, die den Laserimpuls abhängig von Polarisation und Laufrichtung in die einzelnen funktionalen Komponenten leitet. Expander und Kompressor sind komplementär aufgebaut. Im Expander wird die positive GVD durch eine Gitter-Linsen-Anordnung eingestellt. Die Linse in der Anordnung führt dazu, daß der effektive Gitterabstand negativ und somit die GVD positiv ist. Über eine Polarisator-Pockelszellen-Anordnung wird jede Millisekunde ein einzelner Impuls des aus dem Expander kommenden Impulszuges selektiert und in den Verstärkerresonator eingekoppelt. Unmittelbar vor der Einkopplung pumpt ein frequenzverdoppelter Nd:YLF-Laser den Titan:Saphir-Kristall des Verstärkers. Nach etwa 20 Umläufen wird der verstärkte Lichtimpuls wieder aus- und in den Kompressor eingekoppelt. Der Kompressor enthält ein Paar identischer Gitter in einer Anordnung, die zu einer negativen GVD führt. Die Feinjstuge der GVD ist durch Verändern des Gitterabstandes möglich.

Die Energie der Pumpimpulse wurde von den in [Hamm, 1994] verwendeten 8 mJ auf ca. 13 mJ gesteigert. Dadurch konnte auch die Impulsenergie am Ausgang des Kompressors auf 1 mJ bei ansonsten gleichbleibenden technischen Daten (Halbwertsbreite: 120 fs, Puls-wiederholfrequenz: 1 kHz, Zentralwellenlänge: 815 nm) erhöht werden.

3.2. Spektrales Filter für den Raman-Abtastimpuls

Ein Teil des Laserimpulses aus dem Verstärker wird als Raman-Abtastimpuls verwendet. Bevor er auf die Probe trifft, durchläuft er ein spektrales Filter, mit dem sich seine Bandbreite begrenzen läßt. Dieses dient zugleich zur Einstellung der spektralen Auflösung der Anti-Stokes-Ramanmessungen, da sie im wesentlichen von der Bandbreite der Abtastim-

³Bei Systemen mit sehr kurzer Impulsdauer erfolgt die Dispersionskorrektur bis zur 4. Ordnung. Dazu werden Anordnungen aus Materialien mit unterschiedlicher Dispersionen kombiniert [Backus et al., 1995].

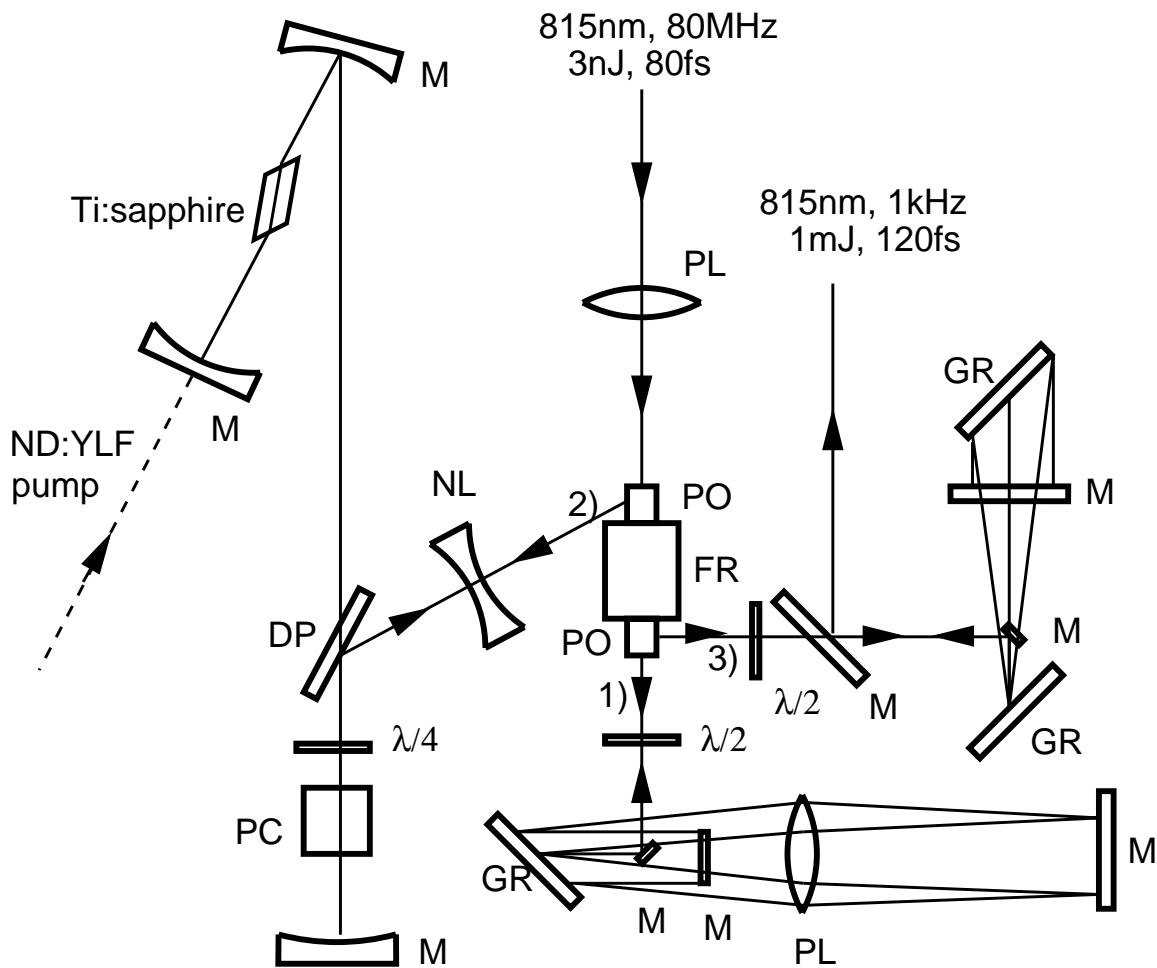


Abbildung 3.4.: Schematische Zeichnung des Verstärkers mit Expander und Kompressor. M: Spiegel; PO: Polarisator; DP: Dünnschichtpolarisator; PC: Pockelszelle; FR: Faraday-Rotator; PL: positive Linse; NL: negative Linse; GR: Gitter; $\lambda/4$, $\lambda/2$: Verzögerungsplatten. Die aufeinanderfolgenden Wege des Laserimpulses sind mit 1),2),3) markiert.

pulse bestimmt ist – die Auflösung des Spektrometers ist in der Regel vernachlässigbar (vgl. Abschnitt 3.4.2 und Gleichung 3.15).

Die spektrale Breite der Laserimpulse am Eingang des Filters beträgt etwa 240 cm^{-1} (16 nm bei 815 nm Zentralwellenlänge). Wegen der Beziehung $\nu_{\text{Anti-Stokes}} = \nu_{\text{Molekül}} + \nu_{\text{Laser}}$ kann die Bandbreite $\Delta\nu_{\text{Anti-Stokes}}$ der Anti-Stokes-Ramanbande einer Molekülschwingung der Frequenz $\nu_{\text{Molekül}}$ die Bandbreite der Abtastimpulse $\Delta\nu_{\text{Laser}}$ nicht unterschreiten. Die spektrale Auflösung des Experiments kann daher nur durch Einschränken der spektralen Breite des Abtastimpulses erhöht werden. Erfolgt dies nicht, so ist z.B. die Beobachtung der Schwingungsenergieumverteilung zwischen den beiden C-H-Streckschwingungsbanden von 1,1,1-Trichlorethan, die einen spektralen Abstand von 60 cm^{-1}

3. Experimenteller Aufbau

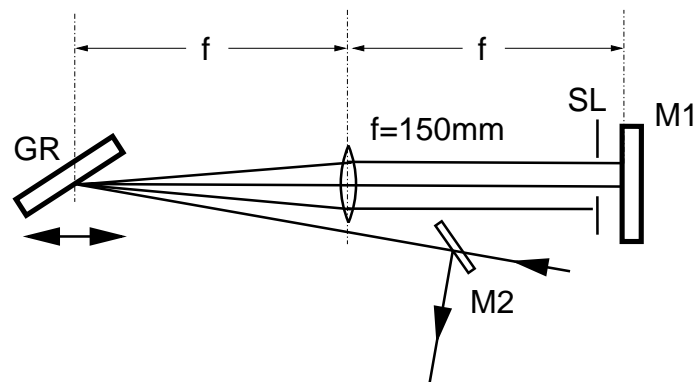


Abbildung 3.5.: Das spektrale Filter. GR: holographisches Gitter (1800 Linien/mm), M1,M2: Spiegel, SL: einstellbarer Spalt. Nur der auslaufende Laserimpuls trifft auf den Spiegel M2.

haben, nicht möglich. Mit dem spektralen Filter erreicht man in diesem Beispiel durch Reduktion der Bandbreite des Abtastimpulses auf 4 nm, das entspricht hier 60 cm^{-1} , daß beide Schwingungsbanden getrennt werden können. Da Bandbreite und zeitliche Halbwertsbreite des Impulses durch die Beziehung $\delta\nu \cdot \delta\tau = 0.44$ (für gaußförmige Laserimpulse) verknüpft sind, wird der Laserimpuls bei spektraler Einschränkung jedoch zeitlich länger. Es muß daher je nach Aufgabenstellung ein Optimum aus zeitlicher und spektraler Auflösung gewählt werden.

Der Aufbau des spektralen Filters ist in Abb. 3.5 dargestellt. Der Laserimpuls trifft nahezu im Littrow-Winkel auf ein Gitter (1800 Linien/mm). Die verschiedenen spektralen Komponenten werden durch eine Linse ($f=150 \text{ mm}$) auf einen Spiegel im Abstand $2f$ abgebildet. Unmittelbar vor dem Spiegel kann das Spektrum durch einen Spalt eingeschränkt werden⁴. Der Laserimpuls wird auf das Gitter zurückreflektiert. Dabei wird ein kleiner vertikaler Versatz eingestellt, so daß der auslaufende Impuls vom einlaufenden über einen Spiegel getrennt werden kann. Die vorgestellte $2f$ -Anordnung besitzt keine Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Die Justage des Abstands zwischen Gitter und Linse ist allerdings sehr kritisch und muß daher vor jedem Experiment kontrolliert werden⁵. Ist der Abstand zwischen Linse und Gitter ungleich f , so erhält der Impuls durch das spektrale Filter neben einem Chirp auch räumlich über seine Querschnittsfläche verteilt verschiedene spektrale Anteile (räumlicher Chirp).

⁴Die spektrale Einschränkung durch den Spalt erfolgt in der Fourierebene. Das hat zur Folge, daß die Form des Spaltes sich über die Fouriertransformation auf die zeitliche Form des Laserimpulses auswirkt. Für einen rechteckigen Spalt erhält man so nach dem spektralen Filter einen $\sin^2(x)/x^2$ -förmigen Laserimpuls. Diese Impulsform besitzt zwar Nebenmaxima, die sich jedoch wegen der geringen Energie in den Nebenmaxima nicht negativ auf die Messungen auswirken.

⁵Dazu wird die Impulsdauer kontrolliert. Unter der Voraussetzung, daß der Laserimpuls vor dem spektralen Filter keinen Chirp aufweist, ist die Justage dann korrekt, wenn die Impulsdauer nach dem spektralen Filter minimal ist.

3.3. Erzeugung von Lichtimpulsen im mittleren infraroten Spektralbereich

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, liegen die molekularen Schwingungsfrequenzen, die mit einem kurzen Laserimpuls resonant angeregt werden sollen, im infraroten Spektralbereich. Daher ist es für den Anregungsvorgang notwendig, den in Laser und Verstärker generierten ultrakurzen Laserimpuls der Zentralwellenlänge 815 nm in den infraroten Spektralbereich zu konvertieren. Die Frequenzkonversion erfolgt mittels optisch parametrischer Verstärkung. Mit den im Experiment verwendeten Kristallen kann die Wellenlänge des infraroten Laserimpulses zwischen 2.5 μm und 4 μm , das entspricht 4000 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} , eingestellt werden. Damit lassen sich C-H-, C-D-, N-H- und O-H-Streckschwingungen anregen. Es wird zunächst die Theorie optisch parametrischer Prozesse skizziert, dann werden die experimentellen Details vorgestellt. Für eine ausführliche theoretische Abhandlung der optisch parametrischen Verstärkung sei auf die Literatur verwiesen [Zernike und Midwinter, 1973, Shen, 1984, Yariv, 1988, Boyd, 1992].

3.3.1. Theorie optisch parametrischer Prozesse

Durchläuft ein kurzer Lichtimpuls ein Medium, so hängt die induzierte Polarisation \vec{P} wegen der hohen Lichtintensitäten nicht mehr linear vom elektrischen Feld \vec{E} ab, wie das bei kleinen Intensitäten der Fall ist. Die induzierte Polarisation kann nach Potenzen des elektrischen Feldes entwickelt werden, wobei die Terme höherer Ordnung mit zunehmender Feldstärke zur Polarisation beitragen:

$$P_i = \underbrace{\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j}_{P_i^{(1)}} + \underbrace{\sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k}_{P_i^{(2)}} + \underbrace{\sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l}_{P_i^{(3)}} + \dots \quad (3.1)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{P_i^{\text{NL}}}$

Die Indizes in (3.1) laufen jeweils über die drei Raumrichtungen. $\chi^{(1)}$ ist hierbei die bekannte lineare Suszeptibilität, $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ sind die nichtlinearen optischen Suszeptibilitäten zweiter und dritter Ordnung. Die Suszeptibilitäten sind in der Regel von der Frequenz der beteiligten elektrischen Felder abhängig. Für isotrope Medien ist $\chi^{(1)}$ ein Skalar, $\chi^{(3)}$ besitzt nur 21 nichtverschwindende Elemente, die vier verschiedene Werte annehmen können und von denen wiederum nur drei unabhängig sind. Für alle Medien mit Inversionssymmetrie, d.h. insbesondere alle isotropen Medien und auch viele Kristalle, gilt aus Symmetriegründen $\chi^{(2)} = 0$.

Die verschiedenen Ordnungen der nichtlinearen optischen Polarisation \vec{P}^{NL} haben unterschiedliche physikalische Prozesse zur Folge. So ist z.B. Frequenzverdopplung und optisch

3. Experimenteller Aufbau

parametrische Verstärkung eine Folge der nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung $\vec{P}^{(2)}$, während die nichtlineare Polarisation dritter Ordnung $\vec{P}^{(3)}$ für Frequenzverdreifung, Selbstphasenmodulation, optischen Kerr-Effekt, Zwei-Photonen-Absorption und stimulierte Ramanstreuung verantwortlich ist. Die spontane Ramanstreuung nach resonanter Infrarotanregung ist in diesem Bild eine Folge von $\vec{P}^{(5)}$.

Setzt man nun die nichtlineare Polarisation in die Maxwellgleichungen für ein nicht absorbierendes, nichtleitendes und nichtmagnetisches Medium ein, so läßt sich folgende Wellengleichung ableiten:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1 + 4\pi\chi^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{\text{NL}}}{\partial t^2} \quad (3.2)$$

Diese Gleichung kann als inhomogene Wellengleichung betrachtet werden, bei der das elektrische Feld \vec{E} von der nichtlinearen Polarisation \vec{P}^{NL} getrieben wird: Immer wenn $\partial^2 \vec{P}^{\text{NL}} / \partial t^2$ verschieden von Null ist, werden Ladungen beschleunigt, die wiederum abstrahlen. Verschwindet die rechte Seite von (3.2), beschreibt die Gleichung eine freie elektromagnetische Welle, die sich mit der Geschwindigkeit $c / \sqrt{1 + 4\pi\chi^{(1)}} = c/n$ ausbreitet.

Wir betrachten nun die Wechselwirkung dreier in z -Richtung propagierender ebener Wellen

$$E_i(z, t) = A_i e^{i(k_i z - \omega_i t)} + \text{c.c.} \quad i=1,2,3 \quad (3.3)$$

in einem Kristall der Länge L mit nichtverschwindender Suszeptibilität zweiter Ordnung. Die Amplituden A_i sind hierbei Funktionen von z , die sich im Gegensatz zu E_i nur langsam mit z ändern, d.h.:

$$\left| \frac{d^2 A_i}{dz^2} \right| \ll \left| k_i \frac{dA_i}{dz} \right| \quad (3.4)$$

Bei gegebener Ausbreitungsrichtung, Polarisation der Wellen und Kristallorientierung kann die nichtlineare Suszeptibilität zu einer effektiven Kopplungskonstante d_{eff} zusammengefaßt werden. Zu einer Wechselwirkung der drei Wellen kommt es nun, falls die Energieerhaltungsbedingung

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (3.5)$$

erfüllt ist. Setzt man die drei ebenen Wellen (3.3) in die Wellengleichung (3.2) ein, so erhält man mit (3.4) und (3.5) drei gekoppelte Differentialgleichungen für die Amplituden A_i :

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dz} &= \frac{8\pi i \omega_1^2 d_{\text{eff}}}{k_1 c^2} A_3 A_2^* e^{i\Delta k z} \\ \frac{dA_2}{dz} &= \frac{8\pi i \omega_2^2 d_{\text{eff}}}{k_2 c^2} A_3 A_1^* e^{i\Delta k z} \\ \frac{dA_3}{dz} &= \frac{8\pi i \omega_3^2 d_{\text{eff}}}{k_3 c^2} A_1 A_2 e^{-i\Delta k z} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\text{mit } \Delta k = k_3 - k_1 - k_2 \quad \text{oder allgemein: } \Delta k = \left| \vec{k}_3 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \right| \quad (3.7)$$

Δk stellt hierbei die „Phasenfehlانpassung“ dar. Die Bedingung $\Delta k = 0$ entspricht der Impulserhaltung. Eine effiziente Wechselwirkung der drei Wellen ist nur möglich, falls die Phasenanpassungsbedingung $\Delta k L \ll 1$ erfüllt ist. Wegen $k(\omega) = n(\omega) \cdot \omega/c$ läßt sich diese Bedingung im Bereich normaler Dispersion nicht einhalten⁶. Um sie zu erfüllen, werden doppelbrechende Kristalle verwendet. Durch Drehen der optischen Achse um den Winkel θ kann hier der außerordentliche Brechungsindex $n_{ao}(\theta)$ so eingestellt werden, daß für die drei Frequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 die Phasenanpassungsbedingung erfüllt ist⁷. Man unterscheidet bei uniaxialen negativ doppelbrechenden Kristallen, zu denen die hier verwendeten Kristalle BBO und LiJO₃ gehören, Phasenanpassung vom Typ I (A_1 und A_2 ordentlich polarisiert, A_3 außerordentlich polarisiert) und Phasenanpassung vom Typ II (A_3 und A_2 außerordentlich polarisiert, A_1 ordentlich polarisiert). Es ist auch möglich, die Phasenanpassungsbedingung in einer nichtkollinearen Anordnung zu erfüllen (vgl. (3.7) rechts). Kürzlich konnte gezeigt werden, daß dabei Anordnungen realisierbar sind, in denen die Phasenanpassungsbedingung für einen großen Spektralbereich erfüllt ist [Wilhelm et al., 1997]. Dies ist insbesondere für ultrakurze Laserimpulse, die eine große Frequenzbandbreite aufweisen, von erheblicher Bedeutung.

Die gekoppelten Differentialgleichungen (3.6) beschreiben alle nichtlinearen Prozesse zweiter Ordnung, d.h. solche, die auf $\chi^{(2)}$ beruhen. Die Prozesse unterscheiden sich nur in den Anfangsbedingungen. Betrachtet man die Differentialgleichungen mit $\Delta k = 0$, so fällt auf, daß die Änderung der Amplitude der einen Welle immer proportional zum Produkt der beiden anderen Amplituden ist. Die Anwesenheit zweier Wellen beeinflußt also immer die dritte. Der Fall optisch parametrischer Verstärkung ist schematisch in Abb. 3.6 dargestellt. Hier gelten folgende Anfangsbedingungen: Die Welle der Frequenz ω_2 , die „Idlerwelle“, ist bei $z = 0$ nicht vorhanden: $A_2(0) = 0$. Die Amplitude der zu verstärkenden Welle, der

⁶Der Brechungsindex $n(\omega)$ wächst mit ω .

⁷Bei manchen Kristallen (z.B. LiNbO₃) ist die Doppelbrechung temperaturabhängig. Hier ist es auch möglich, die Brechungsindizes mit der Temperatur abzustimmen.

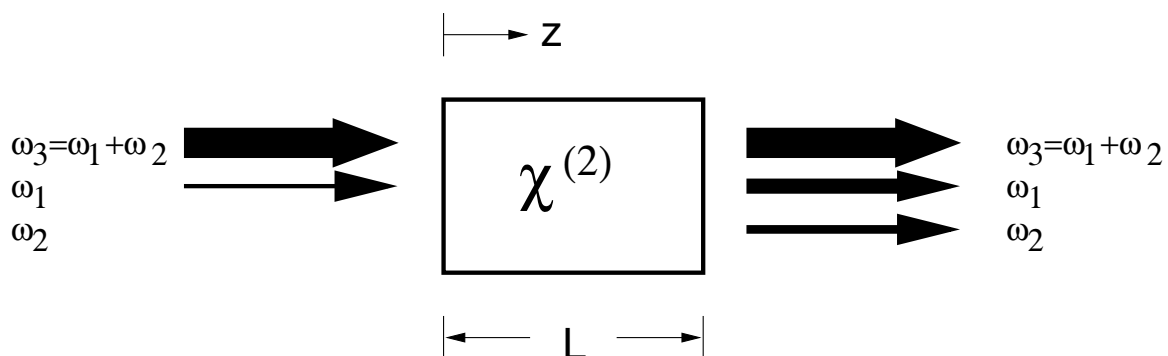


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der optisch parametrischen Verstärkung

„Signalwelle“, ist an der Stelle $z = 0$ beliebig, in der Regel jedoch klein. Die Welle mit der höchsten Frequenz ω_3 , die „Pumpwelle“, ist dort so intensiv, daß sich die nichtlineare Wechselwirkung nur gering auf A_3 auswirkt. Im nichtlinearen Kristall werden Photonen der Frequenz ω_3 in je ein Photon der Frequenzen ω_1 und ω_2 zerlegt. Mit anderen Worten: Die Welle der Frequenz ω_1 wird verstärkt, die Welle der Frequenz ω_2 wird neu generiert und ebenso verstärkt. Bei hohen Pumpintensitäten läuft dieser Prozeß auch spontan ab, d.h. die quantenmechanischen Vakuumfluktuationen der Welle ω_1 genügen als Startbedingung.

Nimmt man $A_3 = \text{konstant}$, $A_1 \ll A_3$ und $\Delta k = 0$ an, so läßt sich eine analytische Lösung des Differentialgleichungssystems (3.6) angeben [Boyd, 1992]:

$$A_1(z) = A_1(0) \cosh(\kappa z) \quad (3.8)$$

$$A_2(z) = i \sqrt{\frac{n_1 \omega_2}{n_2 \omega_1} \frac{A_3}{|A_3|}} A_1^*(0) \sinh(\kappa z) \quad (3.9)$$

$$\text{wobei } \kappa^2 = \frac{64\pi^2 d_{\text{eff}}^2 \omega_1^2 \omega_2^2}{k_1 k_2 c^4} |A_3| \quad \text{ist,} \quad (3.10)$$

sowie n_1 und n_2 die Brechungsindizes bei den Frequenzen ω_1 und ω_2 sind. Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß das obige Ergebnis nur in der „Kleinsignalnäherung“ gilt. Wählt man die Kristalllänge L sehr groß, kommt es zu einem oszillatorischen Verhalten der drei $A_i(z)$.

Das oben skizzierte Prinzip der parametrischen Verstärkung für ebene Wellen gilt auch für kurze Lichtimpulse. Es gibt allerdings einige Punkte, die in der praktischen Realisierung eines optisch parametrischen Verstärkers berücksichtigt werden müssen:

Walk-Off: Propagiert eine Welle in einem Kristall unter Winkeln ungleich 0° oder 90° zur optischen Achse in außerordentlicher Polarisierung, so sind Poyntingvektor \vec{S} und Wellenvektor \vec{k} nicht mehr parallel zueinander. Daraus folgt, daß der räumliche Überlapp zwischen außerordentlich und ordentlich polarisierter Welle abnimmt und die beiden Wellen auseinanderlaufen. Ein längerer Kristall bringt in diesem Fall keine größere Verstärkung.

Gruppengeschwindigkeitsdifferenz: Kurze Lichtimpulse propagieren in einem Kristall in der Regel mit verschiedenen Gruppengeschwindigkeiten. Während sie den Kristall durchlaufen, verschieben sich die Intensitätsmaxima der Impulse gegeneinander. Dies führt zu einer Impulsverlängerung: Läuft z.B. der Idlerimpuls und der Pumpimpuls vor dem Signalimpuls, so werden nach (3.6) vor dem Signalimpuls Photonen der Signalwellenlänge erzeugt, d.h. der Signalimpuls wird zeitlich länger. Durch nichtkollineare Phasenanpassung kann dieser Effekt vermieden werden [Wilhelm et al., 1997].

Verstärkungsbandbreite: Die Phasenanpassungsbedingung kann nur für einen begrenzten Wellenlängenbereich erfüllt werden. Ist dieser kleiner als die spektrale Brei-

te des Lichtimpulses, kommt es zu spektraler Einengung und dadurch zu Impulsverlängerung. Die Verstärkungsbandbreite variiert stark mit Kristallart, Typ der Phasenanpassung und Winkel zur optischen Achse.

Startbedingung/Seed: Wie schon oben erwähnt, genügen bei intensiven Pumpimpulsen, also bei Intensitäten, die mit ultrakurzen Laserimpulsen leicht erreicht werden können, die quantenmechanischen Vakuumfluktuationen als Startbedingung für die parametrische Verstärkung. So können kurze Lichtimpulse neuer Zentralwellenlänge erzeugt werden. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß das verstärkte Signal hierbei starken Amplitudenschwankungen unterliegt.

Daher wird ein anderer, stabilerer Effekt als „Startlichtquelle“ oder „Seed“⁸ verwendet: die Erzeugung eines Quasi-Kontinuums. Wird ein ultrakurzer Lichtimpuls stark in ein optisch transparentes Medium fokussiert, so setzt ab einer gewissen Schwellenintensität in einer Vielzahl von Medien der Prozeß der Kontinuumserzeugung (oder „Weißlichterzeugung“) ein. Das mit einem ultrakurzen Laserimpuls von 815 nm Zentralwellenlänge erzeugte Kontinuum kann sich dabei – abhängig vom Material – vom ultravioletten bis in den nah-infraroten Spektralbereich erstrecken [Reed et al., 1995].

Die physikalische Ursache dieses Prozesses ist noch nicht vollständig geklärt. Es gilt jedoch als gesichert, daß Selbstphasenmodulation und Selbstfokussierung eine wesentliche Rolle spielen, wobei der zweite Effekt für die extrem hohen Intensitäten im Medium verantwortlich ist [Fork et al., 1983]. Kürzlich konnten erstmals Spektren von Quasi-Kontinua in verschiedenen Medien mit einer Theorie vorhergesagt werden, die die Erzeugung freier Elektronen mittels Mehrphotonenanregung als primären physikalischen Prozeß vorschlägt [Brodeur und Chin, 1998]. Demnach hängt die Breite des Spektrums wesentlich von der Bandlücke des verwendeten Materials ab.

3.3.2. Konzeption und experimentelle Realisierung der Infraroterzeugung

Eine Abschätzung zu Beginn dieser Arbeit ergab, daß infrarote Impulsenergien im μJ -Bereich benötigt werden, um eine Schwingungsbesetzungsdichte in der Probe zu erzielen, die im Anti-Stokes-Ramanspektrum nachweisbar ist. Ausgehend von Laserimpulsen einer Zentralwellenlänge von 815 nm war dies nur mit der – für die Anwendung bei ultrakurzen Lichtimpulsen relativ neuen – Technologie optisch parametrischer Verstärker („OPA“) möglich. Um in den geforderten Frequenzbereich von 2.5 μm bis 4 μm zu gelangen, wurde das in Abb. 3.7 schematisch dargestellte Konzept verwendet. Der ultrakurze Laserimpuls

⁸Vom Engl. to seed: aussäen abgeleitet.

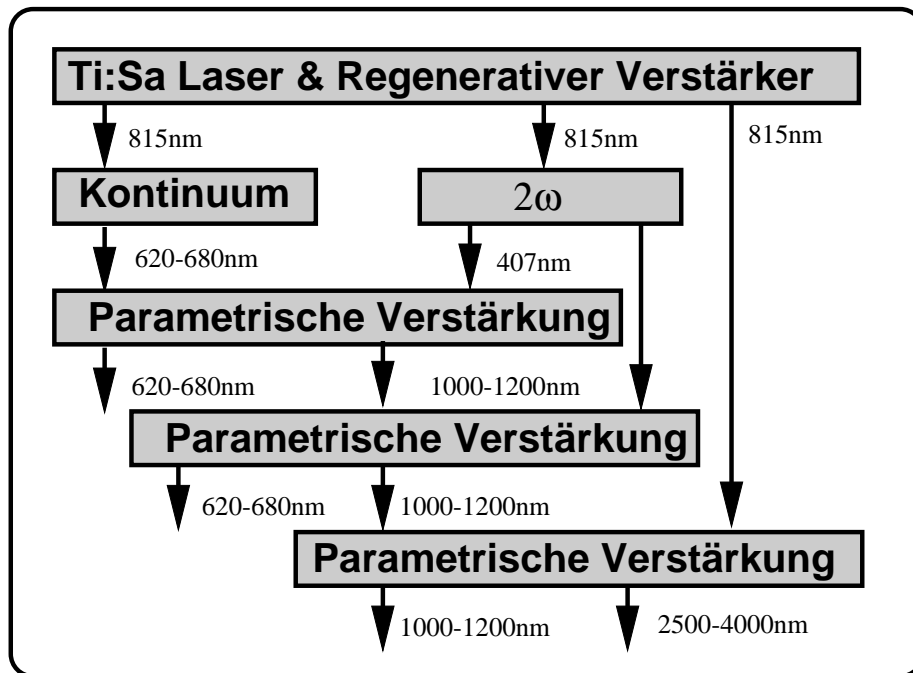


Abbildung 3.7.: Konzept der Frequenzkonversion von 815 nm Lichtimpulsen in den infraroten Spektralbereich

der Zentralwellenlänge 815 nm wird zunächst frequenzverdoppelt. Dieser „blaue“ Laserimpuls pumpt einen optisch parametrischen Verstärker. Er verstärkt Photonen im Wellenlängenbereich um 650 nm, die aus einem Quasi-Kontinuum spektral herausgefiltert wurden. Die Wellenlänge ist hierbei abstimmbare. In diesem OPA wird ein Idlerimpuls mit einer Zentralwellenlänge um 1100 nm generiert. Ein zweiter, ebenfalls blau gepumpter OPA verstärkt den Idlerimpuls. In einer dritten OPA-Stufe, die nun mit einem Laserimpuls der Zentralwellenlänge 815 nm gepumpt wird, erfolgt eine weitere Verstärkung. Der dabei entstehende neue Idlerimpuls besitzt die gewünschte Zentralwellenlänge von 3 μm .

Dieses Konzept der Erzeugung intensiver ultrakurzer Laserimpulse im mittleren infraroten Spektralbereich wird mittlerweile in mehreren Experimenten verwendet [Gale et al., 1997, Woutersen et al., 1997].

Ein alternatives Konzept ist die direkte Zerlegung des 815 nm Pumpimpulses in einen Laserimpuls der Zentralwellenlänge 1100 nm und einen zweiten der Zentralwellenlänge 3 μm , der in weiteren OPA-Stufen nachverstärkt wird [Deàk et al., 1997]. Diesem Konzept gegenüber hat das oben vorgestellte den experimentellen Vorteil, daß bis auf die letzte Verstärkerstufe mit sichtbaren bzw. nah-infraroten Laserimpulsen gearbeitet werden kann. So läßt sich die Justage mit dem Auge oder einem Sichtgerät kontrollieren, was bei Laserimpulsen im mittleren infraroten Spektralbereich nicht möglich ist. Allerdings müssen dabei die Konversionsverluste bei der Erzeugung des Pumpimpulses für die ersten beiden Verstär-

3. Experimenteller Aufbau

läßt sich eine Konversionseffizienz von ca. 30 % erreichen. Leider zeigte sich, daß der Kristall entgegen den Herstellerangaben leicht hygroskopisch ist. Er wurde daher auf etwa 60° Celsius geheizt, um Wassereinlagerung zu verringern.

In den ersten beiden Verstärkerstufen wird ein Anti-Reflex-beschichteter 1 mm langer Barium- β -Borat-Kristall verwendet. Dieser uniaxiale Kristall, der sich durch große Koeffizienten in $\chi^{(2)}$ auszeichnet, kommt heute in nahezu allen optisch parametrischen Verstärkern im sichtbaren Spektralbereich zum Einsatz. Er wird hier in Typ I Phasenanpassung betrieben. Der Kristall ist im Winkel von $\theta = 25.5^\circ$ zur optischen Achse geschnitten, der Phasenanpassungswinkel ist im Experiment einstellbar. Der Pumpimpuls der Zentralwellenlänge 407 nm wird mit ca. 0.8 mm Durchmesser auf den Kristall fokussiert. Da die zuerst verwendeten Linsen aus BK7-Glas durch Zwei-Quanten-Absorption beschädigt wurden, kamen im zweiten Anlauf Linsen aus Quarzglas zum Einsatz. Die Abbildung des Kontinuums („Seedimpuls“) erfolgt mit zwei achromatischen Linsen auf etwa 1 mm Bündeldurchmesser am Kristall. Die beiden Impulse durchlaufen den Kristall in nahezu kollinearere Geometrie.

Die Gruppengeschwindigkeitsdispersion in der Saphirplatte führt zu einem großen Chirp im Quasi-Kontinuum. Eine einstellbare Verzögerungsstrecke im Strahlengang des Quasi-Kontinuums kann daher zur Frequenzabstimmung des OPA verwendet werden. Die Verzögerungsstrecke wird so eingestellt, daß die zu verstärkende Frequenzkomponente im Quasi-Kontinuum zeitgleich mit dem 407 nm Pumpimpuls am BBO-Kristall ankommt. Um hierfür optimale Phasenanpassung zu erreichen, muß der Winkel der optischen Achse des Kristalles zu den einfallenden Laserimpulsen durch (geringfügiges) Drehen desselben ebenfalls angepaßt werden.

Nach Durchlaufen des Kristalls wird der Pumpimpuls von Signal und Idler über einen dichroischen Spiegel getrennt und jeweils mit einem sphärischen Spiegel auf den BBO-Kristall – horizontal leicht gegenüber dem ersten Durchlauf versetzt – zurückfokussiert. In dieser zweiten Verstärkerstufe wird nun im BBO-Kristall der in der ersten Stufe erzeugte Idlerimpuls hochverstärkt. Der einstellbare Weglängenunterschied zwischen BBO-Kristall und den beiden sphärischen Spiegeln gleicht dabei die Gruppengeschwindigkeitsdifferenz zwischen dem Pumpimpuls und dem zu verstärkenden Impuls aus. Die Auswahl zwischen Signal- und Idlerimpuls aus der ersten Verstärkerstufe erfolgt hierbei nur über deren unterschiedliche Gruppengeschwindigkeitsdifferenz gegenüber der des Pumpimpulses. Der Einsatz eines spektralen Filters an dieser Stelle, der nur für den Idlerimpuls transparent ist, erbrachte keinen erkennbaren Gewinn.

Der Laserimpuls am Ausgang des zweiten OPA hat eine Energie von über 1 μ J und ist spektral zwischen 1000 nm und 1200 nm abstimmbar⁹. Durch den horizontalen Versatz

⁹Es kann ein größerer Abstimmbereich erreicht werden. Der angegebene Bereich ist derjenige, der für die Erzeugung von Lichtimpulsen im Wellenlängenbereich zwischen 2500 nm und 4000 nm in der dritten Verstärkerstufe benötigt wird.

zwischen erster und zweiter Verstärkerstufe im BBO kann der ausgehende Laserimpuls räumlich, ohne Einsatz zusätzlicher dichroischer Spiegel vom Seedimpuls getrennt werden. Der Strahldurchmesser des Impulses wird mit einem Teleskop auf ca. 1 mm in der dritten OPA-Stufe eingestellt. Durch einen Farbglasfilter entfernt man zuvor restliche Anteile von Pump- und Signalimpuls.

Die Erzeugung der gewünschten Laserimpulse im mittleren infraroten Spektralbereich erfolgt letztlich in dieser dritten OPA-Stufe. Sie wird mit dem nicht frequenzverdoppelten Anteil des Impulses aus dem LBO-Kristall gepumpt. Da wegen der fehlenden Transparenz BBO in diesem Spektralbereich nicht mehr als nichtlineares Medium verwendet werden kann, wurde zunächst ein 3 mm langer Lithium-Jodat-Kristall (LiJO_3) eingesetzt. Der uniaxiale Kristall wurde im Winkel $\theta = 20^\circ$ geschnitten und in Phasenanpassung vom Typ I betrieben. Die geringe Zerstörschwelle des LiJO_3 -Kristalls limitierte jedoch die maximale Intensität des Pumpimpulses und somit die Energie des erzeugten Impulses im mittleren infraroten Spektralbereich. Es wurden maximal 1.2 μJ Impulsenergie bei 3300 nm Zentralwellenlänge erzielt, was einer Verstärkung von etwa 4 entspricht. Der Kristall wurde hierbei jedoch langsam zerstört. Durch Einsatz des seit kurzer Zeit kommerziell erhältlichen Kalium-Titanyl-Arsenats (KTA) als nichtlinearem Medium konnte die Impulsenergie auf bis zu 3.5 μJ erhöht werden, ohne daß es zur Zerstörung des Kristalls kam. KTA ist ein biaxialer Kristall, der in folgender, eher ungewöhnlicher Phasenanpassung bei Schnittwinkeln von $\theta = 40^\circ$ und $\phi = 0^\circ$ betrieben wird: Pumpimpuls (815 nm) und Idlerimpuls (3300 nm) durchlaufen den Kristall in ordentlicher Polarisation, während der Signalimpuls (in diesem Beispiel bei 1082 nm Zentralwellenlänge) außerordentlich polarisiert ist. Durch Drehen des Kristalles kann der θ -Winkel verändert und so die Phasenanpassung optimiert werden.

3.4. Detektion der spontanen Ramanstreuung

Als letzter Teil des experimentellen Aufbaus soll nun das eigentliche Raman-Experiment beschrieben werden. Das extrem lichtschwache Raman-Streusignal wird ohne Vorzugsrichtung vom abgefragten Probenvolumen abgestrahlt. Daher ist hier der Einsatz hochwertiger Optik mit großer Apertur von entscheidender Bedeutung. Bei einer Abtastwellenlänge von 815 nm kann das durch Molekülschwingungen ($0\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) ramanverschobene Licht im Bereich zwischen 615 nm und 815 nm (Anti-Stokes-Ramanstreuung) bzw. 815 nm und 1200 nm (Stokes-Ramanstreuung) detektiert werden. Das Experiment ist für die Detektion des Anti-Stokes-gestreuten Lichts optimiert. Wegen des verwendeten Silizium-Detektors kann nur bis zu einer Stokes-Verschiebung von etwa 2700 cm^{-1} gemessen werden¹⁰.

¹⁰Die Quantenausbeute des Detektors beträgt dann noch 5%.

3.4.1. Raman-Detektionsanordnung

Die Raman-Detektionsanordnung ist in Abb. 3.9 dargestellt. Zur Abschirmung des Umgebungslichts befindet sie sich in einem lichtundurchlässigen Gehäuse. Der infrarote Anregungsimpuls wird mittels eines Diamant-gedrehten Off-Axis-Paraboloidspiegels auf die Probenküvette fokussiert. Die Brennweite des Spiegels beträgt 25 mm, der Off-Axis-Winkel 90° und der Achsenabstand¹¹ 50 mm. Eine Germaniumplatte im Brewsterwinkel verhindert, daß Streulicht im sichtbaren Spektralbereich aus dem OPA in die Raman-Meßanordnung gelangt. Der Fokaldurchmesser in der Probenebene beträgt zwischen $80\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$. Das Spektrum des Anregungsimpulses kann mit einem Monochromator, der mit einem infrarotempfindlichen MCT¹²-Detektor ausgestattet ist, überprüft werden. Durch einen zusätzlichen Spiegel¹³ kann das Spektrum des Anregungsimpulses auch nach Durchlaufen der Probenküvette untersucht und somit die Absorption des Impulses durch die Probe bestimmt werden.

¹¹mittlerer Abstand der Spiegeloberfläche vom Brennpunkt

¹²Quecksilber-Cadmium-Tellurid

¹³nicht in Abb. 3.9 eingezeichnet

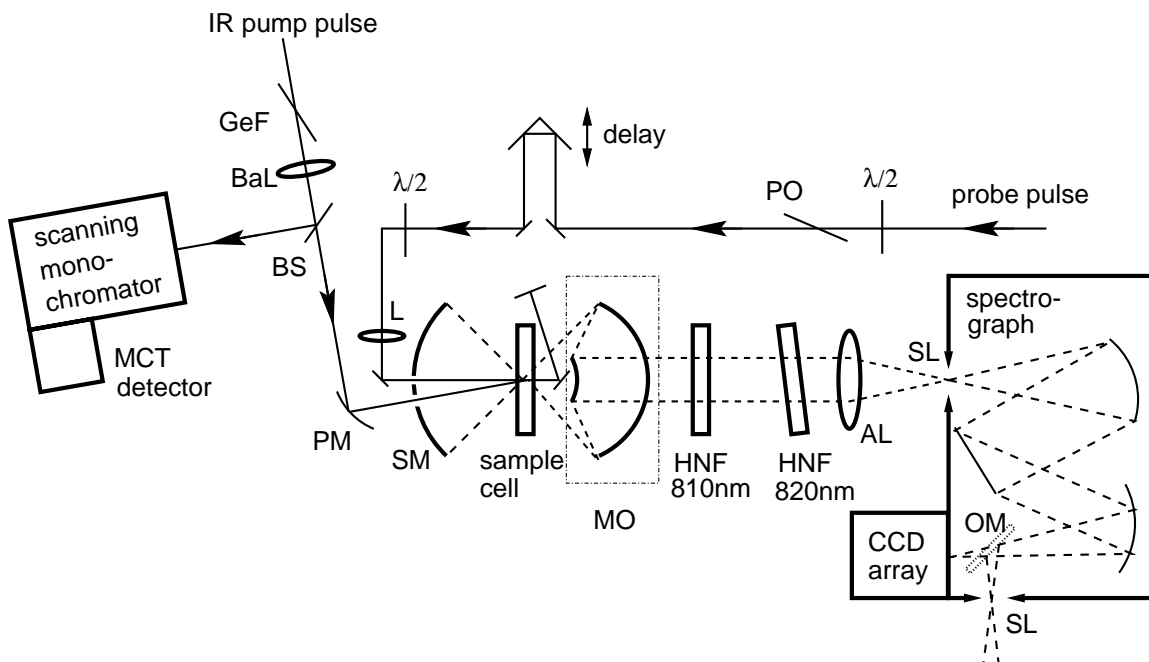


Abbildung 3.9.: Die Raman-Detektionsanordnung. BS: Strahlteiler, $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte, PO: Dünnschichtpolarisator, PM: Off-Axis-Paraboloidspiegel, SM: sphärischer Spiegel, MO: Mikroskop-Spiegelobjektiv, L: Linse, AL: achromatische Linse, HNF holographisches Notch-Filter, SL: Spalt, GeF: Germaniumfilter, delay: Verzögerungsstrecke, OM: optionaler Spiegel (klappbar)

Der Abtastimpuls wird durch eine Linse ($f=200$ mm) auf die Probenebene fokussiert (Fokaldurchmesser $100\ \mu\text{m}$). Anregungs- und Abtastimpulse kreuzen sich dabei unter einem Winkel von 13° . Über eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und einen Polarisator ist die Energie des Abtastimpulses einstellbar. Eine weitere $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte erlaubt es, die Polarisation zwischen Anreg- und Abtastimpuls zu drehen¹⁴. Eine mit einem Schrittmotor verstellbare Verzögerungsstrecke erlaubt es, den Abtast- gegenüber dem Anregungsimpuls zeitlich zu verschieben und somit zeitaufgelöste Messungen durchzuführen.

Als Probenküvette (Hersteller: Helma) wird eine Durchflußküvette mit der Schichtdicke 1 mm verwendet. Sie ist aus OH-freiem Quarzglas Suprasil 300TM gefertigt und zeigt im Bereich der O-H-Streckschwingungen keine Absorption. Versuche, Küvetten mit einem Eintrittsfenster aus CaF_2 , das in einem größeren infraroten Spektralbereich transparent ist, zu fertigen, scheiterten. Die verwendeten Klebstoffe waren gegenüber den untersuchten Substanzen nicht beständig. Um thermische Effekte in den Messungen zu vermeiden, wird die Probe umgepumpt¹⁵. Im gesamten Probenkreislauf werden nur die chemisch sehr beständigen Materialien Quarzglas, Edelstahl und PTFE (Teflon) verwendet.

Das Streulicht wird in 0° -Geometrie mit einem Mikroskop-Spiegelobjektiv (Hersteller: Ealing) gesammelt. Das Objektiv mit der numerischen Apertur 0.5 hat eine Brennweite von 13.4 mm bei einem Arbeitsabstand von 23.2 mm. Das Spiegelobjektiv besitzt gute Abbildungseigenschaften, eine sehr große Apertur und ist frei von chromatischen Fehlern [Claussen, 1967]. Ein Linsenobjektiv mit vergleichbaren optischen Eigenschaften ist kommerziell nicht erhältlich. Ein auf die Rückseite des kleinen Objektivspiegels aufgeklebter Spiegel reflektiert den Abtastimpuls in einen Strahlfänger. Ein sphärischer Spiegel (SM) sammelt das rückwärts gestreute Licht und reflektiert es durch die Probe ins Objektiv. Auf diese Weise kann der beobachtete Raumwinkel nahezu verdoppelt werden.

Zur Unterdrückung des Rayleigh-Streulichtes werden zwei speziell angefertigte und aufeinander abgestimmte Notch-Filter (Hersteller: Kaiser) eingesetzt. Ein Notchfilter ist ein volumenholographisch hergestelltes Beugungsgitter mit einem ausgeprägten Reflexionsmaximum bei einer spezifischen Wellenlänge. Die eingesetzten Filter haben bei den Wellenlängen 810 nm bzw. 820 nm ein Transmissionsminimum von 10^{-6} mit jeweils ca. 15 nm Halbwertsbreite, das steile Flanken aufweist. Außerhalb des Wellenlängenbereiches zwischen 780 nm und 850 nm ist die Filtertransmission größer als 0.8. Eines der beiden Notch-Filter ist um 7° verkippt, um Interferenzen zu vermeiden.

Das durch die Notch-Filter transmittierte Licht wird dann mit einer achromatischen Lin-

¹⁴Die Polarisation des Anregungsimpulses ist wegen der verschiedenen Phasenanpassungsbedingungen vom verwendeten Kristall in der letzten OPA-Stufe abhängig. Sie ist bei LiJO_3 parallel zur Zeichenebene, bei KTA senkrecht dazu.

¹⁵Eine grobe Abschätzung mit den Daten von CCl_4 ergibt bei einer Deposition der $3\ \mu\text{J}$ Energie des Anregungsimpulses im Probenvolumen eine Temperaturerhöhung von ca. 0.05 K. Bei 1 kHz Puls wiederhol-frequenz entspricht das 50 K pro Sekunde. Daher muß das Probenvolumen zwischen zwei Anregungsimpulsen ausgetauscht werden.

se auf den Eintrittsspalt des Spektrometers (Hersteller: ISA) fokussiert. Die Linse ist an den Öffnungswinkel des Czerny-Turner-Spektrometers ($f=460$ mm, Gittergröße 76 mm x 76 mm) angepaßt, d.h. bei voller Ausnutzung der Objektivapertur wird auch das Gitter im Spektrometer voll ausgeleuchtet (siehe Abschnitt 3.4.2). Das Spektrometer ist für den Einsatz eines Detektor-Arrays korrigiert (Flat-Field-Imaging Spectrograph). Es stehen für die zeitaufgelösten Messungen zwei hochwertige geritzte Blaze-Gitter (Hersteller: David Richardson Grating Laboratory) zur Verfügung. Ein Gitter mit 150 Linien/mm (Effizienz 75% bei 650 nm)¹⁶ erlaubt die simultane Beobachtung aller Ramanlinien im Anti-Stokes- und Stokes-Bereich¹⁷. Mit dem anderen Gitter (300 Linien/mm, Effizienz 85% bei 650 nm) läßt sich einer der beiden Bereiche aufzeichnen. Für hochaufgelöste Ramanmessungen stehen noch zwei weitere Gitter mit 600 bzw. 1800 Linien/mm zur Verfügung.

Als Detektor dient eine hochempfindliche CCD¹⁸-Kamera (Hersteller: Princeton Instruments). Diese Detektortechnologie wurde wegen der hohen Lichtempfindlichkeit zunächst in der Astronomie eingesetzt und wird nun, nachdem auch kommerzielle Geräte zur Verfügung stehen, in der Spektroskopie zunehmend verwendet [Bilhorn et al., 1987]. Hier soll nur kurz auf den prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise eines CCD-Detektors eingegangen werden, eine detaillierte Beschreibung der Technologie ist in [SITE, 1997] zu finden. Der eigentliche Detektor besteht aus einer Matrix mit 330 x 1100 (Höhe x Breite) MOS-Kondensatoren (Pixeln) mit je 24 μm x 24 μm Größe auf einem p-dotierten Siliziumsubstrat. Die MOS-Kondensatoren speichern die Elektronen der in der Verarmungszone im Substrat generierten Elektron-Loch-Paare. Diese werden durch einfallende Photonen wie bei einem Detektor erwünscht – oder auch thermisch, also unerwünscht – erzeugt. Der hier eingesetzte Detektor wird nicht wie üblich von oben durch die Gate-Schicht beleuchtet, sondern durch das Substrat, um Reflexionsverluste an den Gate-Elektroden zu vermeiden. Dazu wird das Substrat auf ca. 15 μm heruntergeätzt¹⁹ und dielektrisch Anti-Reflexbeschichtet („thinned-back-illuminated-CCD“). Zur Stabilisierung wird auf der Gate-Seite ein Trägermaterial angebracht. Die Quanteneffizienz beträgt bei dem eingesetzten Detektor 80% bei 650 nm und 70% im Bereich von 450 nm bis 750 nm. Die Besonderheit der CCD-Technologie ist, daß die erzeugten Elektronen durch Anlegen von Steuerspannungen an den Gate-Elektroden sowohl fixiert als auch mit extrem geringen Verlusten zwischen den Pixeln transportiert werden können. Zum Auslesen des Detektors werden die Ladungen zunächst zeilenweise in eine spezielle Auslesezeile verschoben. Die Ladungen mehrerer Pixelzeilen können dabei durch aufeinanderfolgende Ladungstransferoperationen ohne zusätzliches Rauschen bereits auf dem Detektor addiert werden (binning). Die Elektro-

¹⁶Die Werte für die Effizienz wurden im Vergleich zu einem Aluminiumspiegel gemessen und um die Reflexivität von Aluminium (90% bei 650 nm) korrigiert.

¹⁷Dieser Bereich ist allerdings durch die Detektorsensitivität bei etwa 2700 cm^{-1} nach oben begrenzt.

¹⁸Charge Coupled Device

¹⁹Dabei kann es zum sog. Etalon-Effekt kommen: Vielfachinterferenzen an der dünnen Siliziumschicht führen zu stark von Wellenlänge und Einfallswinkel abhängiger Quanteneffizienz. Ein solcher Effekt, der üblicherweise im Spektralbereich zwischen 850 nm und 900 nm auftritt, konnte bei dem hier eingesetzten Detektor nicht beobachtet werden.

nen in der Auslesezeile werden nun spaltenweise in ein Auslesepixel verschoben, wobei wiederum mehrere Spalten addiert werden können. Von diesem Auslesepixel fließen die Ladungen in den Vorverstärker ab, werden verstärkt und digitalisiert. Der Dynamikbereich umfaßt hierbei 16 Bit, wobei die Verstärkung des Vorverstärkers so eingestellt ist, daß die kleinste Meßbare Einheit (1 ADU, Analog to Digital Unit) 3 Elektronen entspricht. Das Ausleserauschen beträgt 5 Elektronen. Zur Minimierung des Dunkelstroms, der durch thermisch generierte Elektron-Loch-Paare entsteht, wird der Detektor durch Stickstoffkühlung und Gegenheizung auf ca. 170 K temperiert. Damit erreicht man einen Dunkelstrom von weniger als 0.5 Elektronen pro Pixel und Stunde. Eine weitere Abkühlung würde die Beweglichkeit der Ladungsträger im Halbleiter herabsetzen und sich dadurch negativ auf die Effizienz des Ladungstransfers zwischen den Pixeln auswirken.

Die Möglichkeit der CCD-Technologie, das Signal verschiedener Pixel bereits auf dem Detektor zu addieren und der kleine Dunkelstrom eines gekühlten CCD-Detektors erweisen sich als ideal für die Detektion der extrem lichtschwachen Signale im Experiment²⁰. Dazu wird die Ladung auf einer Fläche des Detektors, die in der Breite durch die gewünschte spektrale Auflösung bestimmt wird und deren Höhe der des Spektrums entspricht, bereits auf dem Detektor addiert und dann ausgelesen. Wäre die Addition der Ladungen auf dem Detektor nicht möglich, so wäre pro Pixel ein Auslesevorgang nötig, der ja jeweils mit einem Ausleserauschen von 5 Elektronen verbunden ist. Im Experiment wurde die Ladung von typischerweise 300 Pixeln bereits auf dem Detektor addiert. Vernachlässigt man andere Rauschquellen – was bei kleinen Signalen durchaus berechtigt ist – so konnte dadurch das Gesamtrauschen etwa um einen Faktor 17 gegenüber pixelweisem Auslesen gesenkt werden.

Die Datenaufnahme und Steuerung des Experiments erfolgt über einen Rechner mit speziell für das Experiment entwickelter Software. Neben der hier beschriebenen CCD-Kamera und dem MCT-Infrarotdetektor sind noch weitere Detektoren an verschiedenen Stellen des Experiments zur Diagnose und Überwachung installiert.

3.4.2. Optimierung des Ramanspektrometers

Wegen der extrem kleinen Ramanstreuquerschnitte muß das Ramanspektrometer sorgfältig darauf optimiert werden, einen möglichst großen Anteil des ramangestreuten Lichts auch tatsächlich zu transmittieren. Diese Optimierung erfolgt im Sinne der geometrischen Optik.

Ziel der Optimierung ist es, die Strahlstärke Φ ²¹

$$\Phi = LG\tau \quad (3.11)$$

²⁰Bei lichtstarken Signalen trägt das Photonenrauschen (Shot Noise) überwiegend zum Signalrauschen bei, das Ausleserauschen kann demgegenüber vernachlässigt werden.

²¹Die radiometrischen und photometrischen Größen werden wie in [Niedrig, 1992] bezeichnet.

3. Experimenteller Aufbau

die durch das Ramanspektrometer transportiert wird, zu maximieren. In Gleichung (3.11) bezeichnet L die „Strahldichte“ der streuenden Probe mit der Dimension $\frac{\text{Leistung}}{\text{Fläche} \cdot \text{Raumwinkel}}$. Alle Überlegungen in diesem Abschnitt erfolgen unter der Annahme, daß die Strahldichte über die Streufläche A konstant ist und die Abstrahlung isotrop erfolgt. In der Größe τ , der „Transmission“ des optischen Systems, werden Verluste durch Absorption, Reflexion und Streuung zusammengefaßt. Sie kann durch die Auswahl optischer Komponenten mit vergüteten Oberflächen und höchster Effizienz optimiert werden.

Hier soll näher auf die Größe G , die als „Durchsatz“, „Lichtleitwert“ oder „Etendue“ bezeichnet wird und die Dimension Fläche \cdot Raumwinkel besitzt, eingegangen werden [Schrader, 1995, Lerner und Thevenon, 1988]. Sie ist folgendermaßen definiert: Wird eine optische Komponente der Querschnittsfläche A unter dem Raumwinkel Ω in einem Medium mit dem Brechungsindex n beleuchtet oder strahlt sie unter diesem Raumwinkel ab, so gilt:

$$G := n^2 \int_A \int_{\Omega} dA d\Omega \quad (3.12)$$

Zunächst soll der Brechungsindex $n=1$ gesetzt werden. Für ein optisches Instrument gilt nun: Der Lichtleitwert G ist eine Invariante, die von der optischen Komponente mit dem kleinsten G bestimmt wird [Schrader, 1995, Niedrig, 1992]. Die Optimierung von G wird nun anhand der Geometrie des Strahlengangs im Ramanspektrometer, die in Abb. 3.10 dargestellt ist, erläutert. Dabei sind schon mehrere Größen apparativ festgelegt: Das rechteckige Gitter des Spektrometers besitzt die Seitenlänge $d_G = 76$ mm. Der Durchmesser des kleinen Spiegels des Spiegelobjektivs (in Abb. 3.10 durch die Linse L1 dargestellt) beträgt $d_M = 13.4$ mm. Vom Spiegelobjektiv wird das Streulicht unter dem Raumwinkel $\Omega = 0.82$ sr erfaßt. Da die Brennweite des Spektrometers mit $f_3 = f_4 = 460$ mm ebenfalls bereits festgelegt ist, kann die Brennweite f_2 der Linse L2 für die optimale Anpassung des Mikroskopobjektivs an das Spektrometer berechnet werden. Ist nämlich der Durchsatz (3.12) für die Lichtkegel auf beiden Seiten des Eintrittsspalt des Spektrometers identisch, so muß wegen der gemeinsamen Spaltfläche A der Raumwinkel beider Lichtkegel gleich sein. Berechnet man den Raumwinkel Ω für einen Lichtkegel mit dem halben Öffnungswinkel θ , so läßt sich daraus die Forderung für die Brennweite f_2 ableiten:

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos(\theta)) \approx \pi \sin^2(\theta) = \pi \left(\frac{d_G}{2f_3} \right)^2 \stackrel{!}{=} \pi \left(\frac{d_M}{2f_2} \right)^2 \quad (3.13)$$

$$\Rightarrow f_2 = \frac{f_3 d_M}{d_G} = \frac{460 \text{ mm} \cdot 13.4 \text{ mm}}{76 \text{ mm}} = 81 \text{ mm} \quad (3.14)$$

Dabei wurde eine Näherung für kleine Winkel verwendet. Das Ergebnis (3.14) bedeutet, daß bei der Brennweite $f_2 = 81$ mm das Spektrometergitter in der vollen Breite ausgeleuchtet wird, falls auch die Apertur des Mikroskopobjektivs voll ausgenutzt wird.

Die Definition (3.12) könnte den Eindruck erwecken, daß eine Vergrößerung der streuenden Probenfläche A den Strahlungsfluß Φ erhöhte. Da jedoch die in der Ramanstreuung

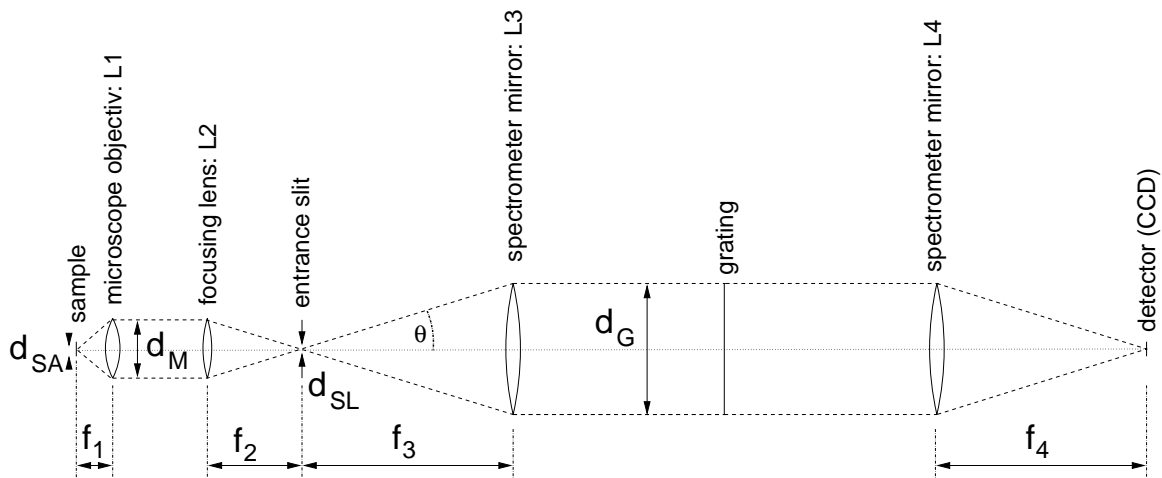


Abbildung 3.10.: Geometrie des Strahlenganges im Ramanspektrometer (nicht maßstabsgetreu): Die Streulichtquelle mit dem Durchmesser d_{SA} wird über die Linsen L1-L4 der Brennweiten f_1 - f_4 auf den Detektor abgebildet. Das parallele Strahlenbündel zwischen L1 und L2 besitzt den Durchmesser d_M , das zwischen L3 und L4 den Durchmesser d_G . Die Breite des Eintrittspalt des Spektrometers wird mit d_{SL} , der halbe Öffnungswinkel des Spektrometers mit θ bezeichnet. Der Drehwinkel des Gitters wurde in der Zeichnung vernachlässigt.

erzeugte Strahldichte L mit der Intensität des Abtastimpulses skaliert (vgl. (2.51)), ist bei festgehaltener Energie und Impulsdauer des Abtastimpulses die Strahlstärke unabhängig von der Probenfläche A .

Die vom Abtastimpuls beleuchtete Probenfläche A kann also frei gewählt werden. Dabei ist zu bedenken:

- i) Die Intensität des Abtastimpulses kann nicht beliebig erhöht werden, da – wie noch gezeigt werden wird – nichtlineare Effekte höherer Ordnung, die merklich zu Untergrundsignal führen, die maximal mögliche Intensität des Abtastimpulses festlegen.
- ii) Die Fläche A kann nicht beliebig erhöht werden, da sie über die Linsen L1 und L2 auf den Eintrittspalt des Spektrometers abgebildet werden muß. Dieser wirkt dadurch als Eintrittspupille. Dabei ist das Abbildungsverhältnis bereits über die Brennweiten der Linsen L1 und L2 festgelegt.

Die optimale Wahl der Fläche A hängt daher von der Spaltbreite ab. Da diese wiederum mit der spektralen Auflösung des Spektrometers verknüpft ist, soll zunächst hierauf eingegangen werden.

Die im Spektrometer gemessene Breite $\delta\lambda_{\text{gesamt}}$ einer gaußförmigen Spektrallinie der Brei-

3. Experimenteller Aufbau

te $\delta\lambda_{\text{Linie}}$ läßt sich durch folgende Formel abschätzen [Lerner und Thevenon, 1988]:

$$\delta\lambda_{\text{gesamt}} \simeq \sqrt{\delta\lambda_{\text{Spalt}}^2 + \delta\lambda_{\text{Gitter}}^2 + \delta\lambda_{\text{Linie}}^2} \quad (3.15)$$

Hierbei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

- $\delta\lambda_{\text{Spalt}}$ = Produkt aus linearer Dispersion des Spektrometers und Eintrittsspaltbreite bzw. CCD-Pixelbreite (der größere Wert von beiden zählt)
- $\delta\lambda_{\text{Gitter}}$ = Auflösungsvermögen des Spektrometers = Produkt aus Beugungsordnung, Zahl der beleuchteten Gitterlinien und Wellenlänge
- $\delta\lambda_{\text{Linie}}$ = Breite der Spektrallinie, die in unserem Fall überwiegend von der spektralen Breite des Abtastimpulses bestimmt wird

Die Auflösung kann dabei nach (3.15) erhöht werden, falls der Spalt schmaler gewählt wird als das Bild der streuenden Probe. Dies führt jedoch zur Abschattung eines Teiles des Strahlenbüschels (siehe Abb. 3.11 rechts). Die Abschattung tritt dann ein, wenn der Durchmesser des Bildes der streuenden Probenfläche größer als die Spaltbreite ist. Die Strahlstärke Φ am Detektor ist dann auch bei konstanter Energie und Impulsdauer des Abtastimpulses abhängig von der streuenden Probenfläche. Da jedoch der Spektrometerspalt das Strahlenbüschel nur in horizontaler Richtung einschränkt, ist die Ausdehnung der streuenden Probenfläche in vertikaler Richtung ohne negative Auswirkungen auf die erzielbare Strahlstärke. Eine unterschiedliche Ausdehnung der streuenden Probenfläche könnte durch den Einsatz von Zylinderoptik bei der Fokussierung von Anregungs- und Abtastimpuls erreicht werden.

Eine andere Methode zur Steigerung der spektralen Auflösung ist die Verkleinerung der Brennweite f_2 der Linse L2 gegenüber dem in (3.14) berechneten Wert. Dadurch wird die

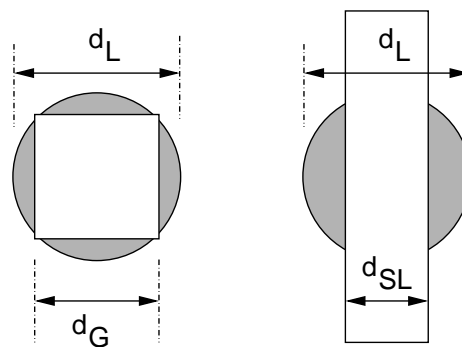


Abbildung 3.11.: Apertureffekte am Gitter (links) und am Spalt (rechts) des Spektrometers: Abschattung eines Strahlenbüschels mit dem Durchmesser d_L am Gitter der Seitenlänge d_G (links) bzw. am Spalt der Breite d_{SL} (rechts). Der grau unterlegte Teil des Strahlenbüschels wird jeweils abgeschattet.

Fläche des Bildes der streuenden Probe am Eintrittsspalt kleiner. Das ist jedoch mit einer Zunahme des Winkels θ verbunden. Die ausgeleuchtete Fläche in der Gitterebene ist dann größer als das Gitter selbst und ein Teil des Strahlenbündels wird abgeschnitten (siehe Abb. 3.11 links). Da Gitter und Spalt bezüglich L3 in der Fourierebene stehen, sind die beiden Apertur-Effekte zueinander komplementär.

Es wurden die Auswirkungen der abstrahlenden Probenfläche und der Brennweite f_2 auf die Auflösung und die dabei auftretenden Apertureffekte berechnet. Die Berechnung der Auflösung erfolgte nach Gleichung (3.15), wobei die spektrale Breite $\delta\lambda_{\text{Linie}}$ nicht berücksichtigt wurde. Die Berechnung der Apertureffekte erfolgte mittels geometrischer Optik.

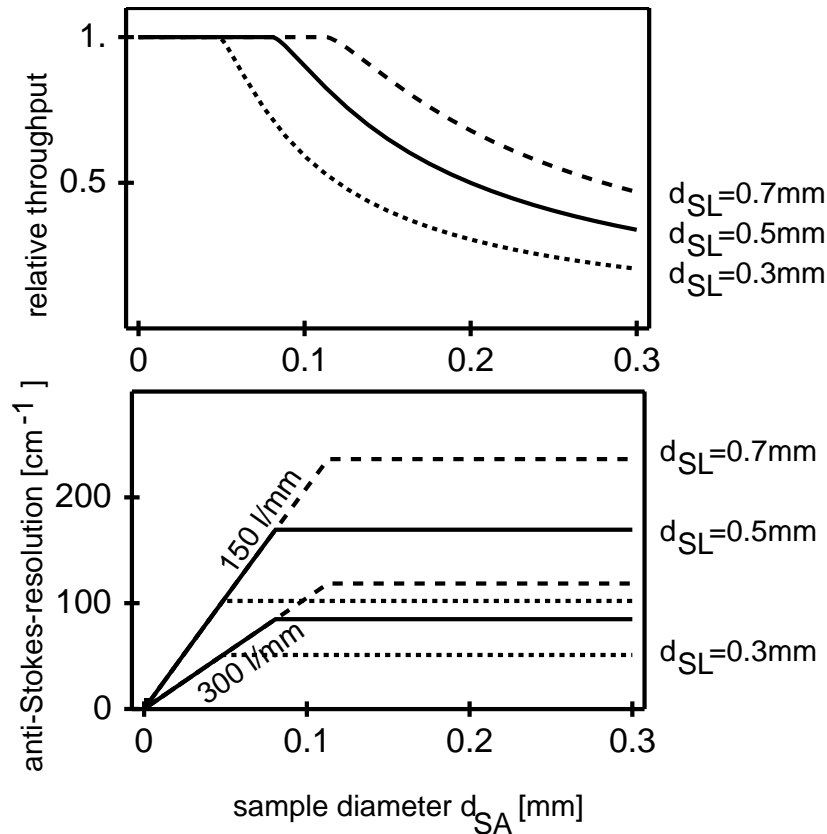


Abbildung 3.12.: Einfluß des Durchmessers der Streulichtquelle bei verschiedenen Spaltbreiten d_{SL} auf Durchsatz und Auflösungsvermögen des Ramanspektrometers. Oben: Durchsatz relativ zur streuenden Fläche $A = \frac{\pi}{4} d_{SA}^2$ und bei einem Öffnungswinkel des Spiegelobjektives von $\Omega = 0.82$ sr. Der Wert muß noch mit $A \cdot \Omega$ multipliziert werden, um den absoluten Durchsatz zu erhalten. Unten: Auflösungsvermögen des Spektrometers bei einer Anti-Stokes-Verschiebung von 3000 cm^{-1} (das entspricht hier 650 nm) bei zwei verschiedenen Gitterdispersionen. Die Brennweite $f_2 = 81\text{ mm}$ wurde festgehalten.

3. Experimenteller Aufbau

Dabei wurde die Fläche des Bildes der Probe an der Spaltebene²² bzw. des Bildes von d_M an der Gitterebene berechnet und dort nach Abb. 3.11 das Verhältnis der ausgeleuchteten Fläche vor und nach der Apertur ermittelt. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme konstanter Intensität in der Spalt- bzw. Gitterebene. Dies ist bei dem verwendeten Spiegelobjektiv und der Intensitätsverteilung des Abtastimpulses (TEM₀₀-Mode) eine idealisierte Annahme.

Die Berechnungen erfolgten mit den Parametern $d_M=13.4$ mm, $d_G=76$ mm, $f_S=460$ mm, $\lambda=650$ nm und dem Öffnungswinkel des Spiegelobjektivs von $\Omega=0.82$ sr.

Abb. 3.12 zeigt den Einfluß des Probendurchmessers auf Durchsatz und Auflösung. Man erkennt oben, daß bei kleinen Durchmessern der Streuquelle das gesamte Streulicht, das vom Spiegelobjektiv eingesammelt wird, durch das Spektrometer transportiert wird. Steigt der Durchmesser der Streuquelle, setzen Abschneideeffekte am Spalt ein, sobald die Breite des Bildes der Streuquelle an der Spaltebene die Spaltbreite übertrifft. Den absoluten Durchsatz des Ramanspektrometers erhält man durch Multiplikation des relativen Durchsatzes in Abb. 3.12 mit der streuenden Fläche A und dem Öffnungswinkel $\Omega=0.82$ sr des Spiegelobjektivs. Da aber die Strahldichte L wie oben schon erwähnt im Experiment bei fester Energie und Dauer des Abtastimpulses umgekehrt proportional zu A ist, ist die in Abb. 3.12 aufgetragene Größe hier relevant. Das untere Bild in Abb. 3.12 zeigt die erzielte spektrale Auflösung, die noch von der Gitterdispersion abhängt. Man erkennt, daß die spektrale Auflösung bei steigenden Durchmessern der Streuquelle abnimmt, dann aber konstant bleibt, sobald das Abschneiden am Spalt einsetzt.

Bei der Untersuchung des Energietransfers zwischen den beiden C-H-Streckschwingungen von 1,1,1-Trichlorethan galt es, den Frequenzabstand von 60 cm^{-1} der beiden Schwingungsbanden aufzulösen. Soll diese Frequenzauflösung ohne Aperturverluste erreicht werden, so ist dazu ein Streudurchmesser von maximal 0.05 mm nötig, falls ein Gitter mit 300 Linien/mm eingesetzt wird. Beim Einsatz eines Gitters höherer Dispersion könnte der Streudurchmesser erhöht werden, es ließe sich dann allerdings nicht mehr das gesamte Anti-Stokes-Spektrum des Moleküls von der CCD-Kamera erfassen.

In Abb. 3.13 ist die Berechnung des Einflusses der Brennweite f_2 der Linse L2 bei festem Probendurchmesser $d_{SA}=0.1$ mm auf Durchsatz und Auflösung dargestellt. Im oberen Graphen in Abb. 3.13 ist der Durchsatz relativ zum Optimum gegen die Brennweite f_2 aufgetragen. Bei kleinen Brennweiten treten Apertureffekte am Gitter auf, bei großen Brennweiten Apertureffekte am Spalt. Zieht man jedoch auch die Ergebnisse aus der Berechnung der erreichten spektralen Auflösung im unteren Graphen von Abb. 3.13 in Betracht, so erkennt man, daß es bei vorgegebenem Streudurchmesser und vorgegebener Auflösung günstiger

²²Hierbei wurden wegen der großen Apertur des Spiegelobjektives die Formel (3.13) ohne Näherung bei einem erfaßten Raumwinkel des Spiegelobjektives von $\Omega=0.82$ sr und die Annahme konstanten Durchsatzes G zwischen Probenebene und der Spaltebene verwendet. Die weiteren optischen Komponenten wurden in paraxialer Näherung behandelt.

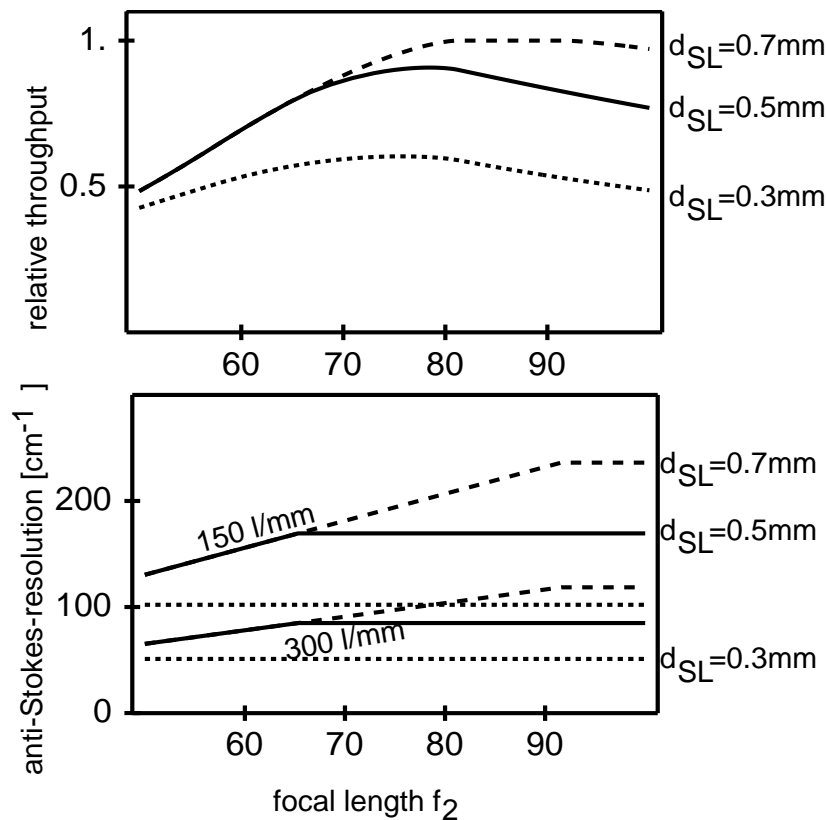


Abbildung 3.13.: Einfluß der Brennweite f_2 von Linse L2 (vgl. Abb. 3.11) bei verschiedenen Spaltbreiten d_{SL} auf Durchsatz und Auflösungsvermögen des Ramanspektrometers. Oben: Durchsatz relativ zum Maximalwert bei einem Streudurchmesser der Probe von 0.1 mm und einem beobachteten Raumwinkel von $\Omega=0.82$ sr. Unten: Auflösungsvermögen des Spektrometers bei einer Anti-Stokes-Verschiebung von 3000 cm^{-1} (das entspricht hier 650 nm) bei zwei verschiedenen Gitterdispersionen. Der Streudurchmesser der Probe beträgt hier ebenfalls 0.1 mm.

ist, am Spalt abzuschneiden, also größere Brennweiten zu wählen, als Aperturereffekte am Gitter in Kauf zu nehmen.

Die obigen Berechnungen erfolgten unter der Annahme, daß das gesamte Streulicht von einer Fläche A , die sich im Abstand f_1 des Spiegelobjektives befindet, emittiert wird. Die Probenküvette besitzt jedoch eine endliche Schichtdicke L . Im Experiment wurden Küvetten mit $L=1$ mm eingesetzt. Der Einfluß der Schichtdicke wurde mit Hilfe einer Simulation untersucht. Dabei wurden die Linsen L1 und L2 in paraxialer Näherung behandelt. Die Simulation erfolgte bei einem Streudurchmesser von $d_{SA}=0.1$ mm und einer Spaltbreite von $d_{SL}=0.6$ mm bei $f_2=81$ mm. Diese Parameter wurden so gewählt, daß ohne Berücksichtigung der endlichen Schichtdicke das gesamte Streulicht, das vom Spiegelobjektiv erfaßt wird, auch auf den Detektor trafe. Die Simulation erfolgte unter der stark vereinfachten Annahme konstanter Anregungsdichte im gesamten Streuvolumen. Die von den einzelnen

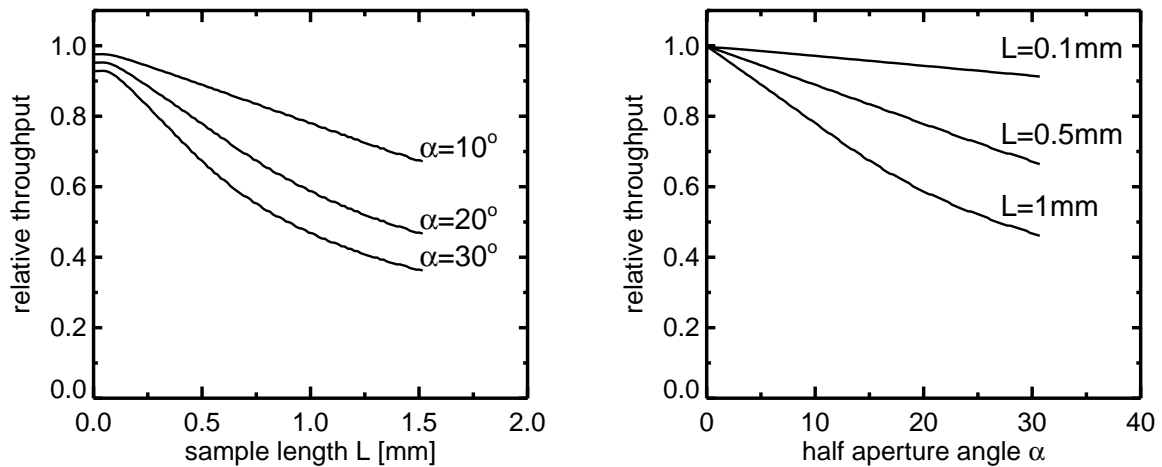


Abbildung 3.14.: Einfluß der Schichtdicke L der Küvette auf den Durchsatz, relativ zum Durchsatz bei einer unendlich dünnen Küvette und deren Abhängigkeit vom Öffnungswinkel $2 \cdot \alpha$ des Objektivs. Es wurde eine konstante Besetzungsdichte im Streuvolumen angenommen und der Strahlengang in der horizontalen Ebene mittels paraxialer Optik simuliert.

Volumenelementen ausgehenden und vom Objektiv erfaßten Streulichtstrahlen wurden verfolgt, und es wurde überprüft, ob sie innerhalb der Spaltbreite und unter einem kleineren Winkel als dem Öffnungswinkel des Spektrometers in der Spaltebene eintreffen. Dabei wurden nur Strahlen in der Ebene senkrecht zum Spektrometerspalt berücksichtigt. Das Ergebnis, die Abhängigkeit der Transmission durch das Spektrometer von Schichtdicke und Öffnungswinkel des Spiegelobjektivs, ist in Abb. 3.14 dargestellt. Man erkennt, daß der Durchsatz unter den Bedingungen im Experiment auf etwa 60% des Durchsatzes bei unendlich dünner Schichtdicke absinkt²³. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die Berechnung unter stark vereinfachten Annahmen erfolgte.

Abschließend soll auf den oben vernachlässigten Einfluß des Brechungsindex' von Küvette und Probe auf den vom Ramanspektrometer erfaßten Raumwinkel Ω eingegangen werden. Dieser hängt von der Küvettegeometrie ab. Die im Experiment verwendete Anordnung aus Küvette und Spiegelobjektiv ist in Abb. 3.15 dargestellt. Man sieht, daß bei der rechteckigen Küvette Streulicht, das nicht parallel zur optischen Achse abgestrahlt wird, zu größeren Winkeln zur optischen Achse gebrochen wird. Sofern es nicht zu Totalreflexion kommt, ist bei der hier verwendeten Schichtdicke von 1 mm der Brechungsindex der Probenflüssigkeit die relevante Größe. Alle untersuchten Substanzen wurden in CCl_4 gelöst, dessen Brechungsindex $n=1.461$ nur unwesentlich vom Brechungsindex des Küvettenma-

²³Die Schichtdicke beträgt hier $L=1$ mm, sie wird durch den Brechungsindex der Probe auf etwa 0.7 mm verkürzt, der halbe Öffnungswinkel beträgt $\alpha=33^\circ$.

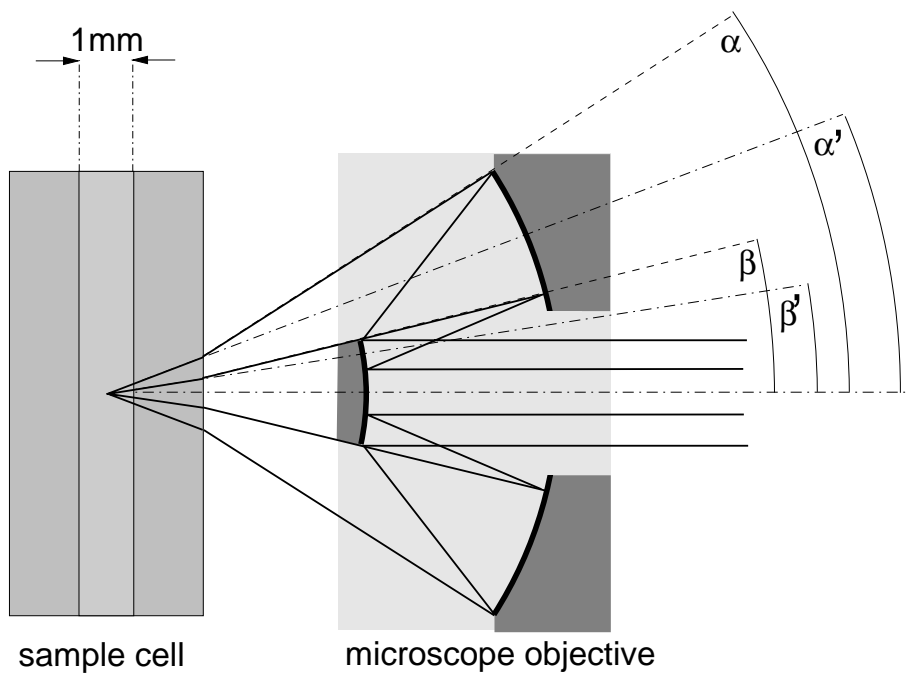


Abbildung 3.15.: Die Zeichnung des Strahlenganges in Kuvette (hier um einen Faktor 10 vergrößert dargestellt) und Spiegelobjektiv veranschaulicht den Einfluß des Brechungsindex' der Probe auf den erfaßten Streuwinkelbereich: Bei einem Brechungsindex von $n=1.46$ von Probenflüssigkeit und Kuvettenmaterial entspricht der vom Spiegelobjektiv erfaßte Winkelbereich zwischen $\beta=14.3^\circ$ und $\alpha=33^\circ$ einem Streuwinkelbereich zwischen $\beta'=9.7^\circ$ und $\alpha'=22^\circ$. Der wirksame Öffnungswinkel des Objektivs sinkt dadurch von 0.82 sr auf 0.36 sr.

terials Suprasil ($n=1.458$) abweicht²⁴. Wie man anhand von Abb. 3.15 sieht, verkleinert sich dadurch der vom Spiegelobjektiv erfaßte Raumwinkel von 0.82 sr auf 0.36 sr. Die Verkleinerung des vom Objektiv erfaßten Raumwinkels kann nur mit Hilfe einer speziellen sphärischen Kuvettengeometrie vermieden werden, bei der jeder von der Probe ausgehende Lichtstrahl die Grenzflächen zwischen Probenflüssigkeit, Kuvettenmaterial und der umgebenden Luft unter einem Einfallswinkel von annähernd 0° passiert [Schrader, 1995]. Eine solche Kuvette ist jedoch kommerziell nicht erhältlich.

Der beobachtete Raumwinkel wird noch durch einen sphärischen Spiegel, der das rückwärts gestreute Licht ins Objektiv zurückreflektiert (siehe Abb. 3.9) verdoppelt und beträgt dann etwa 0.7 sr.

²⁴Die angegebenen Brechungsindizes sind die Werte für 587.6 nm und 20°C .

3. Experimenteller Aufbau

Zusammenfassend kann zur Optimierung des Spektrometers folgendes bemerkt werden:

- Der Öffnungswinkel von Mikroskopobjektiv und Spektrometer wird durch Wahl der Brennweite $f_2=81$ mm der Linse L_2 angepaßt. Zu große Brennweiten wirken sich auf den Durchsatz weniger negativ aus als zu kleine.
- Die spektrale Auflösung sinkt bei größeren Streudurchmessern und offenem Spektrometerspalt. Der optimale Streudurchmesser ist wegen einsetzender nichtlinearer Störeffekte nach unten beschränkt. Wird bei großen Streudurchmessern die Spektrometerspaltbreite zur Steigerung der Auflösung verkleinert, sinkt der Durchsatz. Nur der Einsatz von Zylinderoptik könnte gleichzeitig hohe Streuquerschnitte und hohe Auflösung ermöglichen.
- Die endliche Schichtdicke der Probe sowie die Küvettengeometrie in Zusammenhang mit dem Brechungsindex von Probe und Küvette verkleinern den effektiven Öffnungswinkel des Mikroskopobjektivs.

4. Charakterisierung des experimentellen Systems

Nachdem im vorhergehenden Kapitel der Aufbau des Experiments besprochen wurde, soll nun auf Messungen zur Charakterisierung der Systemparameter und des auftretenden Hintergrundsignals eingegangen werden.

4.1. Spektrale Eigenschaften

4.1.1. Abtastimpuls

Die spektrale Charakterisierung des Abtastimpulses erfolgt mit Hilfe eines CCD-Zeilenspektrometers, das eine spektrale Auflösung von 1.5 nm besitzt (Hersteller: Ocean Optics). Der Lichtimpuls wird dabei mit Hilfe einer Multimode-Faser in das Spektrometer eingekoppelt. In Abb. 4.1 sind zwei typische Spektren des Abtastimpulses zu sehen. Einmal wurde der im Verstärker generierte Laserimpuls in seiner vollen spektralen Breite von 16.8 nm verwendet, das entspricht bei einer Zentralwellenlänge von 815 nm (12270 cm^{-1}) einer Breite von 250 cm^{-1} . Diese dominiert dann wegen $\tilde{\nu}_{\text{Raman}} = \tilde{\nu}_{\text{Laser}} \pm \tilde{\nu}_{\text{Molekül}}$ die spektrale Auflösung des Ramanspektrometers (vgl. dazu auch Gleichung (3.15)). Die zweite Kurve in Abb. 4.1 zeigt das Spektrum eines Laserimpulses aus dem Verstärker, der mit Hilfe des spektralen Filters (siehe Abschnitt 3.2) auf 3.1 nm eingeeengt wurde. Die spektrale Breite des Abtastimpulses wird hier auf 45 cm^{-1} eingestellt, die Zentralwellenlänge beträgt 818.5 nm. Mit dieser Einstellung wurde der Schwingungsenergie transfer zwischen den beiden C-H-Streckschwingungsbanden von 1,1,1-Trichlorethan, die einen Frequenzabstand von 60 cm^{-1} aufweisen, vermessen.

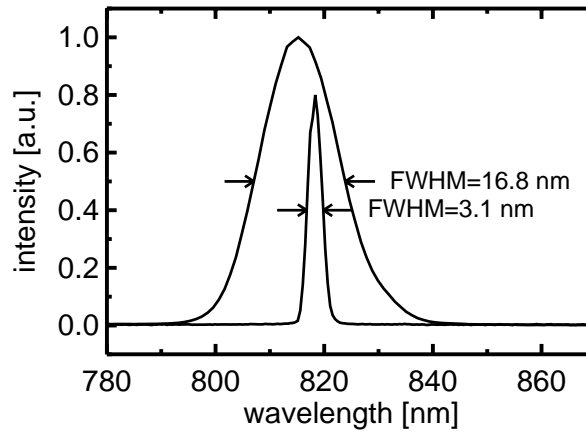


Abbildung 4.1.: Das Spektrum des Abtastimpulses: Der Laserimpuls am Ausgang des Verstärkers ist um 815 nm zentriert und besitzt eine spektrale Breite von 16.8 nm ($\hat{=}$ 250 cm^{-1}). Er kann mit Hilfe des spektralen Filters (vgl. Abschnitt 3.2) spektral eingeeengt werden. Hier wurde beispielsweise ein um 818.5 nm zentrierter Bereich mit der spektralen Halbwertsbreite 3.1 nm ($\hat{=}$ 45 cm^{-1}) herausgeschnitten.

4.1.2. Anregungsimpuls

Die spektrale Position des Anregungsimpulses muß auf die Schwingungsmode des Moleküls abgestimmt werden, in der die initiale Schwingungsbesetzung erfolgen soll. Dazu werden zunächst die beiden OPA-Stufen, die im sichtbaren Spektralbereich arbeiten, auf die passende Idler-Frequenz abgestimmt, die dann in der letzten OPA-Stufe mit der fundamentalen Frequenz des Verstärkers gemischt wird. Das vorhandene CCD-Zeilenspektrometer ist wegen des Silizium-Detektors im hier nötigen Abstimmbereich des Idler-Impulses von 1.0 μm bis 1.2 μm nicht empfindlich. Es wird stattdessen der zugehörige Signalimpuls im Spektrometer dargestellt und aufgrund dieses Spektrums auf die spektrale Form des Idler-Impulses geschlossen. Ein typisches Spektrum des Signal-Impulses ist in Abb. 4.2 zu sehen. Das Signal-Spektrum wird während der späteren Anti-Stokes-Ramanmessung überwacht. Da Fluktuationen dieses Spektrums sich direkt auf den infraroten Anregungsimpuls übertragen, ist ein stabiles Signal-Spektrum Voraussetzung für die Stabilität des Anregungsimpulses und damit für rauscharme Messungen.

Sind die beiden ersten OPA-Stufen auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt, wird in der dritten OPA-Stufe die Verzögerungszeit zwischen den beiden Impulsen, die hier gemischt werden, und der Phasenanpassungswinkel des dazu verwendeten Kristalls justiert. Dabei wird die Impulsenergie des infraroten Anregungsimpulses maximiert. Das Spektrum des Anregungsimpulses wird zur Kontrolle mit einem Monochromator vermessen (siehe Abb. 3.9). Zur Detektion wird ein Flüssig-Stickstoff-gekühlter MCT-Detektor verwendet, der ohne weitere Auskoppeloptik am Austrittsspalt des Monochromators angeflanscht ist.

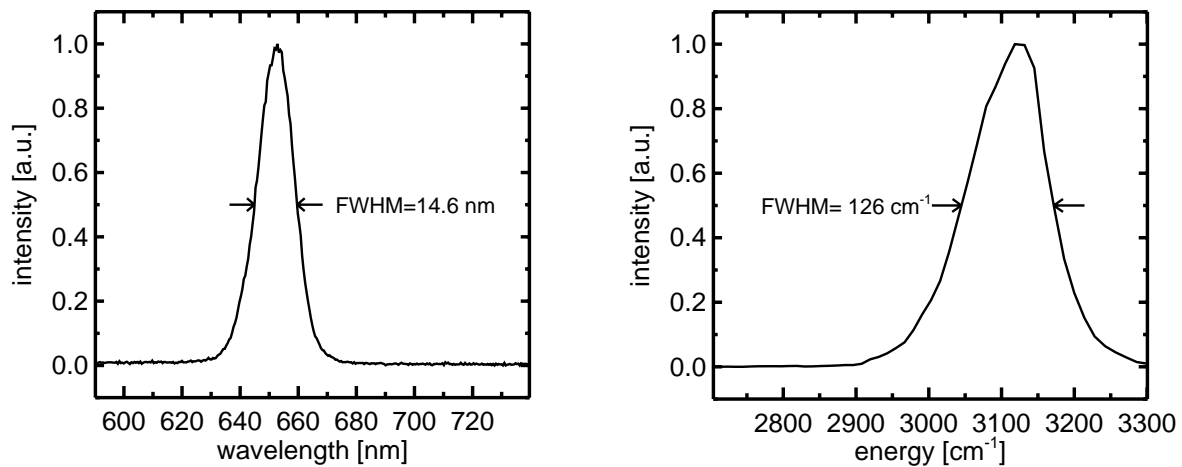


Abbildung 4.2.: Das Spektrum des Anregungsimpulses. Links: Typisches Spektrum des Signalimpulses nach den beiden ersten OPA-Stufen. Dieses Spektrum dient zur Kontrolle der Abstimmung des OPA auf die molekulare Schwingungsfrequenz. Rechts: Typisches Spektrum des Anregungsimpulses beim Einsatz eines LiJO_3 -Kristalls in der letzten OPA-Stufe. Die Impulsenergie betrug hier $1.5 \mu\text{J}$.

Der gewünschte Spektralbereich wird durch Drehen des Monochromatorgitters mit einem Schrittmotor abgetastet. Pro Monochromatorposition erfolgt eine Mittelung des Signals über 100 bis 1000 Anregungsimpulse. Da die Aufnahme eines Spektrums einige Minuten Meßzeit erfordert, ist „Echtzeit“-Kontrolle der Justage der letzten OPA-Stufe im Hinblick auf die spektrale Position nicht möglich.

In Abb. 4.2 (rechts) ist ein typisches Spektrum des Anregungsimpulses beim Einsatz des LiJO_3 -Kristalls in der letzten OPA-Stufe zu sehen. Die spektrale Breite beträgt je nach Justage der OPA-Stufen und Wellenlänge zwischen 110 cm^{-1} und 140 cm^{-1} . Der KTA-Kristall besitzt eine geringere Verstärkungsbandbreite, was sich auf die spektrale Breite der hiermit generierten Anregungsimpulse auswirkt. Sie befindet sich im Bereich zwischen 90 cm^{-1} und 120 cm^{-1} . Ein typisches Spektrum ist in Abb. 4.3 zu sehen.

Bei den untersuchten Molekülen ist der spektrale Abstand zweier Schwingungsmoden oft kleiner als die spektrale Breite des Anregungsimpulses. In diesen Fällen läßt sich nicht vermeiden, daß mehrere Normalschwingungen angeregt werden. Es muß dann bei der Auswertung der experimentellen Daten die genaue Verteilung der Anregungsenergie auf die verschiedenen resonanten Schwingungsmoden und die dadurch erzielte Verteilung der Schwingungsbesetzung berücksichtigt werden. Dies kann etwa durch die Messung der absorbierten Infrarotenergie anhand der Spektren des Anregungsimpulses vor und nach der Absorption durch die Probe erfolgen. Eine weitere Möglichkeit ist der Vergleich des Anti-Stokes-Ramansignals am Verzögerungszeitnullpunkt mit den Ramanstreuquerschnitten der

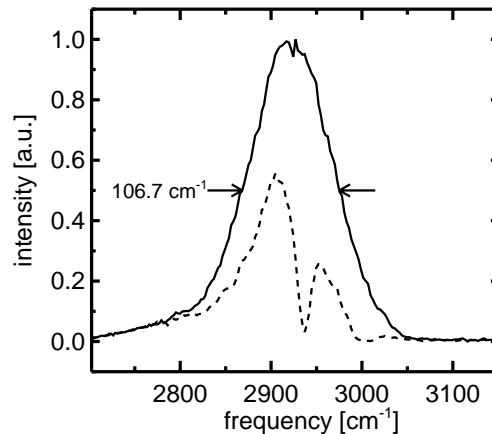


Abbildung 4.3.: Das Spektrum des Anregungsimpulses: Spektrum eines typischen Anregungsimpulses beim Einsatz des KTA-Kristalls in der letzten OPA-Stufe (durchgezogene Linie). Die Impulsenergie betrug hier $2.5 \mu\text{J}$. Das Spektrum des Impulses nach der Transmission durch die Probe ist gestrichelt eingezeichnet. Man erkennt hier die Absorptionsbanden von 1,1,1-Trichlorethan.

entsprechenden Schwingungsmoden.

Die Möglichkeit der spektralen Einengung des Anregungsimpulses auf die Breite der Absorptionsbande soll dennoch für zukünftige Messungen vorgesehen werden. Zur Zeit stellt die Ermittlung der Anfangsbesetzung bei der Datenauswertung eine zusätzliche Fehlerquelle dar, die sich dann vermeiden ließe. Die spektrale Einengung des Anregungsimpulses könnte durch direkte spektrale Filterung des infraroten Impulses, durch spektrale Filterung der beiden Impulse, die in der letzten OPA-Stufe gemischt werden oder durch Einschränkung der Verstärkungsbandbreite der letzten OPA-Stufe (etwa durch den Einsatz eines längeren Kristalls) erfolgen.

4.2. Zeitauflösung des Systems

Die Zeitauflösung des Systems ist durch die Kreuzkorrelationsfunktion aus Anregungs- und Abtastimpuls gegeben (vgl. Anhang B.2):

$$K(t) = \frac{1}{E_{IR} E_L} \int_{-\infty}^{\infty} I_{IR}(\tau) I_L(t - \tau) d\tau \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnen E_{IR} , E_L , I_{IR} und I_L Energie und Intensität von Anregungsimpuls (Index IR) und Abtastimpuls (Index L). Sie können im Prinzip mit Hilfe jedes nichtlinearen Prozesses gemessen werden, dessen Signal sowohl mit der Intensität des Anregungs-

impulses als auch mit der Intensität des Abtastimpulses linear skaliert. Eine sukzessive Verzögerung der beiden Impulse gegeneinander liefert dann die gewünschte Information [Diels und Rudolph, 1996]. Die Messung der Kreuzkorrelationsfunktion sollte möglichst im zum späteren Experiment identischen optischen Aufbau am Probenort erfolgen. So können die Einflüsse aller optischen Elemente des Systems sowie der Anreg-Abtastgeometrie auf die Zeitauflösung berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit erfolgten die Messungen der Kreuzkorrelationsfunktion in exakt der identischen Anordnung, wie sie im späteren Experiment verwendet wurde. Es wurden dabei zwei nichtlineare optische Effekte zur Messung verwendet:

- i) Die Erzeugung der Summenfrequenz aus Anregungs- und Abtastimpuls in einem nichtlinearen optischen Kristall. Dazu wurde ein pulverisierter LiJO_3 -Kristall zusammen mit einem infrarotabsorptionfreien Immersionsöl statt der Probensubstanz in die Meßküvette gefüllt. Die Phasenanpassungsbedingung für die Summenfrequenzerzeugung ist nun stets bei einzelnen der zufällig orientierten Mikrokristalle erfüllt. Das generierte Summenfrequenzsignal wird identisch zum Ramanstreusignal mit Spektrometer und CCD-Kamera detektiert.
- ii) Die Zwei-Quanten-Absorption in einem Farbstoffmolekül. Dabei stammt ein absorbiertes Lichtquant aus dem infraroten Anregungsimpuls und eines aus dem nahinfraroten Abtastimpuls (vgl. 4.4). Das Farbstoffmolekül sollte dabei so ausgewählt werden, daß es keine Absorption bei den Wellenlängen von Anregungs- bzw. Abtastimpuls, jedoch maximale Absorption bei deren Summenfrequenz (hier zwischen 640 nm und 670 nm) zeigt. Es erwies sich eine Lösung von Oxazin-1 in deuteriertem Ethanol und CCl_4 als die ideale Substanz. Die Absorption der Lösung setzt auf der langwelligen

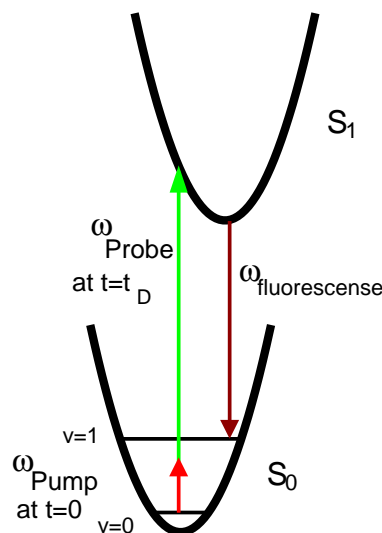


Abbildung 4.4.: Zwei-Quanten-Fluoreszenz

4. Charakterisierung des experimentellen Systems

Seite bei etwa 750 nm ein und wird bei 650 nm maximal. Sie verschwindet bei 407 nm weitgehend, wo eine Absorption zweier Photonen des Abtastimpulses möglich wäre. Zudem zeigt diese Substanz eine starke Fluoreszenz aus dem ersten angeregten elektronischen Zustand S_1 , deren Intensität als Signal für die Kreuzkorrelationsmessung verwendet werden kann. Die Detektion dieses Fluoreszenzsignales erfolgt wieder identisch zum Ramangestreuerten Licht im eigentlichen Experiment.

Die Methode der Zwei-Photonen-Fluoreszenzmessung hat entscheidende Vorteile gegenüber der Messung des Summenfrequenzsignales. Bei der Zwei-Quanten-Fluoreszenz ist keine Phasenanpassung nötig und das Signal wird ohne Vorzugsrichtung abgestrahlt. Dies sind identische Eigenschaften zur spontanen Ramanstreuung. Während bei der Summenfrequenz-Methode die absolute Signalintensität stark von der aktuellen Orientierung der Mikrokristalle am Ort des räumlichen Überlapps aus Anregungs- und Abtastimpuls abhängt, sich also z.B. bei Verschieben der Küvette stark ändert, ist dies beim Zwei-Photonen-Fluoreszenzsignal nicht der Fall.

Das Anti-Stokes-Ramansignal der besetzten Schwingungsmode am Zeitnullpunkt skaliert ebenso wie die Zwei-Photonen-Fluoreszenz linear mit den Intensitäten des Anregungs- und des Abtastimpulses, ist aber weitaus weniger intensiv. Die Zwei-Photonen-Fluoreszenz kann wegen ihrer größeren Intensität in idealer Weise zur Justage des räumlichen Überlapps der vier Foci von Anregungsimpuls, Abtastimpuls, Spiegelobjektiv und sphärischem Spiegel (vgl. Abb. 3.9) verwendet werden. Für diese Justage ist das Anti-Stokes-Ramansignal nach Infrarotanregung zu lichtschwach. Das bei der Zwei-Photonen-Fluoreszenzmethode verwendete Lösungsmittelgemisch aus deuteriertem Ethanol und CCl_4 und die Probensubstanz besitzen einen ähnlichen Brechungsindex. Daher erfolgt bei einer identischen Positionierung der Probenküvette am Ort der Küvette, die die Oxazin-1-Lösung enthält, sowohl die Messung der Kreuzkorrelation als auch die Justage des räumlichen Überlapps der Impulse unter exakt identischen Bedingungen zum Ramanexperiment.

Das Beispiel einer Messung der Kreuzkorrelationsfunktion ist in einem 2D-Plot in Abb. 4.5 dargestellt. Bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abtastimpuls wird das Fluoreszenzspektrum gemessen. Die Kreuzkorrelationsfunktion erhält man durch Aufsummieren des gesamten Fluoreszenzsignales pro Verzögerungszeit. Dabei muß beachtet werden, daß auch Zwei-Photonen-Absorption des Abtastimpulses ohne Anwesenheit des Anregungsimpulses zu Fluoreszenzsignal führt. Dieses Signal ist in Abb. 4.5 bei großen negativen Verzögerungszeiten erkennbar. Es handelt sich hierbei jedoch um ein von der Verzögerungszeit unabhängiges Untergrundsignal, das subtrahiert werden kann.

Abb. 4.6 (links) zeigt das über die Frequenzachse aufsummierte Signal aus der in Abb. 4.5 dargestellten Messung. Dieser Anregungsimpuls wurde mit einem LiJO_3 -Kristall generiert. Die durchgezogene Kurve stellt eine angepaßte Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 160 fs dar. In Abb. 4.6 (rechts) ist das über die Frequenz integrierte Signal der Kreuzkorrelationsmessung eines Anregungsimpulses, der mit dem KTA-Kristall generiert wurde,

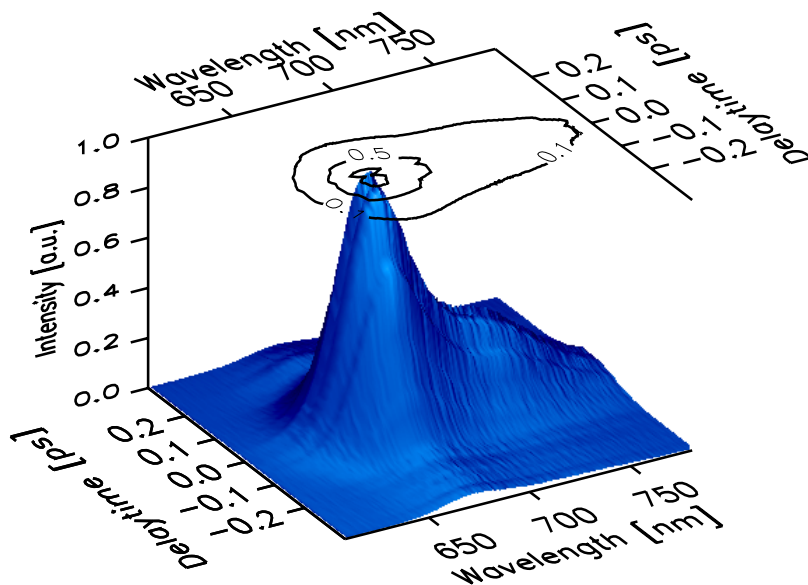


Abbildung 4.5.: Kreuzkorrelationsmessung durch Zwei-Quanten-Fluoreszenz an Oxazin-1: Bei jeder eingestellten Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abtastimpuls wird das Fluoreszenzspektrum von Oxazin-1 gemessen. Die Kreuzkorrelationsfunktion erhält man durch Integration des Signals über die Frequenzachse (siehe Abb.4.6), wobei der Beitrag der allein durch den Abtastimpuls ausgelösten Zwei-Quanten-Fluoreszenz (bei großen negativen Verzögerungszeiten sichtbar) subtrahiert werden muß.

und eines auf 3.1 nm eingengten Abtastimpulses dargestellt. Das Spektrum des Abtastimpulses ist in Abb. 4.1 zu sehen. Die Zeitauflösung des Ramanspektrometers beträgt mit diesen Impulsen etwa 540 fs. Im Vergleich zu einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 535 fs (durchgezogene Kurve) sind in der gemessenen Kreuzkorrelationsfunktion deutliche Nebenmaxima erkennbar, die durch die $\sin^2(x)/x^2$ -förmige Fouriertransformierte des rechteckigen Spaltes im spektralen Filter entstehen. Auch ohne spektrale Einschränkung des Abtastimpulses ist die Zeitauflösung bei Verwendung des KTA-Kristalles mit ca. 210 fs gegenüber Impulsen, die mit dem LiJO_3 -Kristall erzeugt wurden, etwas geringer. Dies ist in der kleineren Verstärkungsbandbreite des KTA-Kristalles begründet.

4.3. Hintergrundsignal durch nichtlineare Prozesse

Die hohen Intensitäten der verwendeten Femtosekundenlichtimpulse führen zu diversen nichtlinearen Prozessen in der Probe. Die dabei erzeugten Photonen werden in dem hochempfindlichen Detektorsystem ebenso nachgewiesen. Die Meßdaten enthalten daher ne-

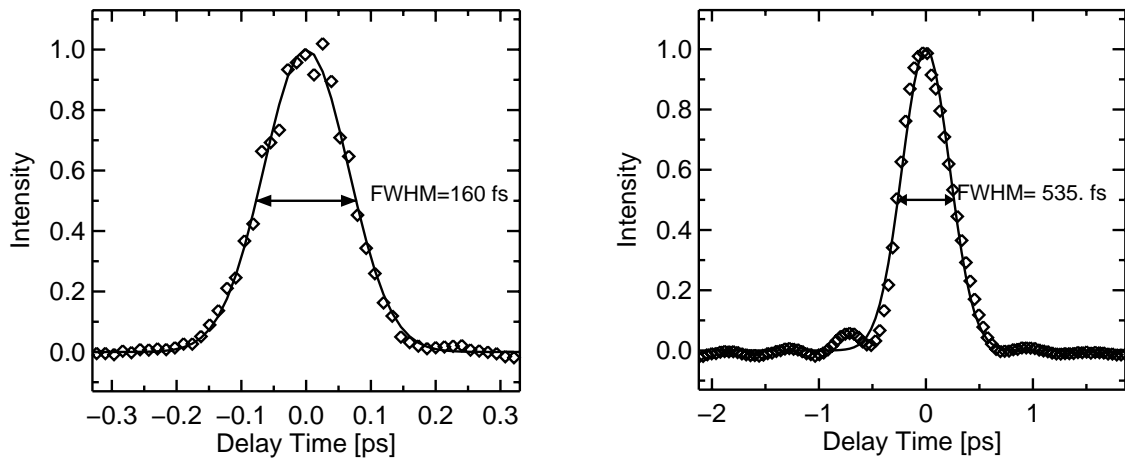


Abbildung 4.6.: Kreuzkorrelationsmessungen durch Zwei-Photonen-Fluoreszenz an Oxazin-1. Das Signal wurde über die spektrale Achse integriert. Die Meßwerte sind durch Rauten dargestellt, die durchgezogenen Kurven zeigen angepaßte Gaußfunktionen. Links: Kreuzkorrelationsmessung eines Anregungspulses (LiJO_3 -Kristall in der letzten OPA-Stufe) und eines Abtastimpulses ohne spektrale Filterung. Rechts: Kreuzkorrelationsmessung eines Anregungspulses (KTA-Kristall in der letzten OPA-Stufe) und eines spektral gefilterten Abtastimpulses der spektralen Breite 3.1 nm.

ben dem Raman-Streusignal noch Beiträge dieser nichtlinearen Prozesse. In diesem Abschnitt soll auf diese Beiträge eingegangen werden. Sie werden in den eigentlichen Raman-Messungen soweit wie möglich durch Reduktion der Lichtintensitäten unterdrückt. Restliche Anteile müssen vom Meßsignal sorgfältig subtrahiert werden.

In Abb. 4.7 ist das Streusignal einer Messung dargestellt, in der die Probe (reines CCl_4) bei der Anregungsfrequenz $\tilde{\nu}_{IR}=3000 \text{ cm}^{-1}$ keine Absorption zeigt. Der Anregungsimpuls erreichte hierbei die Probe zum Zeitnullpunkt, der Abtastimpuls der Zentralwellenlänge $\lambda_L=818 \text{ nm}$, der spektral nicht eingeschränkt wurde, nach der Verzögerungszeit t_D . Obwohl hier am Zeitnullpunkt keine Schwingungsbesetzung durch Infrarotanregung erfolgt, sind mehrere Signalbeiträge deutlich erkennbar, die verschiedenen nichtlinearen Prozessen zugeordnet werden können:

- i) Zwei ausgeprägte Signalmaxima bei „728 nm“ und „932 nm“, die nur am Zeitnullpunkt erscheinen, können als Summenfrequenzsignal dreier Photonen identifiziert werden, wobei zwei Photonen aus dem Abtastimpuls und ein Photon aus dem Anregungsimpuls stammen. Diese Signale treten genau bei den Frequenzen $2\omega_L \pm \omega_{IR}$ auf, und werden in zweiter spektraler Ordnung, also bei $\frac{1}{2}(2\omega_L \pm \omega_{IR})$ aufgezeichnet. Ihre Intensitäten skalieren – wie man es bei einem solchen nichtlinearen Prozeß erwartet – linear mit der Intensität des Anregungsimpulses und quadratisch mit der des Pumpimpulses.

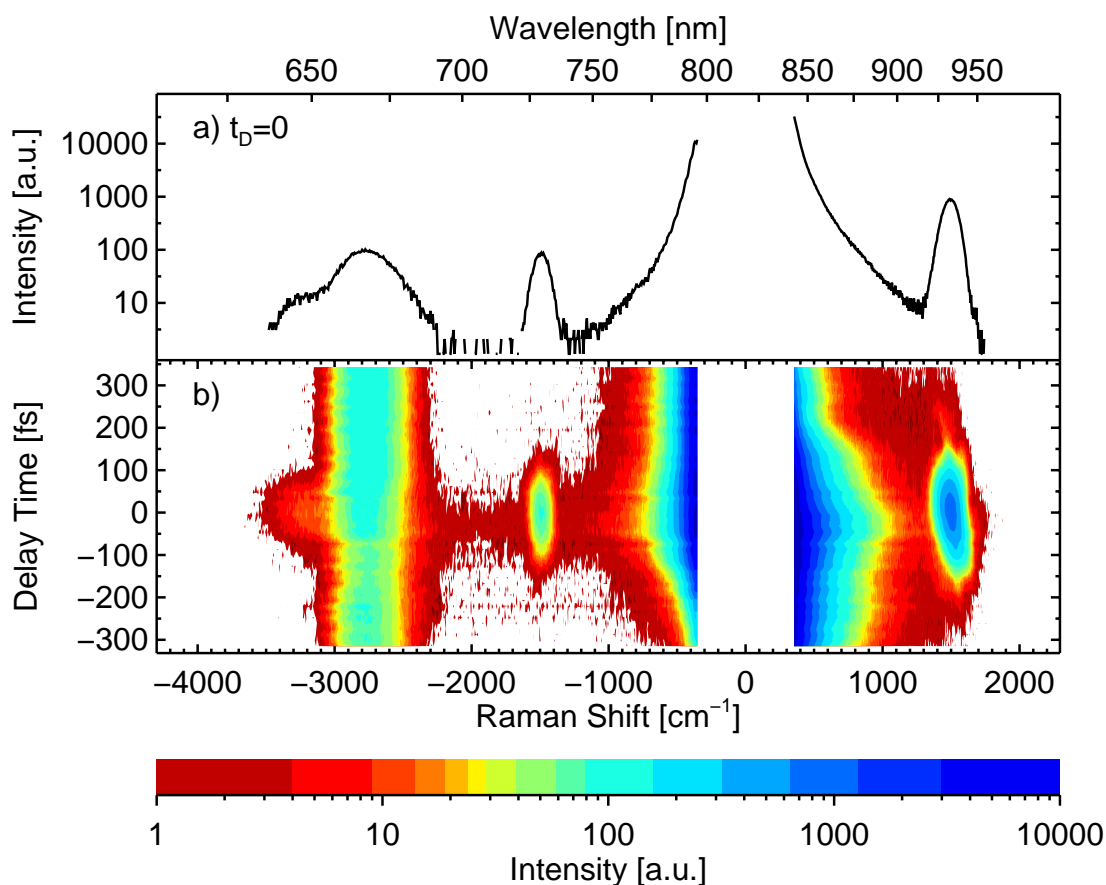


Abbildung 4.7.: Streusignal bei nichtresonanter Anregung von reinem CCl_4 . Oben: Intensität zum Zeitnullpunkt. Unten: 2D-Darstellung der detektierten Intensität in Abhängigkeit von Frequenz und Verzögerungszeit. Zum Zeitnullpunkt erreicht ein „Anregungsimpuls“ der Frequenz 3000 cm^{-1} und der Energie $1\text{ }\mu\text{J}$ die Probe. Der Abtastimpuls der Zentralwellenlänge 818 nm und der Energie $0.2\text{ }\mu\text{J}$ erreicht nach der Verzögerungszeit t_D das Probenvolumen. Der Bündeldurchmesser beider Lichtimpulse beträgt etwa $80\text{ }\mu\text{m}$. Der spektrale Bereich, in dem die Notch-Filter das Signal blocken, ist ausgeblendet. Mehrere nichtlineare Beiträge zum Signal sind erkennbar: Frequenzverfünffachung des Anregungsimpulses (zentriert um 666 nm) und Kreuzkorrelation zweiter Ordnung (zentriert um 728 nm und 932 nm). Letztere wird in zweiter spektraler Ordnung beobachtet. Ein Teil des ohne Anregungsimpuls erhaltenen Signals wurde subtrahiert.

- ii) Ein Signalmaximum bei 666 nm, dessen Intensität nicht von der Verzögerungszeit t_D abhängt, kann als fünfte Harmonische des Anregungsimpulses gedeutet werden. Diese Interpretation konnte durch die spektrale Position dieses Signals und durch die Abhängigkeit seiner Intensität von der des Anregungsimpulses verifiziert werden. Bei anderen Messungen konnte auch die Erzeugung der siebten Harmonischen¹ des Pumpimpulses nachgewiesen werden. Diese Frequenzvervielfachung des infraroten Anregungsimpulses in der Probe wurde auch bei Pikosekundenimpulsen beobachtet. Hierbei konnte die Intensität der Harmonischen durch Absorptionsbanden, die spektral nahe zum Anregungsimpuls liegen, noch erhöht werden [Zürl und Graener, 1998].
- iii) Die Flanken der sehr breiten und intensiven Stokes- und Anti-Stokes-Banden der totalsymmetrischen C-Cl-Streckschwingung von CCl_4 bei 460 cm^{-1} sind im Spektrum noch erkennbar². Das Streusignal verschiebt sich vor dem Zeitnullpunkt zu längeren, nach dem Zeitnullpunkt zu kürzeren Wellenlängen. Dies könnte durch Kreuzphasenmodulation verursacht sein. Ähnliche Effekte wurden in der Absorptionsspektroskopie beobachtet [Hamm et al., 1997]. Der intensive Anregungsimpuls initiiert hierbei durch den optischen Kerr-Effekt eine Brechungsindexänderung von Probe und Probenküvette am Zeitnullpunkt, wodurch eine Frequenzänderung des weniger intensiven Abtastimpulses resultiert. Die hier beobachteten Frequenzverschiebungen des Abtastimpulses stimmen qualitativ mit theoretischen Überlegungen zur Kreuzphasenmodulation überein, die bei $t_D < 0$ eine Rotverschiebung des Abtastimpulses und bei $t_D > 0$ eine Blauverschiebung desselben vorhersagen [Zurek, 1996].
- iv) Am Zeitnullpunkt wird ein sehr schwaches Signal bei $\omega_L + \omega_{IR}$ detektiert, also an derselben spektralen Position, an der das Anti-Stokes-Ramansignal einer resonanten Schwingungsmode erschiene. Da in dieser Probe jedoch keine resonanten Moden vorliegen, kann dieser Effekt ausgeschlossen werden. Auch die Erzeugung der Summenfrequenz ist aus Symmetriegründen in der isotropen Flüssigkeit verboten, sie könnte allerdings an den Grenzflächen zwischen Probe und Küvette erfolgen. Ebenso sind Verunreinigungen in der Probe denkbar, die zu Zwei-Quanten-Fluoreszenz führen. Hierbei würde man allerdings eine spektral breitere Bande erwarten.

Dieses zusätzliche Signal am Zeitnullpunkt bei der Frequenz $\omega_L + \omega_{IR}$ tritt bei allen Messungen auf und zeigt ein zur Kreuzkorrelationsfunktion proportionales zeitliches Verhalten. Sind in der Nähe der spektralen Position dieses Signals Schwingungsbanden vorhanden, so ist auch ein resonanter kohärenter Effekt als Ursache denkbar: Die Moleküle schwingen unmittelbar nach der Infrarotanregung gleichphasig. Daher sind Interferenzeffekte zwischen abgestrahlten Ramanphotonen verschiedener Moleküle denkbar und die Streubeiträge der einzelnen Moleküle können nicht mehr wie in Abschnitt 2.4 erfolgt inkohärent addiert werden. Da hier wegen der großen Unterschiede

¹Aus Symmetriegründen ist in isotropen Medien nur die Erzeugung Harmonischer ungerader Ordnung erlaubt.

²Der Frequenzbereich, in dem die Notchfilter das Streusignal blocken, ist in Abb. 4.7 nicht gezeigt.

im Brechungsindex bei ω_L und ω_{IR} die Phasenanpassungsbedingung für derartige kohärente Prozesse nicht erfüllt ist, sollten die Intensitäten ihrer verursachten Signale wiederum reduziert sein. Bei der hier realisierten hohen Sensitivität kann aber auch dieser nichtphasenangepaßte Effekt noch zu beobachten sein.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Signale der Effekte i) und ii) aus Phasenanpassungsgründen gerichtet unter kleinen Winkeln in Vorwärtsrichtung abgestrahlt werden. Sie können daher wegen der Abschattung durch den kleinen Spiegel des Mikroskopobjektives (vgl. Abb. 3.9) nicht direkt auf den CCD-Array abgebildet werden. Es gelangt vielmehr nur die ihrerseits verursachte Rayleighstreuung zum Detektor. Die Signale aus i) sind derart intensiv, daß sie problemlos mit bloßem Auge bzw. mit einem Infrarot-Sichtgerät beobachtet werden können.

Die oben beschriebenen diversen nichtlinearen Hintergrundsignale begrenzen die maximale Impulsenergie des Abtastimpulses auf etwa $5 \mu\text{J}$ bei einem Fokaldurchmesser von $100 \mu\text{m}$ und einer Impulsdauer von etwa 400 fs . Intensivere Abtastimpulse verursachen Hintergrundsignale und dadurch auch Streulicht im Spektrometer in einer Größenordnung, die das Anti-Stokes-Ramansignal vollständig überdeckte.

Die Summenfrequenzsignale nach i) stellen jedoch nicht ausschließlich ein störendes Hintergrundsignal dar, sie können vielmehr in folgender Weise zur Kalibration des Spektrometers und zur Charakterisierung der Impulsdauern verwendet werden:

- Da die Signale nur am Zeitnullpunkt auftreten, kann mit ihrer Hilfe der Zeitnullpunkt sehr genau festgelegt werden.

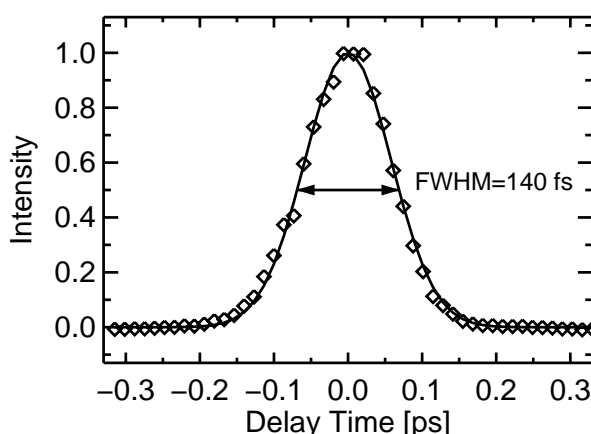


Abbildung 4.8.: Kreuzkorrelationsfunktion zweiter Ordnung, gemessen mit CCl_4 als Probensubstanz

- Da die Signale bei den Frequenzen $\frac{1}{2} \cdot (2 \cdot \omega_L \pm \omega_{IR})$ im Spektrum auftreten, sind ihre spektralen Positionen auf einer frequenzlinearen Skala symmetrisch zur Wellenlänge des Abtastimpulses ω_L . Somit ist der Nullpunkt der Skala der Ramanverschiebung auch in den Meßdaten genau festgelegt, d.h. auch ohne vorherige Kenntnis der Frequenz ω_L kann die Ramanverschiebung in den Meßdaten exakt bestimmt werden.
- Der Abstand der Summenfrequenzsignale, die bei $\frac{1}{2} \cdot (2 \cdot \omega_L \pm \omega_{IR})$ im aufgezeichneten Spektrum auftreten, entspricht genau ω_{IR} . Er kann daher zur genauen Messung der Zentralfrequenz des infraroten Anregungsimpulses benutzt werden, ohne daß hierfür ein infrarotsensitiver Detektor nötig ist.
- Da in das Signal die Intensität des Abtastimpulses quadratisch eingeht, entspricht der Zeitverlauf ihres Signales dem einer Kreuzkorrelation zweiter Ordnung (vgl. [Diels und Rudolph, 1996]). Nimmt man nun zeitlich gaußförmige Impulse an, kann aus der Halbwertsbreite FWHM_1 der Kreuzkorrelationsfunktion erster Ordnung und derjenigen zweiter Ordnung FWHM_2 direkt auf die Halbwertsbreite FWHM_{IR} des Anregungsimpulses und derjenigen des Abtastimpulses FWHM_L geschlossen werden. Sie berechnet sich dann zu

$$\text{FWHM}_L = \sqrt{-2 \text{FWHM}_2^2 + 2 \text{FWHM}_1^2} \quad (4.2)$$

$$\text{FWHM}_{IR} = \sqrt{-\text{FWHM}_1^2 + 2 \text{FWHM}_2^2} \quad (4.3)$$

In Abb. 4.8 ist der zeitliche Verlauf des Signales bei $(2 \cdot \omega_L \pm \omega_{IR})$ und die Anpassung der Daten an einen gaußförmigen Signalverlauf zu sehen. Die Halbwertsbreite beträgt hier 140 fs. Unmittelbar nach diesem Experiment wurde die Kreuzkorrelationsfunktion gemessen, die in Abb. 4.6 zu sehen ist. Deren Halbwertsbreite beträgt 160 fs. Mit (4.2) und (4.3) kann dann auf Halbwertsbreiten des Anregungsimpulses von $\text{FWHM}_{IR} = 120$ fs und des Abtastimpulses von $\text{FWHM}_L = 110$ fs geschlossen werden. Das Zeit-Bandbreite-Produkt der infraroten Anregungsimpulse entspricht damit etwa dem für gaußförmige Impulse theoretisch kleinstmöglichen Wert von 0.44.

4.4. Systemparameter im Überblick

Zum Abschluß dieses Kapitels sind hier die Parameter des experimentellen Systems tabellarisch zusammengefaßt:

Gesamtsystem:	
Repetitionsrate	1 kHz
Zeitauflösung ^{a)}	160 fs - ca. 1 ps
Anregungsimpuls:	
Frequenz ^{b)}	2500 cm ⁻¹ - 4000 cm ⁻¹
Bandbreite ^{c)}	90 cm ⁻¹ - 130 cm ⁻¹
Impulsdauer	ca. 120 fs
Energie ^{c)}	1.5 µJ - 3.5 µJ
Fokaldurchmesser	ca. 100 µm
Abtastimpuls:	
Wellenlänge	815 nm
Bandbreite ^{b)}	240 cm ⁻¹ - 15 cm ⁻¹
Impulsdauer ^{a)}	110 fs - ca. 1 ps
Energie ^{b)}	1 µJ - 5 µJ
Fokaldurchmesser	ca. 100 µm
Ramanspektrometer:	
Probenküvette	Durchflußküvette mit 1 mm Schichtdicke aus OH-freiem Quarzglas Suprasil 300™
Rauschen	ca. 5 Photonen rms
Quanteneffizienz Detektor	70%-80%
Gittereffizienz	70%-85%
Notch-Filter-Transmission	je 85%
erfaßter Raumwinkel	ca. 0.7 sr
spektrale Auflösung ^{d)}	< 100 cm ⁻¹ für ein Gitter mit 300 l/mm < 200 cm ⁻¹ für ein Gitter mit 150 l/mm

a) Einstellbar über die Bandbreite des Abtastimpulses

b) Einstellbar

c) Abhängig vom verwendeten Kristall (LiJ0₃ bzw. KTA)

d) Bei einem Fokaldurchmesser des Abtastimpulses von 100 µm bei offenem Eintrittsspalt. Die Auflösung kann durch Schließen des Eintrittsspalt erhöht werden.

4. *Charakterisierung des experimentellen Systems*

„I admit it's getting better,
A little better all the time.“

Paul McCartney

5. Experimentelle Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde die Schwingungsenergieumverteilung in 1,1-Dichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, Cyclohexan und Cyclopentan nach einer Besetzung von C-H-Streckschwingungen untersucht. Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Anti-Stokes-Ramanmessungen nach resonanter Infrarotanregung werden in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels vorgestellt. Ihnen vorangestellt ist jeweils eine kurze Analyse des Schwingungsspektrums des untersuchten Moleküls – insbesondere im Spektralbereich der C-H-Streckschwingungen. Abschließend wird die Anpassung exponentieller Modellfunktionen und einfacher Ratengleichungssysteme an die gemessene Besetzungsdynamik diskutiert.

Die experimentelle Vorgehensweise wird im Zusammenhang mit den Untersuchungen von 1,1-Dichlorethylen in Abschnitt 5.1 detailliert beschrieben. Sie ist bei den Untersuchungen der weiteren Moleküle identisch; auf eine genauere Beschreibung wird daher dort verzichtet.

Die Moleküle wurden in den Experimenten jeweils in Tetrachlormethan (CCl_4) gelöst. Es wurde *Tetrachlorkohlenstoff für die Spektroskopie, Uvasol*[®] (Katalog Nr. 102209) von MERCK-Schuchardt bezogen und ohne weitere Aufbereitung verwendet. Bei CCl_4 handelt es sich um ein unpolares Molekül, dessen Fundamentalschwingungen im Frequenzbereich kleiner als 800 cm^{-1} liegen. Eine höherfrequente, im Infrarot- und Ramanspektrum von CCl_4 auftretende schwache Bande bei 1539 cm^{-1} wird Kombinationstönen zugeordnet [Herzberg, 1945]. Sie befindet sich im Spektralbereich der C-H-Biegeschwingungen der untersuchten Moleküle. Eine resonante Energieübertragung von den untersuchten Substanzen auf CCl_4 ist im Spektralbereich der angeregten C-H-Streckschwingungsmoden nicht möglich. Sie ist erst im niederfrequenteren Spektralbereich der C-H-Biegeschwingungen denkbar. Da CCl_4 unpolar ist, bestehen nur geringe Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. CCl_4 eignet sich daher sehr gut als Lösungsmittel.

Von allen Substanzen wurden sowohl Infrarot- als auch Stokes-Ramanspektren aufgenommen¹. Dazu wurde ein FTIR Spektrometer (Bruker IFS 66) sowie das vorgestellte Raman-

¹Die Infrarotabsorption wird in den folgenden Abschnitten stets in Einheiten von $a \log \frac{I_0}{I}$ angegeben. I_0 ist hierbei die Intensität der auf die Probe einfallenden Strahlung, I die Intensität der transmittierten Strahlung. a stellt einen willkürlichen Skalierungsfaktor dar.

5. Experimentelle Ergebnisse

spektrometer verwendet – jedoch mit der 488 nm Laserlinie eines Ar⁺-Lasers als Lichtquelle und Gittern mit 600 Linien/mm (für die Übersichtsspektren) bzw. 1800 Linien/mm (für den C-H-Streckschwingungsbereich).

Die Messungen der Infrarot-Übersichtsspektren erfolgten an den Molekülen in flüssiger Phase in einer Küvette mit BaF₂-Fenstern. Da BaF₂ bei kleineren Frequenzen als 750 cm⁻¹ absorbiert, brechen die Spektren bei dieser Frequenz ab. Anhang C zeigt Infrarotspektren der untersuchten Moleküle aus [Pachtler et al., 1988], die sich im niederfrequenten Bereich bis 400 cm⁻¹ erstrecken.

Die Polarisation des Raman-Abtastimpulses war in den zeitaufgelösten Experimenten gegenüber der des infraroten Anregungsimpulses um etwa 70° gedreht. Dadurch wurde erreicht, daß der Einfluß sowohl von nichtlinearen Effekten am Zeitnullpunkt als auch von Rotationsdepolarisation gering ist (vgl. dazu auch A.2). Die Detektion des ramangestreuerten Lichts erfolgte weitgehend unpolarisiert².

Das Schwingungsspektrum aller untersuchter Moleküle wurde mit Hilfe der quantenchemischen Programmpakete *Gaussian 98* [Frisch et al., 1998] und *DMol* [DMol, 1996] berechnet. Es wurde dabei jeweils eine selbstkonsistente ab-initio-Berechnung nach der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt³. Diese Methodik liefert zur Zeit die genauesten routinemäßig erhältlichen theoretischen Vorhersagen von Schwingungsspektren in harmonischer Näherung [Eichinger, 1999, Nonella, 1999]. 1998 wurde der Nobelpreis für Chemie Walter Kohn und John Pople verliehen. Walter Kohn erhielt den Preis für die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie, John Pople für die Entwicklung von quantenchemischen Computermethoden und – von der schwedischen Akademie der Wissenschaften explizit erwähnt – für die Entwicklung des Programmpakets *Gaussian*.

Beim Vergleich von berechneten und gemessenen Spektren muß berücksichtigt werden, daß bei der Rechnung Lösungsmiteleinflüsse vernachlässigt wurden. Zwar bietet das Programmpaket *DMol* die Möglichkeit mit einem einfachen „cavity“-Modell die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu berücksichtigen, die damit erzielten Ergebnisse waren jedoch nicht zufriedenstellend.

Das Programmpaket *Gaussian 98* erlaubt im Gegensatz zu *DMol* auch die Berechnung von Ramanspektren. Infrarotspektren lassen sich mit beiden Programmpaketen berechnen.

²Es wurden bei der Detektion des ramangestreuerten Lichts keine Polarisatoren eingesetzt. Da die Effizienz des Reflexionsgitters im Spektrometer jedoch geringfügig polarisationsabhängig ist, erfolgte die Detektion nicht vollständig polarisationsunabhängig. Um das zu erreichen, müßte ein Depolarisator zwischen Probe und Spektrometer eingesetzt werden. Dies bedeutete jedoch zusätzliche Reflexionsverluste.

³Als Dichtefunktional wurde jeweils das weithin anerkannte gradientenkorrigierte Funktional BLYP eingesetzt. Die Programmpakete *Gaussian 98* und *DMol* entwickeln die Molekülorbitale nach unterschiedlichen Basisfunktionen: *Gaussian 98* verwendet eine Basis aus Gaußfunktionen, *DMol* numerische Basisfunktionen. Bei den Berechnungen wurde im Falle von *Gaussian 98* der mit „6-31G****“ bezeichnete Basisfunktionensatz benutzt, im Falle von *DMol* der Basissatz „DNP“.

5.1. 1,1-Dichlorethylen

5.1.1. Schwingungsspektrum und Bandenzuordnung

Die Struktur von 1,1-Dichlorethylen ist in Abb. 5.1 dargestellt. Das Molekül ist planar und besitzt C_{2v} -Symmetrie.

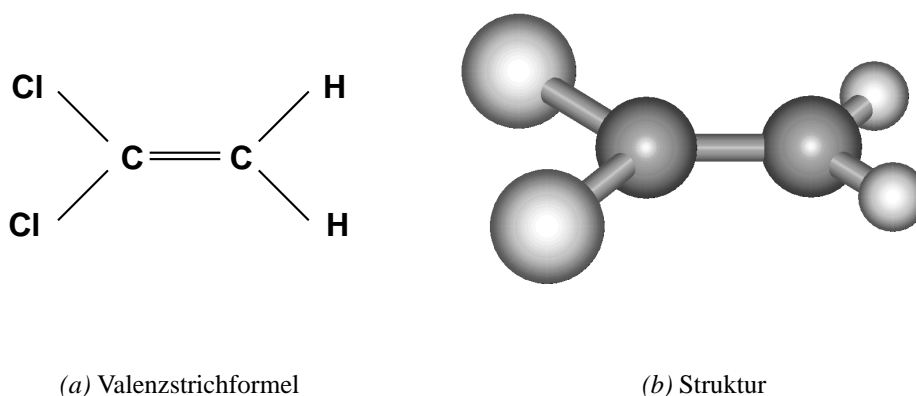


Abbildung 5.1.: 1,1-Dichloroethylen

Da 1,1-Dichlorethylen kommerziell nicht in spektroskopischer Qualität erhältlich ist, wurde für die Untersuchungen *1,1-Dichlorethylen (stabilisiert mit 200 ppm Hydrochinonmonomethylether) zur Synthese (Katalog Nr. 803209)* von MERCK-Schuchardt bezogen und ohne weitere Aufbereitung verwendet (Reinheit > 99%).

Die gemessenen und die berechneten Schwingungsspektren sind in Abb. 5.2 zu sehen, ein weiteres Infrarotspektrum aus [Pachtler et al., 1988] ist in Abb. C.1 in Anhang C zu finden. Das Ramanspektrum Abb. 5.2e) wurde bei paralleler Polarisation von Laser und Detektion aufgenommen. Die spektrale Empfindlichkeit des Ramanspektrometers wurde dabei nicht korrigiert.

Die quantenchemischen Berechnungen liefern nur die Frequenz und die Intensität einer Spektrallinie. Damit die berechneten Spektren mit den gemessenen auf einfache Weise verglichen werden können, wurden sie mit den Halbwertsbreiten der entsprechenden gemessenen Spektrallinien lorentzförmig verbreitert. Die mit *Gaussian 98* berechneten absoluten Ramanstreuquerschnitte wurden um den $(\omega_{\text{Laser}} - \omega_{\text{Molekül}})^4$ -Term und den berechneten Depolarisationsgrad korrigiert, um den Vergleich mit dem gemessenen Spektrum zu ermöglichen.

Die Frequenzen der zwölf Fundamentalschwingungen und deren Zuordnung sind in Tabelle

5. Experimentelle Ergebnisse

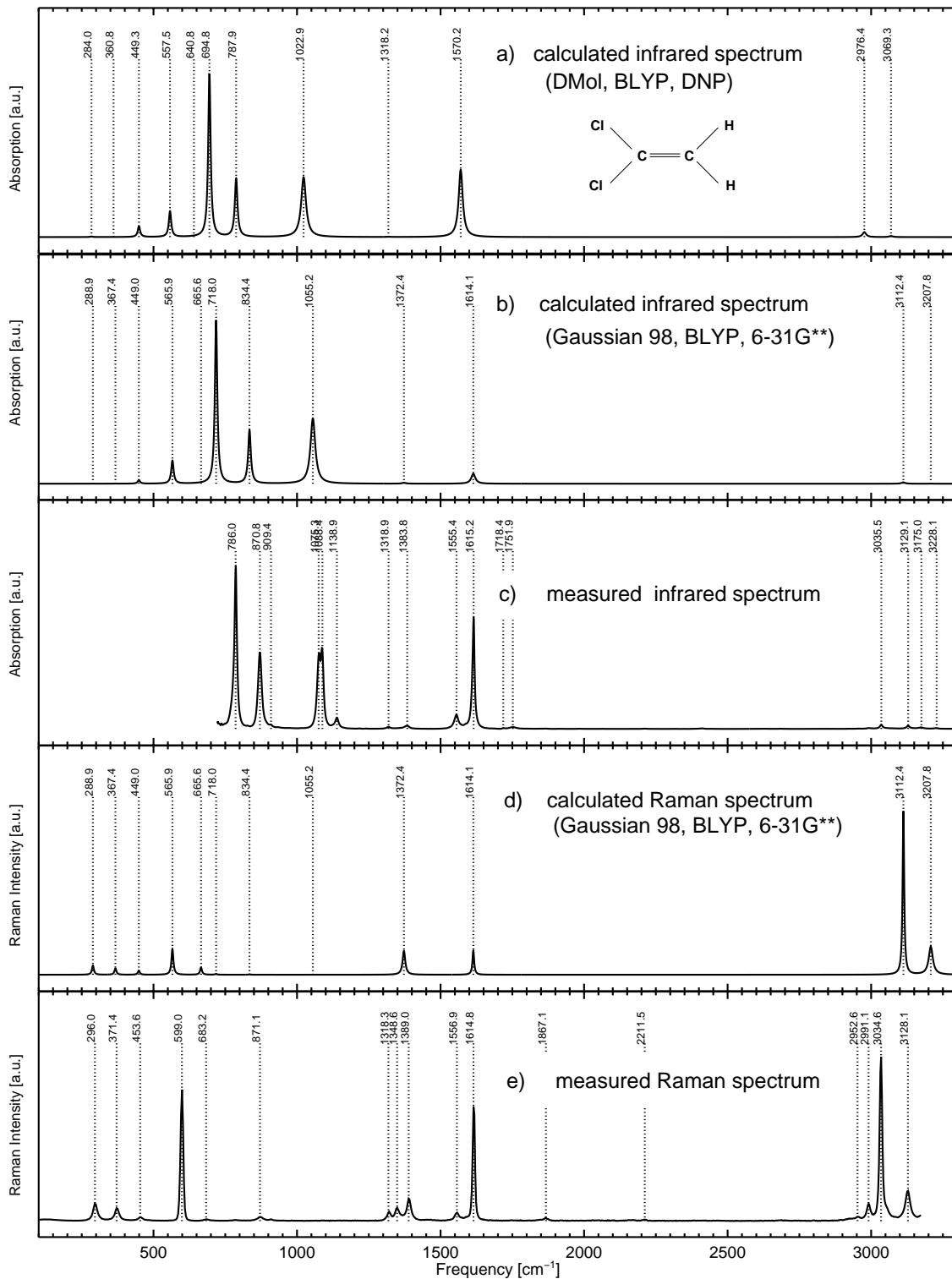


Abbildung 5.2.: Schwingungsspektrum von 1,1-Dichlorethylen in flüssiger Phase. (Erläuterungen siehe Text.)

5.1 zusammengefaßt.

Man erkennt anhand von Abb. 5.2 eine gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Spektren. Hierbei ergaben die Rechnungen mit *Gaussian 98* die Schwingungsfrequenzen in höherer Genauigkeit als jene mit *DMol*.

Leider war die Berechnung der Frequenzen der beiden hochfrequenten C-H-Streckschwingungen mit den größten Fehlern behaftet. Sie wurden von *Gaussian 98* um ca. 80 cm^{-1} zu hoch berechnet. Ihr berechneter Frequenzabstand weist jedoch nur einen Fehler von 2 cm^{-1} auf.

Das Programmpaket *DMol* berechnete die Intensitäten der Infrarotabsorptionsbanden genauer. Die Raman-Intensitäten wurden mit *Gaussian 98* jeweils im niederfrequenten Bereich unter 2000 cm^{-1} als auch im hochfrequenten Bereich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment bestimmt. Allerdings sind im Vergleich zum Experiment die Intensitäten der beiden hochfrequenten Schwingungsbanden etwa um einen Faktor vier zu hoch gegenüber den niederfrequenten Schwingungsbanden. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die experimentellen Daten ohne Korrektur der spektralen Empfindlichkeit des Ramanspektrometers dargestellt sind. Ebenso weist das experimentelle Ramanspektrum im Bereich der C-H-Biegeschwingung bei 1389 cm^{-1} starke Fermiresonanzen auf. Deren Intensitäten müssen addiert werden, um diese sinnvoll mit der berechneten Intensität vergleichen zu können.

Die beiden C-H-Streckschwingungen ν_7 und ν_1 , die sowohl infrarot- als auch ramanaktiv

Symmetrie (Aktivität)	Zu- ord.	Frequenz (gemessen)		Frequenz (berechnet)		Bemerkung
		Infrarot ^{a)}	Raman ^{b)}	<i>Gaussian</i>	<i>DMol</i>	
a ₁ (IR+Raman)	ν_1	3035.3	3034.8	3112	2976	symm. CH ₂ -Streckschwingung
	ν_2	1614.3	1614.8	1614	1570	C=C-Streckschwingung
	ν_3	1389.6	1389.0	1372	1318	CH ₂ -Biegeschwingung
	ν_4	601	599.3	565	557	symm. CCl ₂ -Streckschwingung
	ν_5	298.6	296.0	289	284	CCl ₂ -Biegeschwingung
a ₂ (Raman)	ν_6	-	683.0	665	641	Torsionsschwingung
b ₁ (IR+Raman)	ν_7	3129.3	3128.1	3207	3069	antisymm. CH ₂ -Streckschwingung
	ν_8	1075.8	-	1055	1023	CH ₂ -Pendelschwingung
	ν_9	785.4	785.8	718	695	antisymm. CCl ₂ -Streckschwingung
	ν_{10}	373.1	371.4	367	361	CCl ₂ -Pendelschwingung
b ₂ (IR+Raman)	ν_{11}	867.9	871.8	834	788	CH ₂ -Kippschwingung
	ν_{12}	454.5	454.4	449	449	CCl ₂ -Kippschwingung

a) Aus [Winter und Hummel, 1966], Infrarotspektrum in flüssiger Phase

b) Eigene Messungen

Tabelle 5.1.: Symmetrie und Frequenzen der Fundamentalschwingungen von 1,1-Dichlorethylen. Alle Frequenzangaben sind in $[\text{cm}^{-1}]$. Die Numerierung der Normalschwingungen entspricht der in [Winter und Hummel, 1966].

5. Experimentelle Ergebnisse

sind, wurden in den zeitaufgelösten Messungen selektiv durch kurze infrarote Lichtimpulse angeregt⁴. Im Spektralbereich der C-H-Streckschwingungen treten starke Fermiresonanzen auf. Da diese bei der Schwingungsenergielaxation eine wesentliche Rolle spielen, soll der Spektralbereich um 3100 cm^{-1} genauer betrachtet werden. Abb. 5.3 zeigt das Infrarot- und Ramanspektrum des in CCl_4 gelösten Moleküls in diesem Spektralbereich in höherer Auflösung. Neben den Schwingungsbanden von ν_7 und ν_1 sind die Banden mehrerer Ober- und Kombinationstöne in den Spektren erkennbar.

Die Werte für Intensität und Halbwertsbreite in Tabelle 5.2 wurden durch eine Anpassung von Lorentzprofilen an die Daten ermittelt. Die Ramanspektren wurden in 180° -Geometrie bei paralleler bzw. senkrechter Polarisation von Laser und Detektion aufgenommen. Die Orientierungsmittelung der Ramanstreuung ergibt in der 180° -Geometrie ebenfalls die in (2.45), (2.46) und (2.47) für die 0° -Geometrie berechneten Werte. Das Intensitätsverhältnis der Ramanbanden bei senkrechter bzw. paralleler Polarisation von Laser und Detektion beträgt demnach bei unpolarisierten Banden 0.75. Bei den polarisierten Banden totalsymmetrischer Schwingungen nimmt dieses Verhältnis kleinere Werte an.

⁴Wegen der starken Fermiresonanzen werden die Banden bei 3129 cm^{-1} und bei 3035 cm^{-1} im Infrarot- und im Ramanspektrum nicht durch reine Schwingungsübergänge innerhalb der Moden ν_7 bzw. ν_1 verursacht. Wir sind uns dieser Situation bewusst, bezeichnen die beiden Schwingungsbanden im folgenden zur Vereinfachung dennoch mit ν_7 und mit ν_1 .

Zuordnung ^{a)}	Symmetrie	Raman			Raman \perp			Infrarot		
		Fre-quenz	FWHM	In-tens.	Fre-quenz	FWHM	In-tens.	Fre-quenz	FWHM	Ab-sorp.
$\nu_2 + \nu_{11} + \nu_{12}$	A_1	2922	7.2	0.1				2921	7.7	0.6
?		2938	5.1	0.1				2935	11.8	0.3
$\nu_3 + 2\nu_6$	A_1	2953.3	9.5	0.4				2953	14.5	1.6
$\nu_3 + 2\nu_9$	A_1									
$\nu_2 + \nu_3$	A_1	2990.9	10.1	2.4	2990.7	27.6	0.26	2990.9	15.5	6.6
ν_1	a_1	3035.5	6.6	21.4	3035.5	13.0	1.32	3035.6	10.6	23.5
?		3057	14.4	1.7	3052	30.6	0.29	3056	50.2	14.3
ν_7	b_1	3129.7	17.2	8.3	3129.7	17.2	7.00	3130.1	13.4	22.7
$\nu_2 + 2\nu_9$ ^{b)}	A_1	3174	19.4	1.1				3173	29.2	24.6
$2\nu_2$	A_1	3228	11.9	0.2				3228	18.6	8.5

^{a)} Quelle: [Winter und Hummel, 1966] und [Yamaoka und Machida, 1980]. Es ist jeweils die Zuordnung des Schwingungsübergangs mit dem größten Anteil an der Fermiresonanz angegeben.

^{b)} Diese Bande ist in [Kolmeder et al., 1982] und der dort angegebenen Quelle [Sverdlov et al., 1974] dem Kombinationston $\nu_2 + \nu_6 + \nu_{11}(B_1)$ zugeordnet.

Tabelle 5.2.: Zuordnung der in Abb. 5.3 auftretenden Spektralbanden von 1,1-Dichlorethylen im Bereich um 3000 cm^{-1} . Die Intensitäten und die Halbwertsbreiten der Banden wurden durch Anpassung von Lorentzprofilen ermittelt. Die Frequenz- und Halbwertsbreitenangaben sind in $[\text{cm}^{-1}]$, die Absorptions- und Intensitätsangaben in willkürlichen Einheiten. Die Skalierung der Ramanintensitäten ist jedoch für beide gemessenen Polarisationen gleich.

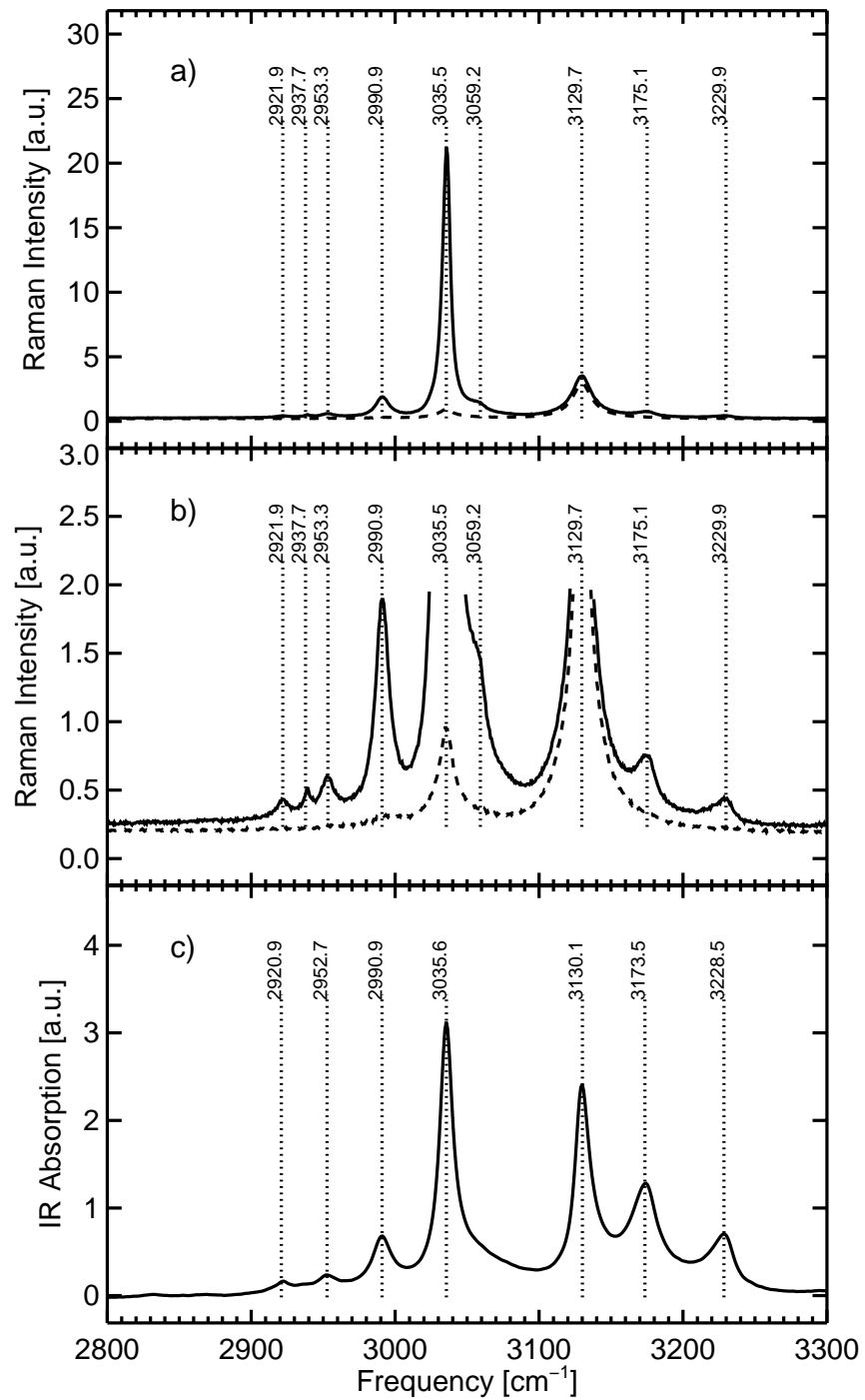


Abbildung 5.3.: Raman- und Infrarotspektrum von 1,1-Dichlorethylen im Bereich der C-H-Streckschwingungen. a),b) Ramanspektrum in 180° -Geometrie bei paralleler Polarisation von Laser und Detektion (durchgezogene Kurve) und bei zueinander senkrechter Polarisation von Laser und Detektion (gestrichelte Kurve). c) FTIR-Spektrum.

Die in Tabelle 5.2 angegebene Zuordnung ist keineswegs gesichert. Sie wird durch überlappende Schwingungsbanden und die Vielfalt an Möglichkeiten, Kombinationstöne zu bilden, erschwert. Für die Untersuchung der Schwingungsrelaxation der C-H-Streckschwingungen ist die genaue Zuordnung der Schwingungsbanden nicht notwendig. Es ist vielmehr von Bedeutung, ob bei einer Spektralbande eine Fermiresonanz mit der symmetrischen C-H-Streckschwingung ν_1 oder mit der antisymmetrischen ν_7 vorliegt.

In Tabelle 5.2 werden alle Schwingungsbanden außer derjenigen, die ν_7 selbst zugeordnet werden kann, auf Fermiresonanzen mit ν_1 zurückgeführt. In [Kolmeder et al., 1982] wird abweichend davon die bei 3174 cm^{-1} auftretende Spektralbande einer Fermiresonanz mit ν_7 zugeordnet. Dagegen sprechen jedoch folgende Argumente:

- i) Die Schwingungsbewegung einer Fermiresonanz mit ν_7 muß B1-Symmetrie aufweisen. Dann müßte die zugehörige Ramanbande vollständig depolarisiert sein. In Abb. 5.3b) erkennt man jedoch genau das Gegenteil: Die Ramanbande ist im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständig polarisiert.
- ii) Die Infrarotabsorption der Fermiresonanz bei 3174 cm^{-1} und der von ν_1 und ν_7 ist von vergleichbarer Größenordnung. Da, liegt keine Fermiresonanz vor, die Oszillatorstärke von Mehrquantenübergängen um Größenordnungen geringer ist als diejenige von Einquantenübergängen, muß die große Oszillatorstärke der Absorptionsbande bei 3174 cm^{-1} von der durch die Fermiresonanz eingemischten Normalmode stammen.

Die in Abb. 5.2 vorgestellten quantenchemischen Rechnungen, die die Fermiresonanzen nicht berücksichtigen, wurden durchgeführt, um einen Hinweis auf die Oszillatorstärke der Fundamentalübergänge zu erhalten. Die Ergebnisse sind nochmals in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. In beiden quantenchemischen Rechnungen – die allerdings im Detail voneinander abweichen – ist der Absorptionsquerschnitt von ν_1 erheblich größer als der von ν_7 . Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Oszillatorstärke der Fermiresonanz bei 3174 cm^{-1} auf die Beimischung von ν_1 zurückzuführen ist.

Addiert man die Infrarotabsorption aller Banden im Bereich der C-H-Streckschwingungen ausgenommen der ν_7 -Schwingungsbande, so liegt das Verhältnis dieser Summe zur Absorption der ν_7 -Bande schon viel näher am berechneten Wert (vgl. Tabelle 5.3).

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen sind allerdings nicht ausreichend genau, um weitergehende Schlüsse zu ziehen.

- iii) Dem nächsten Abschnitt vorausgreifend soll an dieser Stelle bereits erwähnt werden, daß auch die Messungen zur Schwingungsenergielaxation auf eine wesentlich stärkere Kopplung von ν_1 als von ν_7 an die Ober- und Kombinationstöne niederenergetischer Schwingungen schließen lassen.

Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹]	ν_1	ν_7
Experimentell	3035	3130
Berechnet (<i>DMol</i>)	2976	3069
Berechnet (<i>Gaussian 98</i>)	3112	3208
Infrarotabsorption [%]		
Experimentell	51	49
Experimentell (linke Spalte: ν_1 und Fermi-resonanzen)	78	22
Berechnet (<i>DMol</i>)	82	18
Berechnet (<i>Gaussian 98</i>)	93	7
Ramanintensität [%]		
Experimentell	60	40
Experimentell (linke Spalte: ν_1 und Fermi-resonanzen)	66	34
Berechnet (<i>Gaussian 98</i>)	58	42
Raman-Depolarisationsgrad^{a)}		
Experimentell	0.06	0.84 ^{b)}
Berechnet (<i>Gaussian 98</i>)	0.10	0.75

a) Intensität bei gekreuzter Polarisierung von Laser und Detektion im Verhältnis zu der Intensität bei paralleler Polarisierung in 0°- oder 180°-Detektionsgeometrie.

b) Der größte bei nichtresonanter Ramanstreuung erzielbare Depolarisationsgrad beträgt in der vorliegenden Geometrie 0.75. Die Intensitätsmessung weist also einen Fehler von ca. 15% auf.

Tabelle 5.3.: C-H-Streckschwingungen von 1,1-Dichlorethylen. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten für Frequenz, Intensität und Depolarisationsgrad. Die experimentellen Daten sind durch starke Fermiresonanzen beeinflusst.

5.1.2. Schwingungsenergielaxation nach resonanter Infrarotanregung

Für die zeitaufgelösten Messungen wurde eine Lösung von 1,1-Dichlorethylen in CCl_4 im Volumenverhältnis 1:1 verwendet. In einem ersten Experiment wurde die Zentralwellenlänge des infraroten Anregungsimpulses auf 3140 cm^{-1} eingestellt, wodurch überwiegend eine Besetzung der antisymmetrischen C-H-Streckschwingung ν_7 erfolgte. Die Intensität des erhaltenen Anti-Stokes-Streulichtes ist in Abb. 5.4 (oben) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit des Abtastimpulses und der Ramanverschiebung aufgetragen. Dann wurde der Anregungsimpuls auf 3020 cm^{-1} zentriert, wodurch die symmetrische C-H-Streckschwingung ν_1 am Zeitnullpunkt besetzt wurde (Abb. 5.4 (unten)).

Die spektrale Breite der infraroten Anregungsimpulse betrug in beiden Experimenten 100 cm^{-1} , ihre Energie $2\text{ }\mu\text{J}$ bei der Anregung von ν_7 und $1.8\text{ }\mu\text{J}$ bei der Anregung von ν_1 . Da die Absorptionsbanden von ν_1 und ν_7 eine kleinere spektrale Breite aufweisen als die verwendeten Anregungsimpulse, war die im molekularen Schwingungssystem deponierte Energie jedoch geringer. Die große spektrale Breite des Anregungsimpulses führte jeweils auch zu einer geringfügigen Besetzung der C-H-Streckschwingung, auf die der Anregungsimpuls nicht resonant abgestimmt war.

In den Messungen wurde ein spektral eingeschränkter Abtastimpuls verwendet. Wie in Abb. 5.4 zu erkennen ist, konnten dadurch die Streusignale der beiden C-H-Streckschwingungsbanden getrennt werden. Eine weitere Auswirkung des spektralen Filters ist ein kleineres Verhältnis von Impulsintensität zu Impulsenergie, wodurch die nichtlinearen Artefakte im Streusignal reduziert werden. Die Energie des Abtastimpulses betrug $5\text{ }\mu\text{J}$, die Kreuzkorrelationsbreite 680 fs .

Das Anti-Stokes-Streusignal ist im niederfrequenten Spektralbereich bereits zu einem erheblichen Anteil durch thermische Schwingungsbesetzung verursacht. Dieses Hintergrundsignal wurde in Abb. 5.4 ebenso wie die in den Meßdaten enthaltenen, durch kosmische Strahlung verursachten „Spikes“ subtrahiert.

In den Experimenten wurde jeweils folgendermaßen verfahren: Das Anti-Stokes-Ramansignal wurde über 120 Sekunden – das entspricht bei 1 kHz Repetitionsrate des Lasersystems 120000 Einzelexperimenten – auf dem Detektor summiert. Nach Auslesen des Detektors wurde dies dreimal wiederholt, dann die nächste Verzögerungszeit eingestellt. Nach Erreichen der letzten Verzögerungszeit wurde der gesamte Vorgang viermal wiederholt. Abb. 5.4 zeigt das gemittelte Signal über die zwölf Einzelmessungen pro Verzögerungszeit.

Bereits in der Darstellung der Meßergebnisse in Abb. 5.4 ist der Schwingungsenergie transfer von der angeregten C-H-Streckschwingung zur zweiten C-H-Streckschwingung zu sehen – am deutlichsten in der oberen Abbildung, die eine verzögerte Besetzung von ν_1 nach

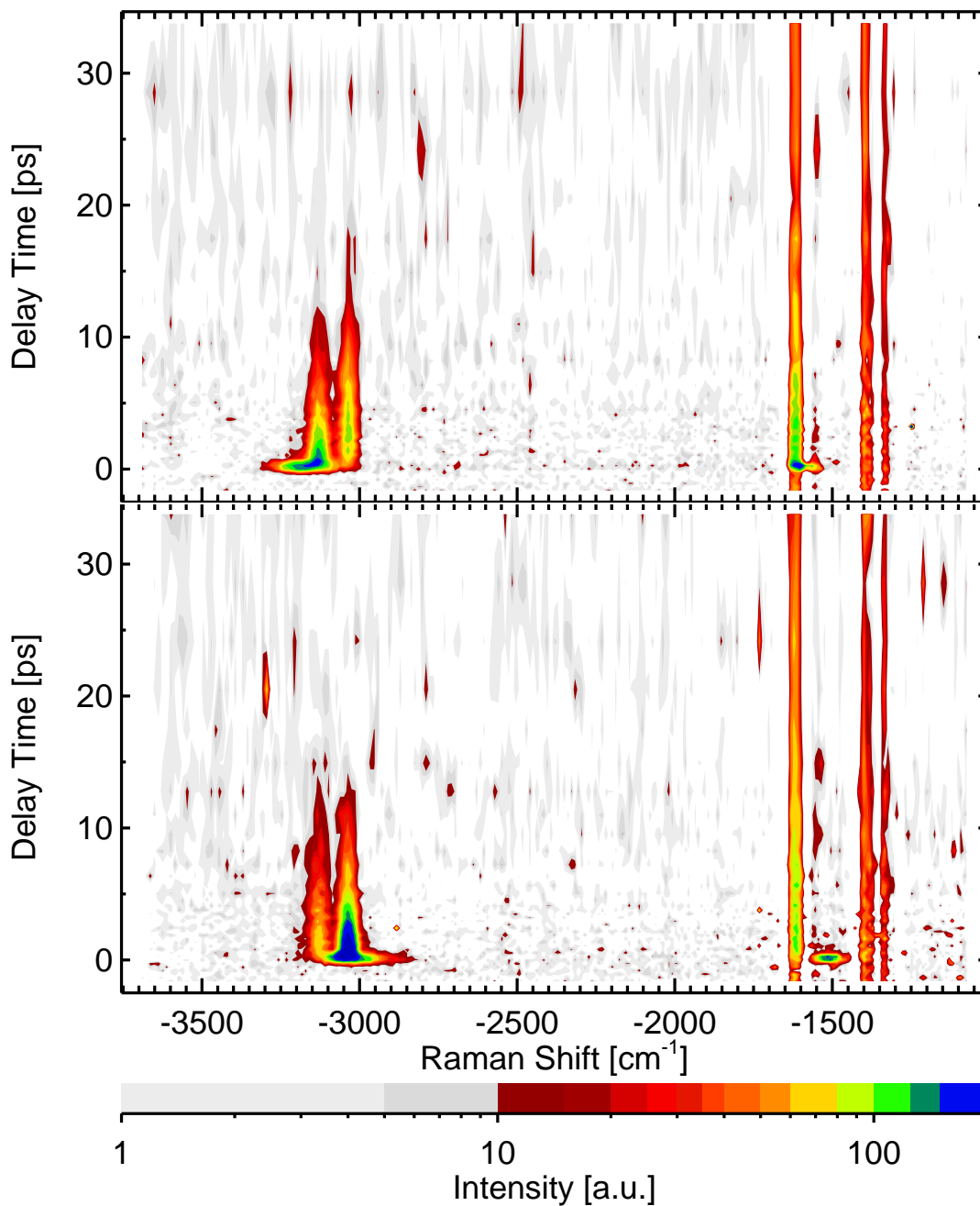


Abbildung 5.4.: Spontanes Anti-Stokes-Ramansignal nach resonanter Infrarotanregung der anti-symmetrischen C-H-Streckschwingung ν_7 (Bild oben) bzw. der symmetrischen C-H-Streckschwingung ν_1 (Bild unten) in 1,1-Dichlorethylen:CCl₄. Das intensive Streusignal am Zeitnullpunkt ist teilweise durch nichtlineare Artefakte verursacht (vgl. Abschnitt 4.3).

der Anregung von ν_7 erkennen läßt.

Zur detaillierten Analyse der Schwingungsenergieumverteilung zwischen den Moden ν_7 und ν_1 wurde das Anti-Stokes-Signal über die zugehörigen Ramanbanden integriert und entsprechend des Verhältnisses ihrer Ramanstreuquerschnitte 0.6:1 skaliert. Die daraus resultierenden Daten, die somit direkt proportional zur Besetzung der Schwingungsmoden sind, wurden in Abb. 5.5 graphisch dargestellt.

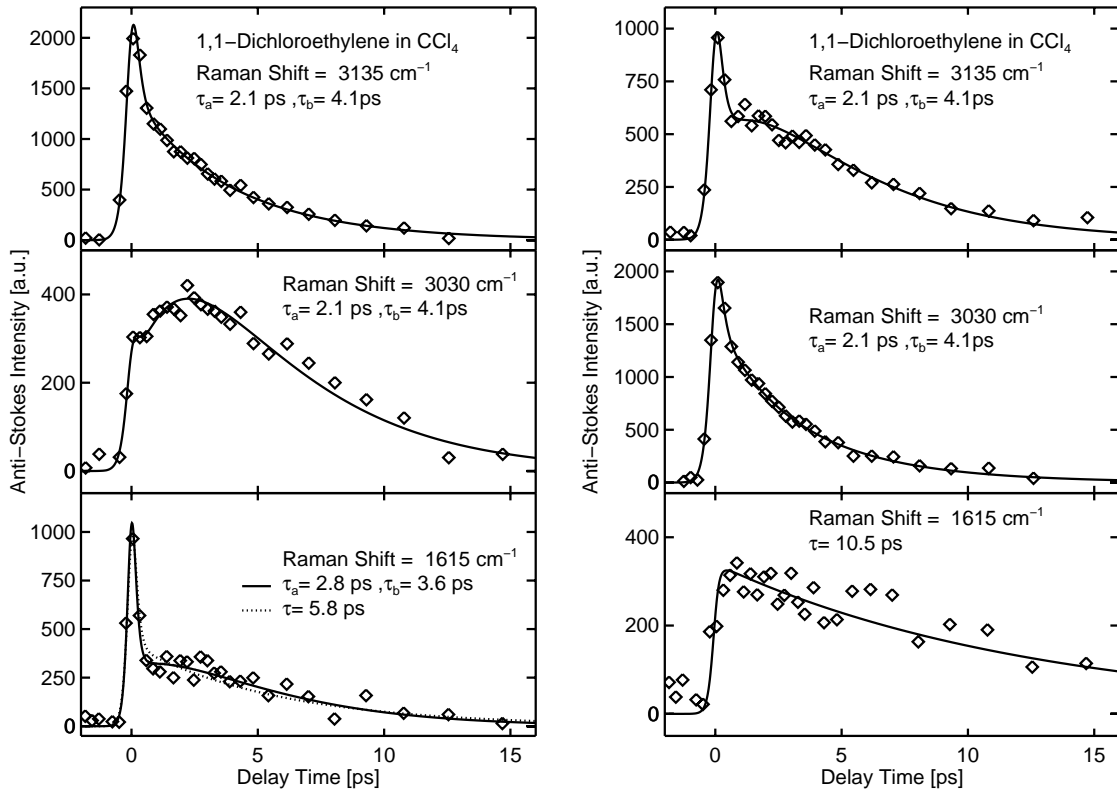
In den Abbildungen ist zusätzlich die Anpassung einer biexponentiellen Funktion an die Daten zu sehen. Die Anpassung mit identischen Zeitkonstanten an das zur Schwingungsbesetzung von ν_1 bzw. ν_7 proportionale Signal bei beiden Experimenten ergab mit dem in Anhang B.2 beschriebenen Verfahren die beiden Werte $\tau_1=2.1$ ps und $\tau_2=4.1$ ps⁵. Der Beitrag der nichtlinearen Prozesse zum Streusignal am Zeitnullpunkt wurde durch die Addition eines zur Kreuzkorrelationsfunktion proportionalen Beitrages bei der biexponentiellen Anpassung berücksichtigt.

In beiden Experimenten tragen die exponentiellen Anteile mit den Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 unterschiedlich stark zum Signal bei. Während nach der resonanten Schwingungsbesetzung von ν_7 der Energietransfer zu ν_1 deutlich durch einen Anstieg der Besetzung von ν_1 mit der Zeitkonstante τ_1 erkennbar ist (Abb. 5.5(a) (Mitte)), so ist im umgekehrten Fall nur ein Plateau in der Besetzung von ν_1 zu sehen: ν_1 wurde teilweise durch die niederenergetische Flanke des Anregungsimpulses schon zum Zeitnullpunkt besetzt; der Besetzungszuwachs mit τ_1 und die Besetzungsabnahme mit τ_2 ist innerhalb der ersten zwei Pikosekunden etwa gleich groß.

In den unteren Graphen in Abb. 5.5 ist das aus einer Überschussbesetzung der C=C-Streckschwingung ν_2 (bei 1615 cm^{-1}) resultierende Anti-Stokes-Signal aufgetragen. Diese Schwingungsbande war bereits thermisch besetzt, daher konnte die Messung der Überschussbesetzung nicht untergrundfrei erfolgen, und die Daten zeigen wegen der höheren detektierten Photonenzahl größeres Rauschen. Die Überschussbesetzung der Schwingungsmode ν_2 erfolgte überwiegend am Zeitnullpunkt. Eine verzögerte Besetzung von ν_2 , die auf einen Energietransfer von den C-H-Streckschwingungen auf diese Mode hinweisen würde, kann in Abb. 5.5(a)(unten) bestenfalls erahnt werden. Es wurde hier zum Vergleich die beste Anpassung eines biexponentiellen Zerfalles (durchgezogene Linie) und eines monoexponentiellen Zerfalles (unterbrochene Linie) an die Meßdaten eingezeichnet.

Das Anti-Stokes-Ramansignal der C-H-Biegeschwingung ν_3 (bei 1390 cm^{-1}) ist zwar in der zweidimensionalen Darstellung der Daten in Abb. 5.4 zu erkennen. Es ließ sich jedoch keine eindeutige Abhängigkeit des Streusignales von der Verzögerungszeit feststellen. Die thermische Besetzung dieser Mode im Probenvolumen übertraf hier die Größenordnung der zu erwartenden Überschussbesetzung deutlich. Ein größeres Signal-zu-Rauschverhältnis könnte eventuell durch eine bessere Anpassung des angeregten Probenvolumens an das

⁵Die Fehlergrenzen liegen etwa bei $\pm 20\%$.



(a) Anregungsimpuls zentriert um 3140 cm^{-1} ; überwiegende Anregung der antisymmetrischen C-H-Streckschwingung ν_7

(b) Anregungsimpuls zentriert um 3020 cm^{-1} ; überwiegende Anregung der symmetrischen C-H-Streckschwingung ν_1

Abbildung 5.5.: Spontanes Anti-Stokes-Ramansignal nach resonanter Infrarotanregung in 1,1-Dichlorethylen: CCl_4 . Die Intensitätsskala der beiden oberen Graphen in (a) und (b) wurde mit dem Ramanstreuquerschnitt der entsprechenden Moden skaliert und ist so direkt zur Besetzung von ν_7 (oben) bzw. ν_2 (Mitte) proportional. Das Anti-Stokes-Ramansignal wurde in den oberen Graphen im spektralen Intervall von 3085 cm^{-1} bis 3185 cm^{-1} , in den mittleren Graphen von 2990 cm^{-1} bis 3075 cm^{-1} aufsummiert. Die unteren Graphen zeigen das (nicht skalierte) Ramanstreusignal im Bereich der ν_3 -Bande. Die Meßdaten sind mit Rauten dargestellt, an die (bi)exponentielle Anpassungen (durchgezogene Linien) vorgenommen wurden. Diese enthalten – zur Modellierung der nichtlinearen Artefakte am Zeitnullpunkt – auch einen zur Kreuzkorrelationsfunktion proportionalen Anteil.

abgetastete Probenvolumen – etwa durch eine dünnere Küvette – erreicht werden. Während die absorbierte Infrarotenergie mit zunehmender Eindringtiefe des Anregungsimpulses in das Probenvolumen abnimmt, ist die thermische Besetzung der Moleküle unabhängig von deren Ort in der Küvette. Eine stärkere Verdünnung der untersuchten Substanz könnte ebenfalls eine Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses bewirken, sofern sich im untersuchten Spektralbereich keine Lösungsmittelmoden befinden.

5.1.3. Mikroskopisches Modell der Energieumverteilung innerhalb der C-H-Streckschwingungen

Die Dynamik des Schwingungsenergie transfers zwischen den beiden C-H-Streckschwingungen und der Energierelaxation zu niederenergetischen Moden wurde anhand eines einfachen Ratengleichungsmodells analysiert. Dabei wurden der erste angeregte Zustand von ν_7 und ν_1 sowie die energetisch tieferliegenden Moden als „Bad“ berücksichtigt, die Vorgehensweise wird in Anhang B.3 beschrieben.

Die Eingangparameter der Modellrechnung sind die beiden makroskopischen Zerfallskonstanten aus der Datenanpassung und deren Amplituden sowie das thermodynamische „principle of detailed balance“, das das Verhältnis der Vorwärtsrate des Zerfalls von ν_7 nach ν_1 und der zugehörigen Rückwärtsrate mit dem Boltzmannfaktor verknüpft. Das Gleichungssystem ist damit überbestimmt. Zur Lösung des Ratengleichungssystems wurden die Parameter ausgewählt, die sich experimentell am genauesten bestimmen lassen:

- i) Die vier Besetzungen der Moden ν_7 und ν_1 in den beiden Messungen. Da diese wegen der nichtlinearen Effekte am Zeitnullpunkt nicht direkt aus den Meßdaten abgelesen werden konnten, wurden sie durch Extrapolation der angepaßten biexponentiellen Kurven an den Zeitpunkt $t=0$ ermittelt.
- ii) Die beiden Steigungen des Anti-Stokes-Signales der Schwingungsmoden, die im jeweiligen Experiment resonant angeregt wurden. Sie wurden ebenfalls aus der Extrapolation der angepaßten Kurven zum Zeitpunkt $t=0$ ermittelt.
- iii) Die Zerfallszeit $\tau_1=2.1$ ps aus der biexponentiellen Anpassung.
- iv) Das „principle of detailed balance“ mit der gemessenen Probentemperatur $T=300$ K.

Es ergaben sich damit die in Abb. 5.6 eingezeichneten mikroskopischen Zeitkonstanten.

Mit den so erhaltenen mikroskopischen Zeitkonstanten kann nun zur Überprüfung der Konsistenz des Ratengleichungssystems die Besetzungsdynamik von ν_7 und ν_1 berechnet werden. In Abb. 5.7 ist diese zusammen mit der biexponentiellen Anpassung der Meßdaten dargestellt.

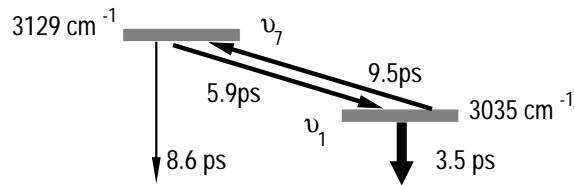


Abbildung 5.6.: Mikroskopische Zeitkonstanten im Ratengleichungsmodell der Energierelaxation der beiden C-H-Streckschwingungen in 1,1-Dichlorethylen.

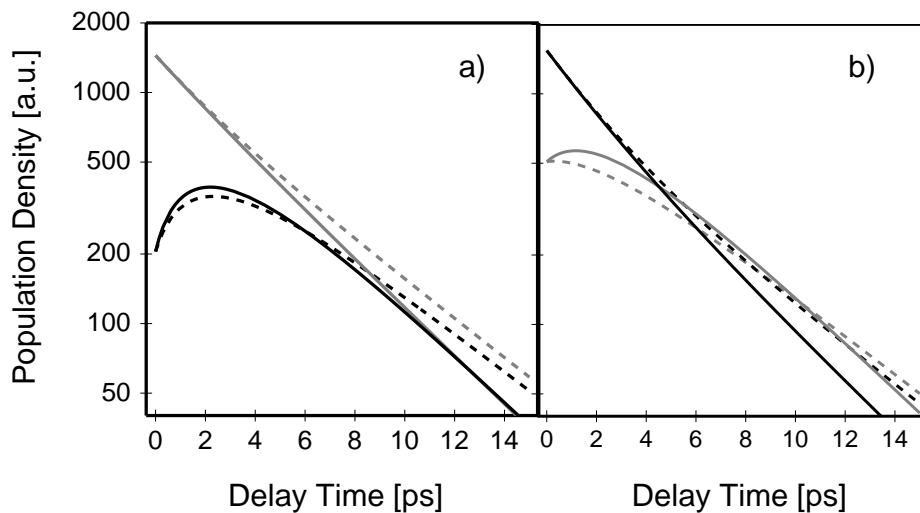


Abbildung 5.7.: Vergleich der Besetzungsdichten von ν_1 (dunklere Kurven) und ν_7 (hellere Kurven). Die durchgezogenen Kurven zeigen die aus der biexponentiellen Anpassung der Meßdaten ermittelte Besetzung, die gestrichelten Kurven die aus dem Ratengleichungsmodell in Abb. 5.6 berechnete. Die beiden Abbildungen unterscheiden sich in den Anfangsbesetzungen, die aus der biexponentiellen Anpassung der beiden Experimenten übernommen wurden. a) Anregungsimpuls zentriert um 3140 cm^{-1} , b) Anregungsimpuls zentriert um 3120 cm^{-1} .

Man sieht anhand von Abb. 5.7, daß die Besetzungsdynamik mit dem einfachen Ratengleichungsmodell qualitativ gut modelliert wird, sich im Detail jedoch Abweichungen zum Experiment ergeben: Die makroskopische Zeitkonstante τ_2 berechnet sich aus dem Ratengleichungsmodell zu $\tau_2=5.2\text{ ps}$, was den Wert aus der biexponentiellen Anpassung der Daten um 25% übertrifft. Ebenso ergibt das Modell für die Besetzung der anfangs weniger bevölkerten Schwingungsmode bei Verzögerungszeiten um 2.5 ps einen zu kleinen Wert.

Die Abweichungen der Zeitkonstanten aus dem Modell von den gemessenen geben einen Hinweis für den Fehler der mikroskopischen Zeitkonstanten, der dann ebenfalls in der Größenordnung von 25% liegen sollte.

Die tatsächliche Besetzungsdynamik ist sehr komplex und kann daher mit einem eif-

5. Experimentelle Ergebnisse

che Ratengleichungsmodell sicherlich nicht vollständig beschrieben werden. Insbesondere wurde in der bisherigen Betrachtung vernachlässigt, daß ein Teil des infraroten Anregungsimpulses von den starken Fermiresonanzen im Infrarotspektrum absorbiert wurde, was zu einer verzögerten Besetzung von ν_1 und damit auch von ν_7 führen könnte.

Wenn auch das Ratengleichungsmodell in Abb. 5.6 eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Situation darstellt, können daraus die wesentlichen Ergebnisse der Experimente gewonnen werden:

- i) Während die Energierelaxation aus der symmetrischen C-H-Streckschwingung ν_1 hin zu niederenergetischen Moden mit 3.5 ps sehr schnell abläuft, ist die Zeitkonstante des direkten Zerfallskanals der antisymmetrischen C-H-Streckschwingung ν_7 zu diesen Moden mit 8.6 ps etwa um den Faktor 2.5 größer. Dies bedeutet, daß die Schwingungsmode ν_1 wesentlich stärker an tieferliegende Moden anharmonisch gekoppelt ist.
- ii) Wird die antisymmetrische C-H-Streckschwingung am Zeitnullpunkt angeregt, so führt der wahrscheinlichste Zerfallspfad über die Besetzung von ν_1 . Dies ist auch schon ohne genauere Analyse anhand der Meßdaten zu erkennen.
- iii) Wird hingegen die symmetrische C-H-Streckschwingung am Zeitnullpunkt besetzt, so ist ein direkter Energieübertrag an energetisch tieferliegende Moden wahrscheinlicher als ein Energieübertrag zu ν_7 .
- iv) Alle mikroskopischen Zeitkonstanten sind größer als die kleinste makroskopische Zeitkonstante $\tau_1=2.1$ ps. Aus diesem Grund war die experimentelle Zeitauflösung von weniger als einer Pikosekunde eine wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Aufklärung der Schwingungsenergieumverteilung innerhalb der C-H-Streckschwingungen von 1,1-Dichlorethylen.

5.2. 1,1,1-Trichlorethan

5.2.1. Schwingungsspektrum und Bandenzuordnung

Das 1,1,1-Trichlorethan-Molekül besitzt C_{3v} -Symmetrie. Die chemische und die räumliche Struktur des Moleküls sind in Abb. 5.8 zu sehen.

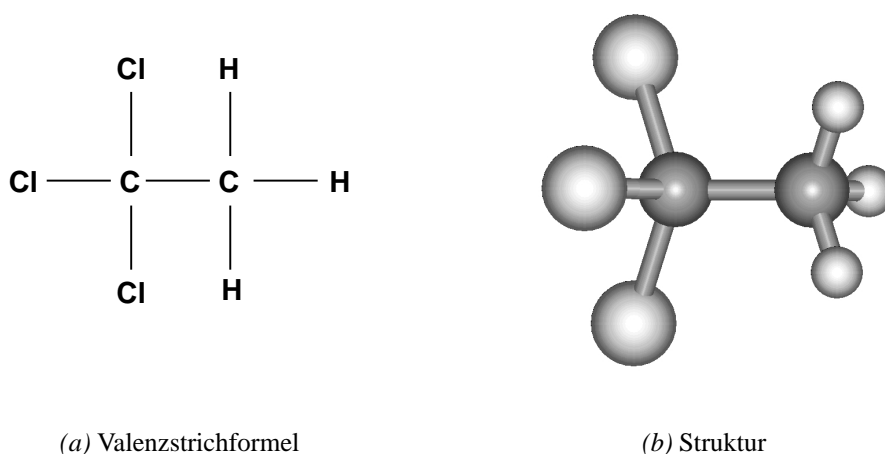


Abbildung 5.8.: 1,1,1-Trichlorethan

1,1,1 Trichlorethan ist in spektroskopischer Qualität nicht kommerziell erhältlich. Alle Messungen wurden daher mit *1,1,1-Trichlorethan zur Analyse (Katalog Nr. 108749)* von MERCK-Schuchardt (Reinheit > 99.5%) durchgeführt. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Die gemessenen und berechneten Schwingungsspektren von 1,1,1-Trichlorethan sind in Abb. 5.2 dargestellt. Ein weiteres Infrarotspektrum, das auch den niederfrequenten Bereich bis 400 cm^{-1} zeigt, ist in Abb. C.2 in Anhang C zu finden.

1,1,1-Trichlorethan besitzt 12 Normalmoden, von denen 6 zweifach entartet sind. Die Frequenzen der gemessenen und berechneten Schwingungsbanden und ihre Zuordnung sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Die quantenchemischen Rechnungen ergeben die Frequenzen der Normalmoden in guter Übereinstimmung mit den Messungen. Wie es schon bei 1,1-Dichlorethylen beobachtet wurde, werden die Frequenzen der C-H-Streckschwingungen jedoch von *Gaussian 98* zu hoch und von *DMol* zu tief berechnet. Anhand von Abb. 5.9 sieht man, daß bei 1,1,1-Trichlorethan auch die Infrarot- und Ramanintensitäten in guter Übereinstimmung mit den Messungen berechnet wurden.

5. Experimentelle Ergebnisse

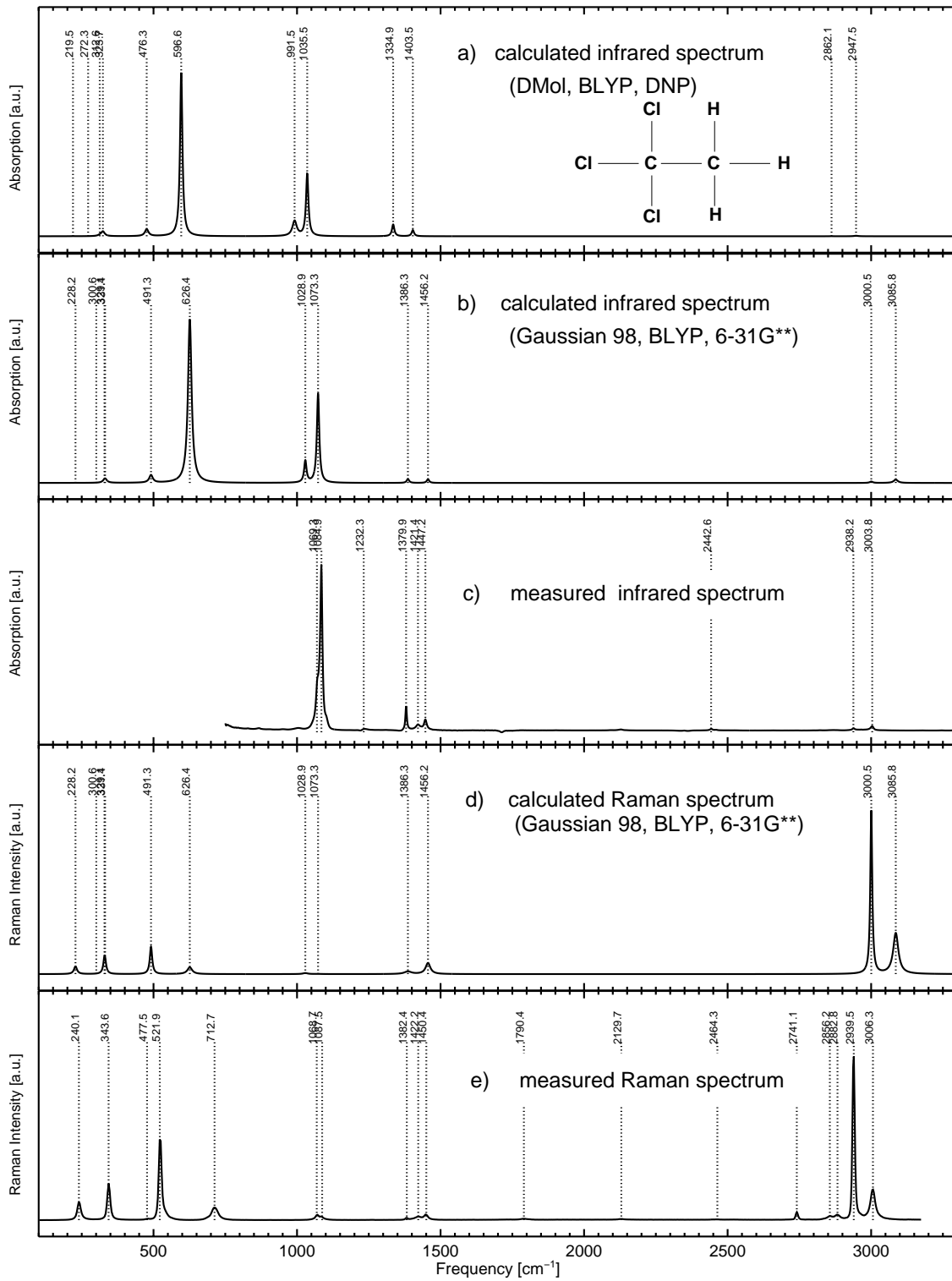


Abbildung 5.9.: Schwingungsspektrum von 1,1,1-Trichlorethan in flüssiger Phase. Die Daten wurden ebenso wie die in Abb. 5.2 gewonnen. (Vgl. dazu die Erläuterungen in Abschnitt 5.1.1)

Symmetrie (Aktivität)	Zu- ord. ^{a)}	Frequenz (gemessen)		Frequenz (berechnet)		Bemerkung ^{a)}
		Infrarot	Raman ^{b)}	<i>Gaussian</i>	<i>DMol</i>	
a ₁ (IR+Raman)	v ₁	2938.2 ^{b)}	2939.5	3000.5	2862.1	CH ₃ -Streckschwingung
	v ₂	1379.9 ^{b)}	1382.4	1386.3	1334.9	CH ₃ -Biegeschwingung
	v ₃	1069.3 ^{b)}	1068.7	1028.9	991.5	C-C-Streckschwingung
	v ₄	523.0 ^{c)}	521.9	491.3	476.3	CCl ₃ -Streckschwingung
	v ₅	344.0 ^{c)}	343.6	329.1	312.6	Gerüstschwingung
a ₂ (-)	v ₆	289.0 ^{d)}	-	300.6	272.3	Torsionsschwingung
e (IR+Raman)	v ₇	3003.8 ^{b)}	3006.3	3085.8	2947.5	CH ₃ -Streckschwingung
	v ₈	1447.2 ^{b)}	1450.4	1456.2	1403.5	CH ₃ -Biegeschwingung
	v ₉	1084.9 ^{b)}	1087.5	1073.3	1035.5	CH ₃ -Biegeschwingung
	v ₁₀	712.0 ^{c)}	712.7	626.4	596.6	CCl ₃ -Streckschwingung
	v ₁₁	342.0 ^{d)}	-	343.5	323.7	Gerüstschwingung
	v ₁₂	241.0 ^{c)}	240.1	228.2	219.5	Gerüstschwingung

a) Nach [Allen und Bernstein, 1954]

b) Eigene Messungen

c) [Frankiss und Harrison, 1975]

d) [Frankiss und Harrison, 1975], Messung in fester Phase

Tabelle 5.4.: Symmetrie und Frequenzen der Fundamentalschwingungen von 1,1,1-Trichlorethan. Alle Frequenzangaben sind in [cm⁻¹]. Die Normalmoden v₆ und v₁₁ können nur bei Untersuchungen des Moleküls in fester Phase beobachtet werden.

Im Schwingungsspektrum von 1,1,1-Trichlorethan tritt auch im mittleren Frequenzbereich eine starke Fermiresonanz auf: Der erste Oberton der entarteten CCl₃-Streckschwingung v₁₀ ist mit der CH₃-Biegeschwingung v₈ durch Fermiresonanz gekoppelt. Die daraus resultierenden Spektrallinien bei etwa 1420 cm⁻¹ und 1450 cm⁻¹ sind deutlich im Infrarot- und Ramanspektrum in Abb. 5.9 zu erkennen.

Der Spektralbereich der C-H-Streckschwingungen, in dem die Schwingungsenergieumverteilung untersucht wurde, soll auch hier genauer betrachtet werden. Das Infrarot- und Ramanspektrum in diesem Spektralbereich ist in höherer Auflösung in Abb. 5.10 zu sehen. Man erkennt neben den beiden C-H-Streckschwingungsbanden mehrere Ober- und Kombinationstöne, die möglicherweise mit diesen durch Fermiresonanz gekoppelt sind. Ihre Intensitäten im Raman- und auch im Infrarotspektrum sind jedoch geringer als bei 1,1-Dichlorethylen.

Die Zuordnung der Spektralbanden nach [Frankiss und Harrison, 1975] ist in Tabelle 5.5 zu finden.

Drei der Ober- und Kombinationstöne besitzen auch im Ramanspektrum meßbare Intensität, was auf eine Fermiresonanz hinweist [McKean, 1973]. Für die spätere Analyse der Schwingungsrelaxation aus den C-H-Streckschwingungen ist auch hier wieder von Bedeutung, ob eine Fermiresonanz mit v₁ oder mit v₇ vorliegt. Die Schwingungsbande bei

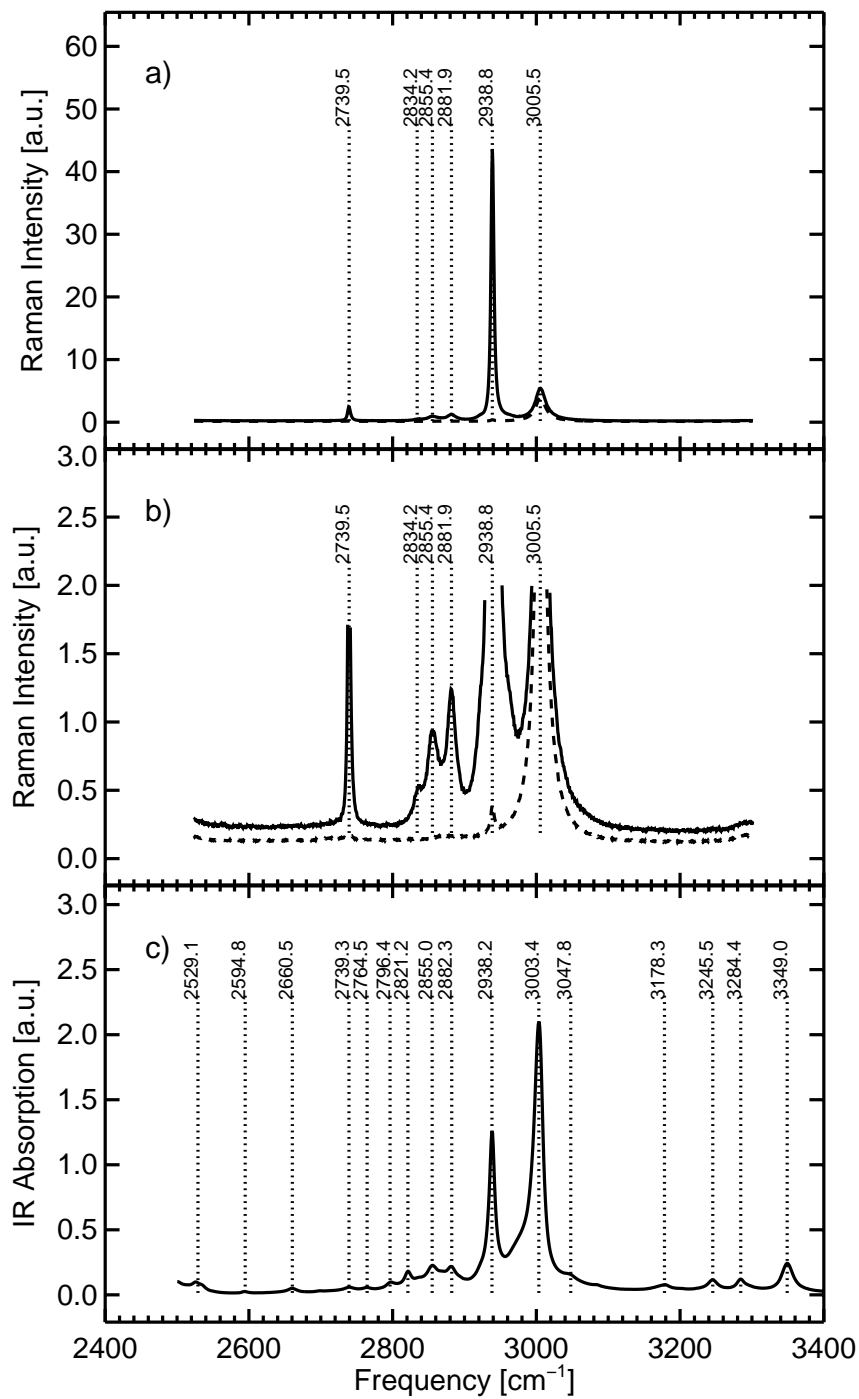


Abbildung 5.10.: Raman- und Infrarotspektrum von 1,1,1-Trichlorethan im Bereich der C-H-Streckschwingungen. a),b) Ramanspektrum in 180° -Geometrie bei paralleler Polarisati-on von Laser und Detektion (durchgezogene Kurve) und bei zueinander senkrechter Polarisation von Laser und Detektion (gestrichelte Kurve). c) FTIR-Spektrum.

Zuordnung ^{a)}	Symmetrie	Raman			Raman ⊥			Infrarot		
		Frequenz	Halbw.-breite	Intens.	Frequenz	Halbw.-breite	Intens.	Frequenz	Halbw.-breite	Absorp.
$\nu_8+\nu_9$	A_1+A_2+E							2529.1		
$\nu_2+\nu_4+\nu_{10}$	E							2594.8		
$2\nu_3+\nu_4$	A_1							2660.5		
$2\nu_2$	A_1	2739.5	4.4	1.6	2739.5		< 0.05	2739.3	5.8	0.06
$\nu_7-\nu_{12}$	A_1+A_2+E							2764.5		0.005
$\nu_2+2\nu_{10}$	A_1+E							2796.4	9.6	0.3
$\nu_2+\nu_8$	E							2821.2	14.7	1.2
?		2834.2								
$2\nu_8$	A_1+E	2855.4	21.1	2.0				2855.0	22.1	2.5
$2\nu_9+\nu_{10}$	A_1+A_2+2E	2881.9	11.9	1.6				2882.3	22.3	2.3
ν_1	a_1	2938.8	4.7	32.3	2938.8	5.1	0.2	2938.2	12.1	10.5
ν_7	e	3005.5	18.3	14.3	3005.5	17.3	10.0	3003.4	16.7	26.2
?								3047.8		
$\nu_1+\nu_{12}$	E							3178.3	20.5	0.6
$\nu_7+\nu_{12}$	A_1+A_2+E							3245.5	16.2	0.9
$\nu_1+\nu_{11}$	E							3284.4	17.2	1.2
$\nu_7+\nu_{11}$	A_1+A_2+E							3349.0	16.9	2.8

a) Nach [Frankiss und Harrison, 1975]

Tabelle 5.5.: Zuordnung der in Abb. 5.10 auftretenden Spektralbanden von 1,1,1-Trichlorethan im Bereich der C-H-Streckschwingungen. Die Intensitäten und die Halbwertsbreiten der Banden wurden durch Anpassung von Lorentzprofilen ermittelt. Die Frequenz- und Halbwertsbreitenangaben sind in $[\text{cm}^{-1}]$, die Absorptions- und Intensitätsangaben in willkürlichen Einheiten. Die Skalierung der Ramanintensitäten ist jedoch für beide gemessenen Polarisierungen gleich.

2740 cm^{-1} kann dem ersten Oberton von ν_2 zugeordnet werden, der A_1 -Symmetrie besitzt. Die durch Fermiresonanz gekoppelte Mode muß identische Symmetrie besitzen, daher kommt nur ν_1 in Frage.

Die beiden Schwingungsbanden bei 2855 cm^{-1} bzw. 2882 cm^{-1} werden in [Frankiss und Harrison, 1975] Kombinationstönen zugeordnet, die aus einer mehrfachen Anregung einer entarteten Normalschwingung resultieren. In diesem Fall spaltet die Symmetrie des Ober- bzw. Kombinationstons in mehrere Symmetrietypen auf⁶. Dies hat zur Folge, daß hier anhand von Symmetrieargumenten nicht entscheidbar ist, ob die Kombinationstöne mit ν_1 , mit ν_7 oder mit beiden in Fermiresonanz stehen.

⁶Der Symmetriotyp (oder mathematisch: die irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Moleküls), dem ein Ober- bzw. Kombinationston angehört, ist das Produkt der Symmetrietypen der beteiligten Normalmoden. Ein Produkt aus irreduziblen Darstellungen kann jedoch wieder reduzibel sein und sich als Summe irreduzibler Darstellungen schreiben lassen. Dies ist bei Obertönen entarteter Normalmoden und bei Kombinationstönen, die mehrere entartete Normalmoden enthalten, stets der Fall. Eine Tabelle der Symmetrietypen, die sich dann ergeben, findet man in [Herzberg, 1945].

5. Experimentelle Ergebnisse

Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹]	ν_1	ν_7
Experimentell	2939	3005
Berechnet (<i>DMol</i>)	2862	2948
Berechnet (<i>Gaussian 98</i>)	3001	3086

Infrarotabsorption [%]		
Experimentell	29	71
Berechnet (<i>DMol</i>)	12	88
Berechnet (<i>Gaussian 98</i>)	23	77

Ramanintensität [%]		
Experimentell	57	43
Berechnet (<i>Gaussian 98</i>)	46	54

Raman-Depolarisationsgrad^{a)}		
Experimentell	0.005	0.70
Berechnet (<i>Gaussian 98</i>)	0.0008	0.75

a) Intensität bei gekreuzter Polarisierung von Laser und Detektion im Verhältnis zu der Intensität bei paralleler Polarisierung in 0°- oder 180°-Detektionsgeometrie.

Tabelle 5.6.: C-H-Streckschwingungen von 1,1,1-Trichlorethan. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten für Frequenz, Intensität und Depolarisationsgrad. Die experimentellen Daten sind durch Fermiresonanzen beeinflusst.

Einen Hinweis zur Lösung des Problems könnte der Vergleich der berechneten und gemessenen Infrarotabsorptions- und Ramanquerschnitte von ν_7 und ν_1 geben, die in Tabelle 5.6 gegenübergestellt sind. Bei 1,1,1-Trichlorethan werden die Querschnitte von ν_7 zu hoch berechnet. Die in den Messungen fehlende Intensität könnte durch Fermiresonanz auf die beiden Kombinationstöne übertragen worden sein. Die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Querschnitten sind jedoch sehr gering und liegen mit hoher Wahrscheinlichkeit innerhalb des Fehlers der quantenchemischen Rechnungen.

Eine weitaus signifikantere Beobachtung ist die vollständige Polarisierung der diesen Kombinationstönen zugeordneten Schwingungsbanden im Ramanspektrum. Da nur Schwingungen des Symmetrietyps A_1 polarisierte Ramanbanden verursachen, kann hier auf eine Fermiresonanz mit ν_1 geschlossen werden.

Obige Überlegungen legen nahe, daß bei allen drei im Ramanspektrum intensiven Ober- und Kombinationstönen im Bereich der C-H-Streckschwingungen von 1,1,1-Trichlorethan eine Fermiresonanz mit der symmetrischen Normalmode ν_1 vorliegt. Diese Mode ist also stärker an niederfrequente Normalschwingungen gekoppelt, was sich in den nachfolgenden zeitaufgelösten Messungen durch eine schnellere Schwingungsenergielaxation aus dieser Mode bemerkbar machen sollte.

5.2.2. Schwingungsenergielaxation nach resonanter Infrarotanregung

Für die zeitaufgelösten Messungen wurde eine Lösung von 1,1,1-Trichlorethan und CCl_4 im Volumenverhältnis 1:2 verwendet.

Es wurden analog zur Untersuchung von 1,1-Dichlorethylen zwei Experimente bei verschiedenen Zentralwellenlängen des infraroten Anregungsimpulses durchgeführt. Die technischen Daten zu den Experimenten sind in Tabelle 5.7 aufgeführt, das dabei detektierte Streusignal ist in Abb. 5.11 dargestellt.

	Experiment 1	Experiment 2
Anregungsimpuls		
Zentralwellenlänge	3040 cm^{-1}	2860 cm^{-1}
Halbwertsbreite	95 cm^{-1}	100 cm^{-1}
Energie	2.3 μJ	2.7 μJ
Abtastimpuls		
Zentralwellenlänge	818.5 nm	818.5 nm
Halbwertsbreite	3 nm	3 nm
Energie	5 μJ	5 μJ
Kreuzkorrelationsbreite	700 fs	700 fs
Belichtungszeit pro Meßpunkt	4 · 120 s	4 · 170 s
Binning ^{a)}	2 CCD Spalten	3 CCD Spalten

a) Addition des Signals bereits auf dem Detektor über den angegebenen Bereich

Tabelle 5.7.: Technische Daten zu den Experimenten an 1,1,1-Trichlorethan

Der spektrale Abstand der beiden C-H-Streckschwingungen bei 1,1,1-Trichlorethan beträgt nur 60 cm^{-1} . Die Anti-Stokes-Ramanbanden dieser beiden Moden konnte jedoch mit einem spektral eingeschränkten Abtastimpuls gut getrennt werden (vgl. Abb. 5.11).

Die Spektren der in den Experimenten verwendeten Anregungsimpulse sind in Abb. 5.12 zu sehen. In den beiden Graphen ist gestrichelt das Spektrum des Lichtimpulses nach der Absorption durch die Probe dargestellt. Da die spektrale Breite der Anregungsimpulse größer war als der Abstand der beiden C-H-Streckschwingungen, wurde deren Zentralfrequenz so eingestellt, daß möglichst nur eine der beiden Schwingungsbanden ν_7 und ν_1 angeregt wurde. Im Falle der resonanten Anregung von ν_1 erfolgte dadurch jedoch eine Anregung von Ober- und Kombinationstönen. Im Anti-Stokes-Ramansignal in Abb. 5.11 ist deutlich die durch Infrarotanregung des Obertons bei 2855 cm^{-1} verursachte Schwingungsbesetzung der Normalmode ν_8 bei 1450 cm^{-1} zu erkennen.

Die Besetzungsdynamik der beiden C-H-Streckschwingungen konnte biexponentiell mit

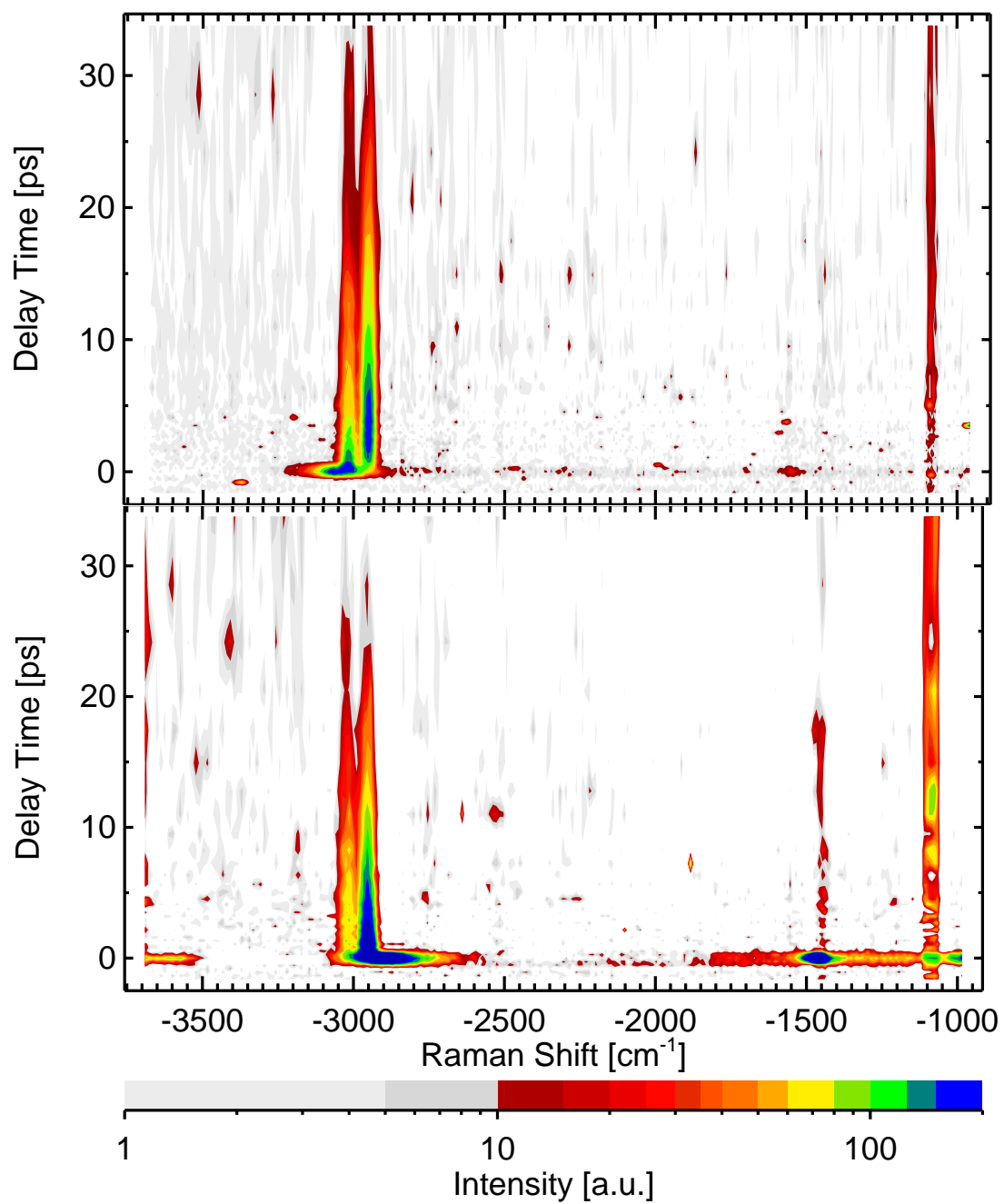
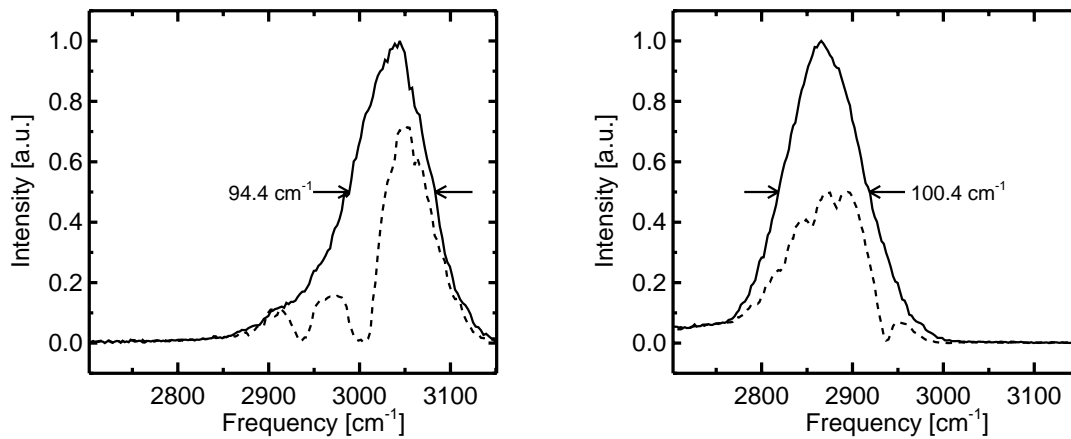


Abbildung 5.11.: Spontanes Anti-Stokes-Ramansignal nach resonanter Infrarotanregung der entarteten C-H-Streckschwingung ν_7 (Bild oben) bzw. der symmetrischen C-H-Streckschwingung ν_1 (Bild unten) in 1,1,1-Trichlorethan:CCl₄. Die durch Kreuzkorrelationsmessungen bestimmte Zeitauflösung betrug in beiden Experimenten 700 fs. Das intensive Streusignal am Zeitnullpunkt ist teilweise durch nichtlineare Artefakte verursacht (vgl. Abschnitt 4.3).



(a) Anregungsimpuls zentriert um 3040 cm^{-1} zur Anregung der entarteten C-H-Streckschwingung ν_7 (Absorptionsbande bei 3004 cm^{-1})

(b) Anregungsimpuls zentriert um 2860 cm^{-1} zur Anregung der symmetrischen C-H-Streckschwingung ν_1 (Absorptionsbande bei 2938 cm^{-1})

Abbildung 5.12.: Die Spektren der Anregungsimpulse. Die durchgezogenen Linien zeigen die Spektren vor der Absorption, die gestrichelten Linien nach der Absorption des Anregungsimpulses durch die Probe.

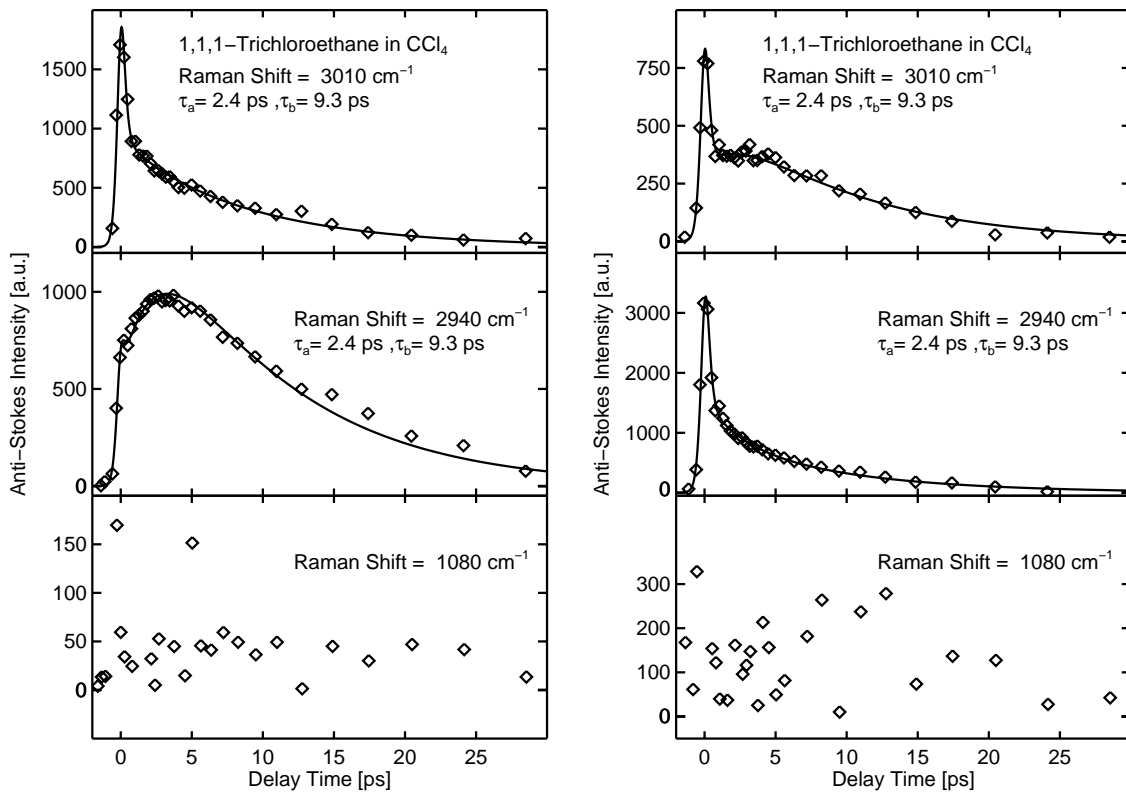
Zeitkonstanten von 2.4 ps und 9.3 ps angepaßt werden. Die experimentellen Daten sind zusammen mit den angepaßten Kurven in Abb. 5.13 dargestellt. Die Besetzungsdynamik gleicht – bei allerdings größeren Zeitkonstanten – der von 1,1-Dichlorethylen.

Wird ν_7 am Zeitnullpunkt besetzt, so erfolgt eine im Anti-Stokes-Ramansignal deutlich sichtbare Umverteilung der Schwingungsenergie auf ν_1 . Wird hingegen ν_1 am Zeitnullpunkt besetzt, so ist der Energieübertrag an ν_7 geringer; die Schwingungsenergie fließt schnell zu niederenergetischen Moden hin ab. Wegen der unvermeidbaren, geringfügigen gleichzeitigen Anregung von ν_7 in diesem Experiment, sieht man in der Anti-Stokes-Ramanintensität von ν_7 in Abb. 5.13(b) (oben) nur ein Plateau in den ersten Pikosekunden und keinen Anstieg wie in Abb. 5.13(a)(Mitte).

5.2.3. Mikroskopisches Modell der Energieumverteilung innerhalb der C-H-Streckschwingungen

Mit den Parametern aus der biexponentiellen Anpassung der Anti-Stokes-Ramansignale von ν_7 und ν_1 wurden nun die mikroskopischen Relaxationsraten ermittelt. Dazu wurde ein Ratengleichungsmodell verwendet, das die beiden Zustände ν_7 und ν_1 sowie ein „Bad“

5. Experimentelle Ergebnisse



(a) Anregungsimpuls zentriert um 3040 cm^{-1} ; überwiegende Anregung der entarteten C-H-Streckschwingung ν_7

(b) Anregungsimpuls zentriert um 2860 cm^{-1} ; überwiegende Anregung der symmetrischen C-H-Streckschwingung ν_1

Abbildung 5.13.: Spontanes Anti-Stokes-Ramansignal nach resonanter Infrarotanregung in 1,1,1-Trichlorethan: CCl_4 . Die oberen Graphen zeigen das Signal im Bereich der entarteten C-H-Streckschwingung ν_7 , das über den Spektralbereich von 2995 cm^{-1} bis 3065 cm^{-1} summiert wurde. In den mittleren Graphen wurden das integrierte Signal über die ν_1 zugeordnete Ramanbande im Spektralbereich von 2905 cm^{-1} bis 2975 cm^{-1} dargestellt. Die Meßdaten sind durch Rauten dargestellt, an denen eine biexponentielle Anpassung (durchgezogene Linie) vorgenommen wurde. Diese enthält – zur Modellierung der nichtlinearen Artefakte am Zeitnullpunkt – auch einen zur Kreuzkorrelationsfunktion proportionalen Anteil. Die unteren Graphen zeigen das Signal im Bereich von ν_9 . Hier konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Überschussbesetzung nachgewiesen werden. Die Schwingungsbande ist zwar in Abb. 5.11 zu erkennen, die thermische Besetzung dieser Normalmode erschwert jedoch den Nachweis einer durch den infraroten Anregungsimpuls initiierten Überschussbesetzung. Durch Kreuzkorrelationsmessungen wurde in beiden Experimenten die Zeitaufösung mit 700 fs bestimmt.

niederenergetischer Moden enthält.

Für die Berechnung der mikroskopischen Zeitkonstanten im Ratengleichungsmodell ist die Kenntnis der Anfangsbesetzungen von ν_1 und ν_7 unmittelbar nach der Infrarotanregung erforderlich. Es zeigte sich, daß die Bestimmung der Anfangsbesetzung mit Hilfe der Ramanstreuquerschnitte, die bei der Untersuchung von 1,1-Dichlorethylen in Abschnitt 5.1.3 verwendet wurde, hier fehlerhafte Ergebnisse lieferte, was sich auf folgende Ursachen zurückführen läßt:

- i) Da die Effizienz des Reflexionsgitters im Spektrometer polarisationsabhängig ist, erfolgte die Detektion des ramangestreuten Lichts nicht vollständig unabhängig von dessen Polarisation. Die Raman-Streuquerschnitte sind jedoch – im Falle polarisierter Banden – stark polarisationsabhängig. Um die Anfangsbesetzung genau bestimmen zu können, müßte die Polarisationsabhängigkeit der Detektion entweder genau bekannt sein oder ein Depolarisator zwischen Probe und Spektrometer verwendet werden.
- ii) Das Anti-Stokes-Ramansignal einer Schwingungsbande wurde durch Integration des frequenz aufgelösten Signals, das in Abb. 5.11 zu sehen ist, über die Breite der Spektrallinie ermittelt. Da die Spektrallinien von ν_7 und ν_1 sich jedoch überlappen, ist die Wahl der Integrationsgrenzen problematisch. Eine Methode mit großer Genauigkeit ist die Anpassung von Lorentzprofilen an das spektral aufgelöste Signal. Dies liefert jedoch wegen des zu hohen Signalrauschens nur unbefriedigende Ergebnisse. Um kein Raman-Streusignal der falschen Schwingungsbande zuzuordnen, wurde der Überlappungsbereich bei der Integration daher nicht berücksichtigt. Dadurch entsteht jedoch ein Fehler bei der Bestimmung der Anfangsbesetzung.

Aufgrund der fehlerhaften Ermittlung der Anfangsbesetzungen treten Widersprüche auf: Der Zuwachs der Besetzung von ν_1 nach resonanter Infrarotanregung von ν_7 (vgl. Abb. 5.13(a)(Mitte)) innerhalb der ersten drei Pikosekunden wäre größer als die Abnahme der Besetzung von ν_7 . Das wäre nur mit einem zusätzlichen Quellterm für ν_1 erklärbar. Wie aus dem in Abb. 5.12(a) dargestellten Spektrum des Anregungsimpulses jedoch entnommen werden kann, wurden über 95% der Energie des Anregungsimpulses von den ν_7 und ν_1 zugeordneten Schwingungsbanden absorbiert. Die Besetzung des mit weniger als 5% des Anregungsimpulses angeregten Kombinationstones bei 3178 cm^{-1} ist zu gering, um den Fehlbetrag zu erklären.

Eine Auflösung des Widerspruches kann jedoch durch ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der Anfangsbesetzung von ν_7 und ν_1 erreicht werden: Aus der Differenz der Spektren des Anregungsimpulses vor und nach der Absorption durch die Probe in Abb. 5.12(a) kann der von den beiden C-H-Streckschwingungsbanden absorbierte Anteil

5. Experimentelle Ergebnisse

der Energie des Anregungsimpulses berechnet werden⁷. Man erhält dann ein Verhältnis der Besetzungen von ν_7 und ν_1 am Verzögerungszeitnullpunkt von 7.7 : 1. Um zu diesem Verhältnis der Anfangsbesetzungen von ν_7 und ν_1 zu gelangen, müssen die Anti-Stokes-Ramansignale der entsprechenden Schwingungsbanden mit Faktoren, die im Verhältnis 4 : 1 stehen, skaliert werden.

Im zweiten Experiment, das die Schwingungsenergielaxation nach Infrarotanregung von ν_1 untersuchte, wurde das Anti-Stokes-Raman-Signal der beiden C-H-Streckschwingungsbanden identisch skaliert, um die Schwingungsbesetzung der Moden zu erhalten. Dieses Verfahren ist dadurch gerechtfertigt, daß die beiden Messungen unmittelbar hintereinander – ohne Neujustage des Spektrometers – erfolgten.

Mit den so erhaltenen Anfangsbesetzungen war eine konsistente Anpassung des Ratengleichungssystems möglich. Es wurden dabei folgende Parameter verwendet:

- i) Die vier Anfangsbesetzungen von ν_7 und ν_1 in den beiden Experimenten.
- ii) Die beiden Steigungen der experimentell ermittelten Besetzung der Schwingungsmoden, die im jeweiligen Experiment resonant angeregt wurden.
- iii) Die Zerfallszeit $\tau_2=9.3$ ps aus der biexponentiellen Anpassung.
- iv) Das „principle of detailed balance“ mit der gemessenen Proben temperatur $T=300\text{K}$. Bei 1,1,1-Trichlorethan muß hier auch die zweifache Entartung von ν_7 berücksichtigt werden.

Das Anti-Stokes-Ramansignal am Zeitnullpunkt wurde dabei wieder durch die Extrapolation der an die Meßdaten angepaßten biexponentiellen Dynamik an den Zeitpunkt $t=0$ ermittelt.

Es wurden mit obigen Parametern die in Abb. 5.14 eingezeichneten mikroskopischen Zeitkonstanten berechnet.

⁷Mit Hilfe der gemessenen Impulsenergie von $2.3 \mu\text{J}$ besteht sogar die Möglichkeit, die absolute Besetzung von ν_7 und ν_1 zu ermitteln.

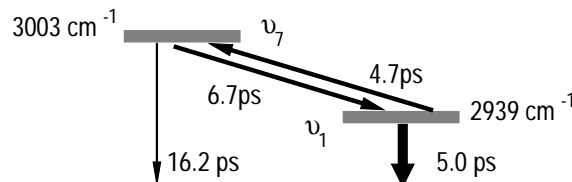


Abbildung 5.14.: Mikroskopische Zeitkonstanten im Ratengleichungsmodell der Energielaxation der beiden C-H-Streckschwingungen in 1,1,1-Trichlorethan.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde ausgehend von dem in Abb. 5.14 vorgestellten Ratengleichungssystem die Schwingungsbesetzung von ν_7 und ν_1 mit den Anfangsbedingungen aus den Experimenten berechnet. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der biexponentiellen Anpassung der Meßdaten ist in Abb. 5.15 zu sehen. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Das Ratengleichungsmodell liefert für die Zeitkonstante τ_1 einen Wert von 2.0 ps. Die Abweichung zum in der biexponentiellen Anpassung ermittelten Wert von 2.4 ps beträgt 20%; diese Abweichung dient wieder als Maß für den Fehler der mikroskopischen Zeitkonstanten.

Die Schwingungsenergielaxation von 1,1,1-Trichlorethylen wurde kürzlich auch in [Zürl, 1998] mit geringerer Zeitaufösung untersucht. Die Halbwertsbreite der Kreuzkorrelationsfunktion betrug bei diesen Experimenten 4.0 ps. Allerdings war hier der Vergleich von Anti-Stokes- und Stokes-Ramanstreuung möglich und erlaubte so die Bestimmung der absoluten Anregungsdichten der Schwingungsmoden. Die Ergebnisse beider Arbeiten sind

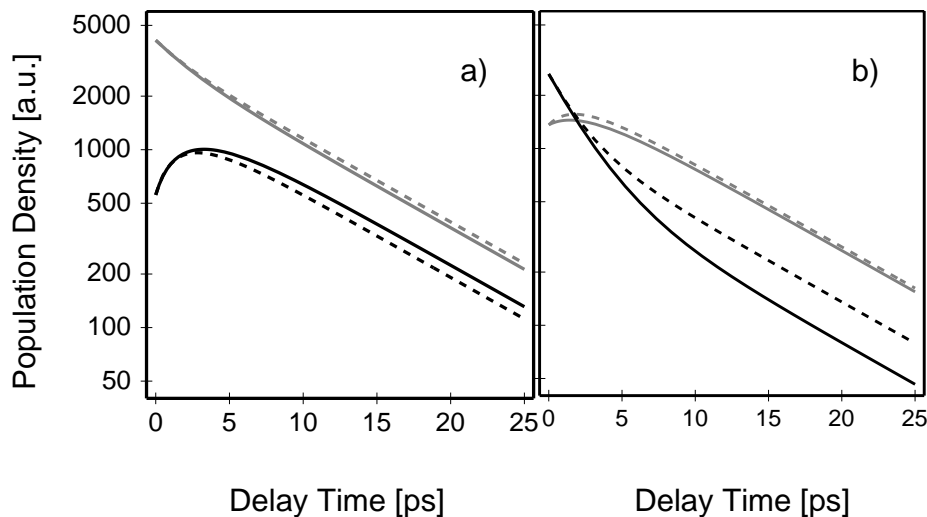


Abbildung 5.15.: Vergleich der experimentellen Besetzungsdichten von ν_1 (dunklere Kurven) und ν_7 (hellere Kurven) mit dem Ratengleichungsmodell in 1,1,1-Trichlorethan. Die durchgezogenen Kurven zeigen die aus der biexponentiellen Anpassung der Meßdaten ermittelte Besetzung, die gestrichelten Kurven die aus dem Ratengleichungsmodell in Abb. 5.14 berechnete.

Übergang	vorliegende Arbeit	[Zürl, 1998]
$\nu_7 \longrightarrow$ tieferliegende Moden	16.2 ± 4 ps	38^{+40}_{-10} ps
$\nu_1 \longrightarrow$ tieferliegende Moden	5.0 ± 1 ps	4.0 ± 0.7 ps
$\nu_1 \longrightarrow \nu_7$	4.7 ± 1 ps	3.6 ± 1.7 ps

Tabelle 5.8.: Vergleich der Ergebnisse zur Schwingungsenergieumverteilung der C-H-Streckschwingungen in 1,1,1-Trichlorethan aus der vorliegenden Arbeit mit [Zürl, 1998]

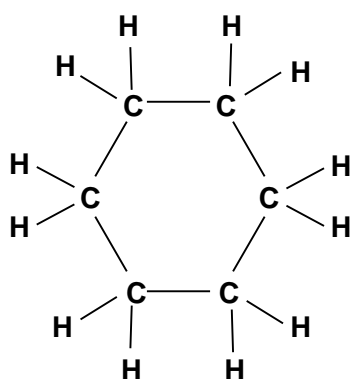
5. Experimentelle Ergebnisse

in Tabelle 5.8 gegenübergestellt. Ein signifikanter Unterschied besteht in der Zerfallsrate von ν_7 zu tieferliegenden Moden, die in der vorliegenden Arbeit doppelt so groß wie in [Zürl, 1998] bestimmt wurde. Die übrigen Zeitkonstanten stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

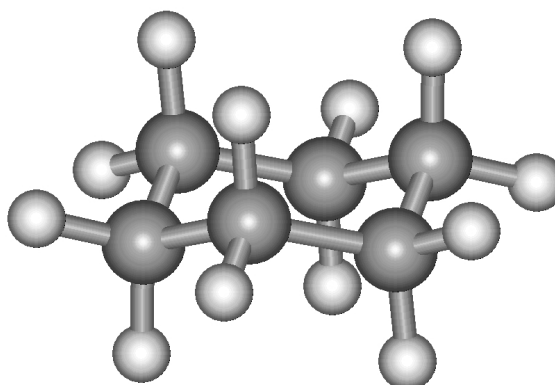
5.3. Cyclohexan

5.3.1. Schwingungsspektrum

Die räumliche Struktur von Cyclohexan ist in Abb. 5.16 zu sehen. Bemerkenswerterweise wurde sie mit Hilfe der Infrarot- und Ramanspektroskopie aufgeklärt, indem gezeigt wurde, daß das Schwingungsspektrum von Cyclohexan nur durch ein Molekül in D_{3d} -Symmetrie erklärt werden kann (vgl. [Herzberg, 1945] und darin zitierte Arbeiten). Somit war eindeutig geklärt, daß Cyclohexan in „Sessel“-Form (Punktgruppe D_{3d}) vorliegt, denn die Punktgruppe der ebenfalls denkbaren „Wannen“-Form ist C_{2v} .



(a) Valenzstrichformel



(b) Struktur

Abbildung 5.16.: Cyclohexan

Das gemessene und berechnete Schwingungsspektrum von Cyclohexan ist in Abb. 5.17

Symmetrie	Aktivität	Zahl der Normalmoden
a_{1g}	Raman	6 (ν_1 bis ν_6)
a_{1u}	-	3 (ν_7 bis ν_9)
a_{2g}	-	2 (ν_{10} bis ν_{11})
a_{2u}	Infrarot	5 (ν_{12} bis ν_{16})
e_g	Raman	8 (ν_{17} bis ν_{24})
e_u	Infrarot	8 (ν_{25} bis ν_{32})

Tabelle 5.9.: Aufteilung der Normalmoden von Cyclohexan (Punktgruppe D_{3d}) auf die verschiedenen Symmetrietypen

zu sehen. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde *Cyclohexan für die Spektroskopie, Uvasol*[®] (Katalog Nr. 102822) von MERCK-Schuchardt bezogen und ohne weitere Aufbereitung verwendet.

Cyclohexan besitzt 32 Normalmoden, von denen 16 zweifach entartet sind. Ihre Aufteilung auf die verschiedenen Symmetrietypen ist in Tabelle 5.9 verzeichnet. Wegen der vielen Normalmoden wird hier auf eine tabellarische Auflistung verzichtet – eine Zuordnung ist z.B. in [Wiberg und Shrake, 1971] zu finden. Da bei Cyclohexan keine gleichzeitigen infrarot- und ramanaktiven Moden vorkommen und zudem fünf Normalmoden inaktiv sind, erscheinen die Spektren von Cyclohexan in 5.17 trotz der hohen Normalmodenzahl relativ übersichtlich.

Leider gilt das nicht für den Bereich der C-H-Streckschwingungen. Hier überlappen sich sowohl im Raman- als auch im Infrarotspektrum vier Normalmoden, von denen jeweils zwei vom Symmetriotyp a_{1g} und e_g (Ramanspektrum) bzw. vom Symmetriotyp a_{2u} und e_u (Infrarotspektrum) sind. Dazu kommen noch die für diesen Frequenzbereich typischen, durch Fermiresonanz verstärkten Banden aufgrund von Mehrfachanregungen der C-H-Biegeschwingungen. Das Schwingungsspektrum in diesem Spektralbereich ist in höherer Auflösung in Abb. 5.18 dargestellt.

Zum Verständnis der Bandenstruktur im C-H-Streckschwingungsbereich sind die quantenchemischen Rechnungen von großer Hilfe. Sowohl gemessene Infrarot- als auch Ramanspektren weisen zwei Bereiche intensiver Banden im Abstand von etwa 80 cm^{-1} auf. Die berechneten Spektren reproduzieren dies, wenn auch mit einem etwas kleinerem Abstand von etwa 60 cm^{-1} der beiden Bereiche. Die absoluten Frequenzen der berechneten C-H-Streckschwingungsbanden weichen hingegen – ebenso wie bei den zuvor betrachteten Molekülen – stärker von den gemessenen ab.

Einen Hinweis auf die Ursache der Aufspaltung der C-H-Streckschwingungen auf zwei Bereiche liefert die Analyse der Schwingungsformen der quantenchemisch berechneten Normalschwingungen. Jeder der beiden Bereiche enthält sowohl im Infrarot- als auch im Ramanspektrum zwei Normalmoden, von denen die eine a-Symmetrie, die andere e-Symmetrie besitzt. Die höherfrequenten Banden bei etwa 2930 cm^{-1} werden durch Streck-schwingungen der äquatorialen C-H-Bindungen verursacht, die niederfrequente Bande bei etwa 2850 cm^{-1} durch Streck-schwingungen der axialen C-H-Bindungen. Zwei Ausnahmen von dieser Regel sind die beiden infrarotaktiven C-H-Streckschwingungen vom Symmetriotyp a_{2u} . Es handelt sich hierbei um die, über sämtliche zwölf C-H-Bindungen delokalisierten symmetrischen bzw. assymetrischen CH_2 -Streckschwingungen. Diese schwingen an zwei, im Ring aufeinanderfolgenden C-Atomen gegenphasig, was zu einer großen Deformation des C_6 -Ringes führt. Die Schwingungsfrequenz der Normalmode der assymetrischen CH_2 -Streckschwingungen liegt im Bereich der höherfrequenten Infrarotbande, die der symmetrischen im Bereich der niederfrequenteren Spektralbande.

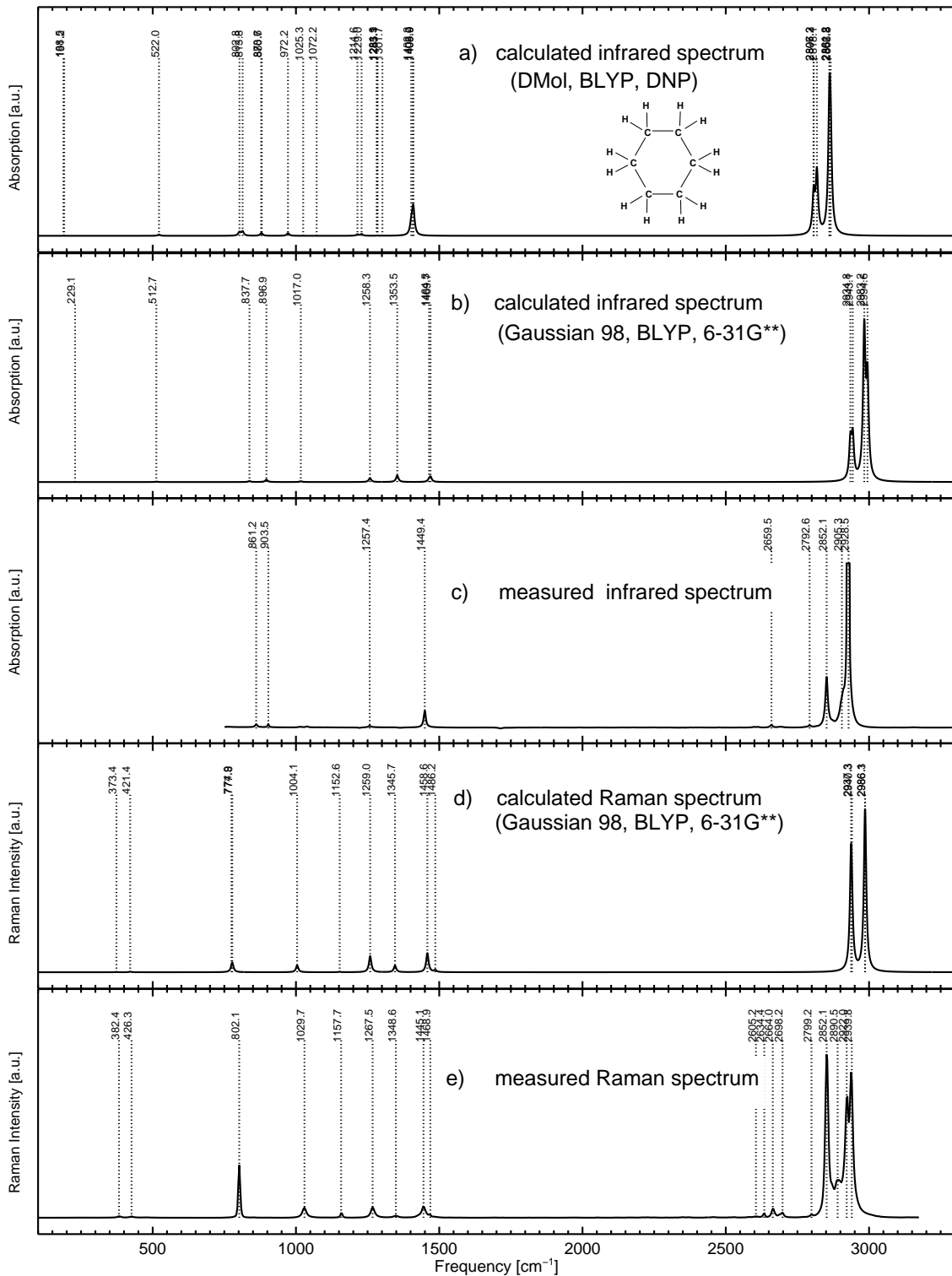


Abbildung 5.17.: Schwingungsspektrum von Cyclohexan in flüssiger Phase. Die Daten wurden auf die gleiche Weise wie die in Abb. 5.2 gewonnen (vgl. dazu auch die Erläuterungen in Abschnitt 5.1.1). Die berechneten Spektrallinien sind mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} dargestellt.

5. Experimentelle Ergebnisse

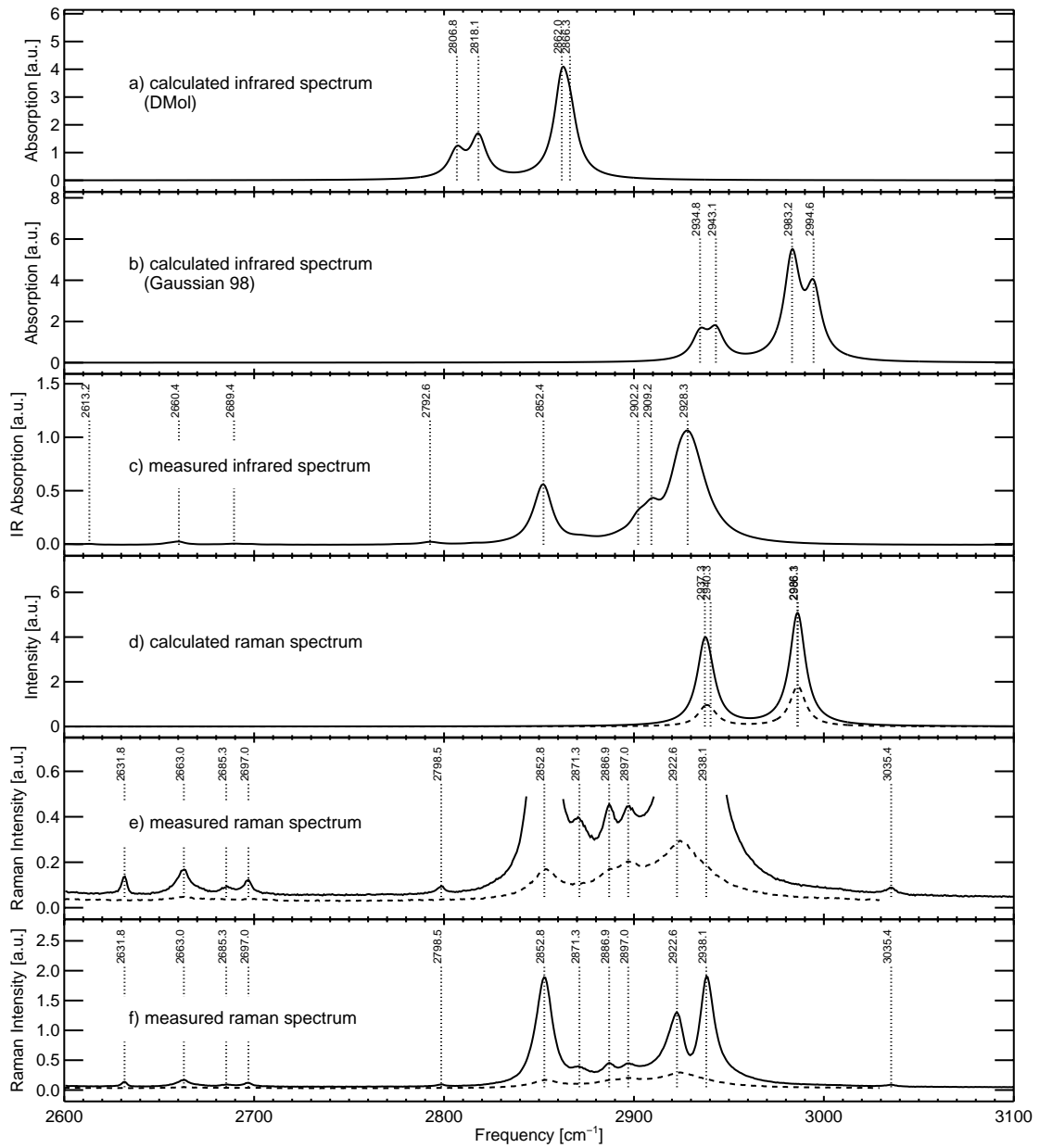


Abbildung 5.18.: Infrarot- und Ramanspektrum von Cyclohexan im Bereich der C-H-Streckschwingungen. Die berechneten Spektrallinien sind mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} dargestellt.

Der höherfrequente Bereich im Spektrum der C-H-Streckschwingungen spaltet sich weiter auf: Im Infrarotspektrum sind zwei Banden und eine Schulter, im Ramanspektrum zwei klar getrennte Banden erkennbar. Diese Struktur zeigen die berechneten Spektren nicht. Im Falle des Ramanspektrums kann die höchstfrequente Bande bei 2938 cm^{-1} eindeutig der Mode $\nu_1(a_{1g})$ zugeordnet werden, da diese vollständig polarisiert ist. Dies bedingt eine Zuordnung der Bande bei 2922 cm^{-1} zu $\nu_{17}(e_g)$. Der hohe Polarisationsgrad der Bande bei 2852 cm^{-1} wiederum erlaubt die Zuordnung dieser Bande zu $\nu_2(a_{1g})$.

Eine weitergehende Analyse des C-H-Streckschwingungsspektrums, d.h. die Zuordnung von $\nu_{18}(e_g)$ im Ramanspektrum und eine Zuordnung der vier infrarotaktiven Normal-schwingungen ist auf einfache Weise nicht möglich. Eine detaillierte Untersuchung dieses Spektralbereiches ist in [Mátrai et al., 1990] zu finden. Dort erfolgte die Zuordnung anhand einer Modellierung der rovibronischen Struktur der C-H-Streckschwingungen und deren Anpassung an die Bandenstruktur der Spektren⁸. Da die dort erzielten Ergebnisse in keinem Widerspruch mit den obigen Aussagen stehen und auch bei der Untersuchung der Schwingungsenergielaxation im nächsten Abschnitt zu keinen weiteren Erkenntnissen führen, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

5.3.2. Schwingungsenergielaxation nach resonanter Infrarotanregung

In den zeitaufgelösten Messungen zur Schwingungsenergielaxation lassen sich die einzelnen spektralen Details im C-H-Streckschwingungsbereich nicht auflösen. Daher kann bei Cyclohexan nur eine qualitative Untersuchung der Energieumverteilung innerhalb der C-H-Streckschwingungen vorgenommen werden. Dazu wurden – wie bei den zuvor besprochenen Molekülen – zwei Experimente durchgeführt. In einem ersten Experiment wurden die höherfrequenten C-H-Streckschwingungen durch einen infraroten Laserimpuls der Zentralfrequenz 2960 cm^{-1} (Energie: $2.5\text{ }\mu\text{J}$) angeregt. Ein zweites Experiment untersuchte die Schwingungsenergielaxation nach Anregung der niederfrequenteren C-H-Streckschwingungen mit einem um 2840 cm^{-1} zentrierten Anregungsimpuls (Energie: $2.5\text{ }\mu\text{J}$).

In beiden Messungen wurde eine Lösung von 1,1-Dichlorethylen in CCl_4 im Volumenverhältnis 1:50 verwendet. Der Abtastimpuls der Energie $5\text{ }\mu\text{J}$ wurde in den Messungen spektral eingeschränkt, was dann zu einer Kreuzkorrelationsbreite von 550 fs führte.

Das bei den Experimenten detektierte Anti-Stokes-Ramansignal ist in Abb. 5.19 frequenz- und zeitaufgelöst dargestellt. Man erkennt, daß der Energietransfer von den angeregten infrarotaktiven C-H-Streckschwingungen zu den abgetasteten ramanaktiven C-H-Streckschwingungen bereits innerhalb der Zeitauflösung des Experiments von 550 fs erfolgt ist.

⁸Es wurde das Ramanspektrum in flüssiger Phase und das IR-Spektrum in Gasphase verwendet.

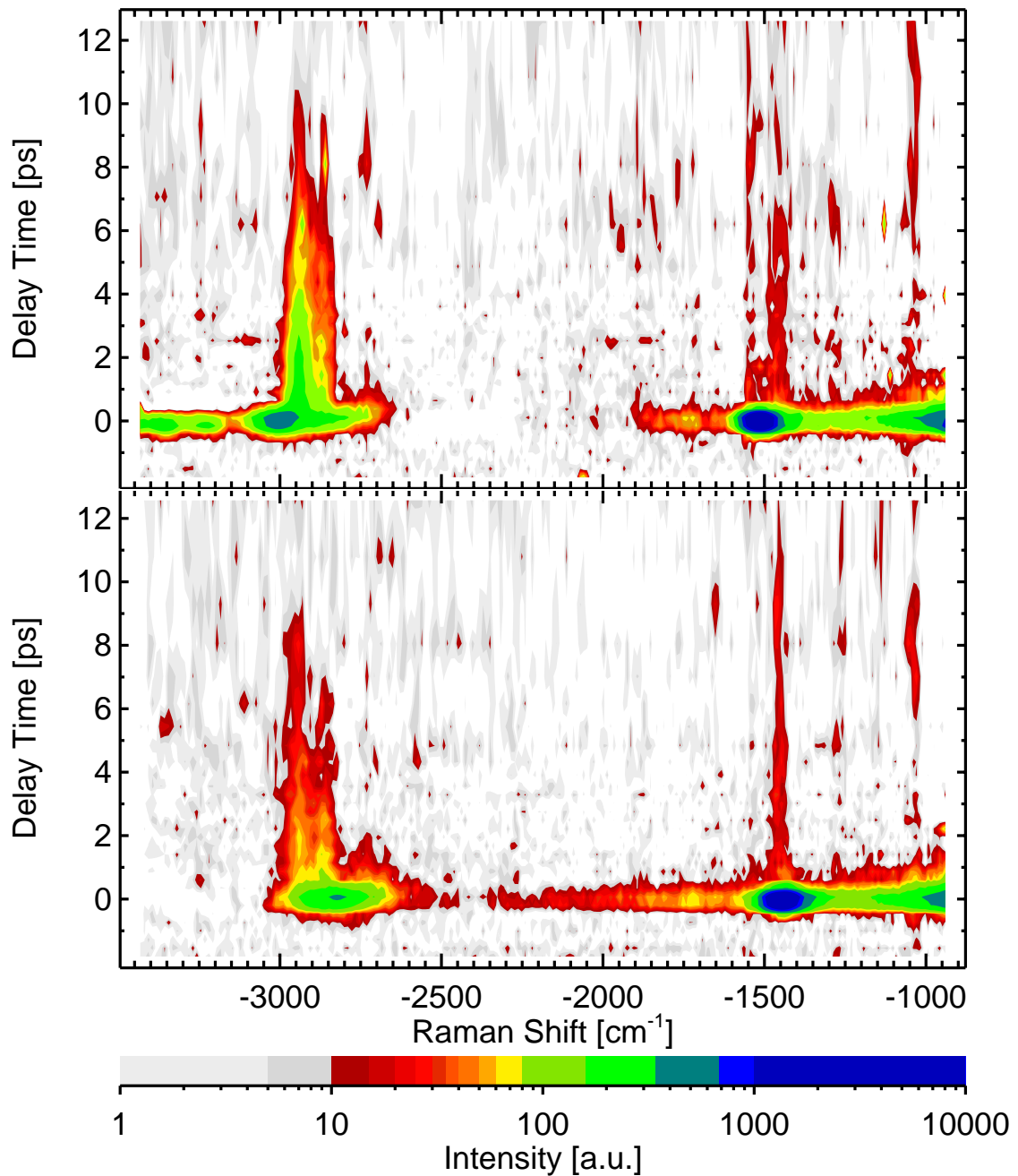


Abbildung 5.19.: Spontanes Anti-Stokes-Ramansignal nach resonanter Infrarotanregung. Oben: Anregungsimpuls zentriert um 2960 cm⁻¹. Unten: Anregungsimpuls zentriert um 2840 cm⁻¹. Die durch Kreuzkorrelationsmessungen bestimmte Zeitaufösung betrug in beiden Experimenten 550 fs. Das intensive Streusignal am Zeitnullpunkt ist teilweise durch nichtlineare Artefakte verursacht (vgl. Abschnitt 4.3).

Man kann anhand von Abb. 5.19 keine Details der Energieumverteilung innerhalb der C-H-Streckschwingungen erkennen, gut sichtbar ist jedoch die Energierelaxation aus den C-H-Streckschwingungen hin zu niederenergetischeren Schwingungen, die mit einer Zeitkonstante von etwa 3 ps erfolgt.

Ein interessantes Ergebnis ist die Besetzungsdynamik der Ober- und Kombinationstöne im Bereich um 2700 cm^{-1} . Erfolgt die Infrarot Anregung zentriert um 2960 cm^{-1} , tritt das von diesem Spektralbereich ausgehende Streusignal geringfügig verzögert auf. Die Verzögerungszeit liegt im Bereich der Kreuzkorrelationsbreite von 0.5 ps. Erfolgt die Infrarot Anregung bei 2840 cm^{-1} , so werden auch die Kombinationstöne im Bereich um 2700 cm^{-1} angeregt. In Abb. 5.19 ist klar zu erkennen, daß das Streusignal dieser Kombinationstöne bis zu ca. 2 ps Verzögerungszeit detektiert werden kann und nicht nach einer Verzögerungszeit im Bereich der Kreuzkorrelationsbreite verschwindet, was auf nichtlineare Artefakte hindeuten würde. Es handelt sich daher hier um eine Schwingungsanregung, die mit einer Zeitkonstante von unter einer Pikosekunde relaxiert. Hier wurde ein potentieller Relaxationsweg der C-H-Streckschwingungen gefunden. Die geringe Ramanaktivität der Kombinationstöne läßt jedoch keine genauere Analyse zu.

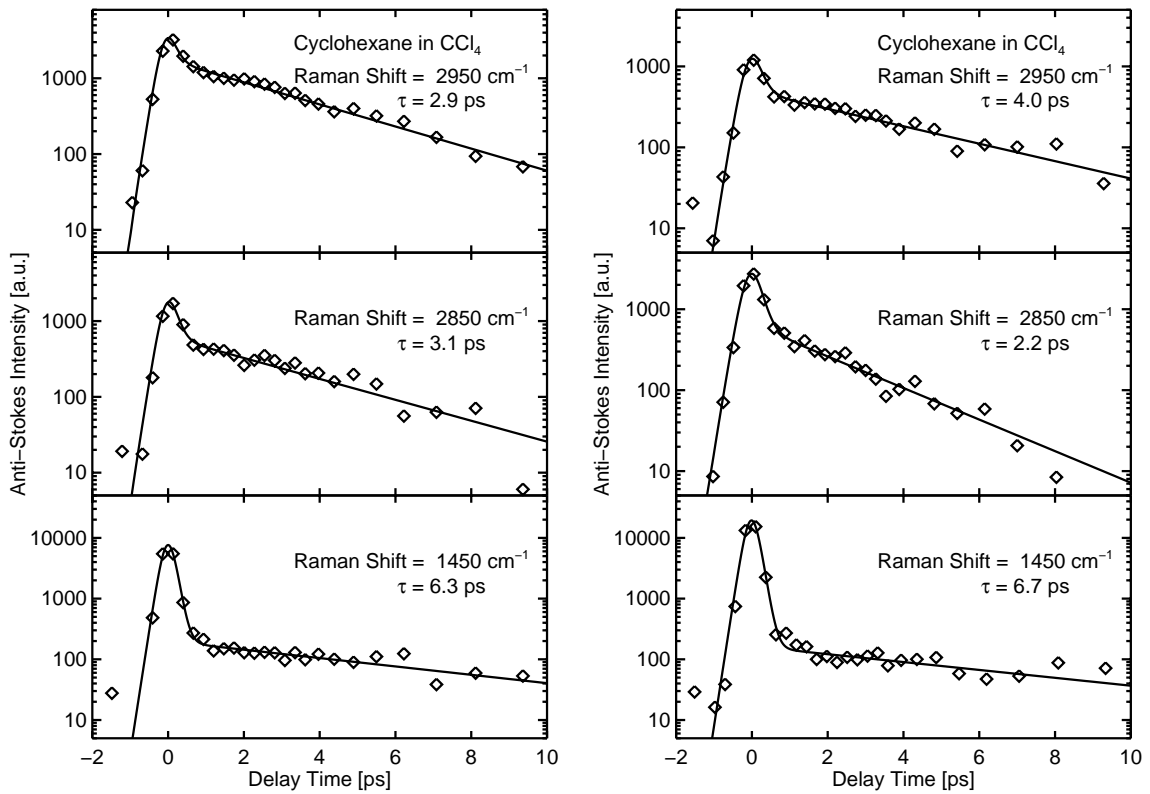
Zur Untersuchung der Energieumverteilung innerhalb der C-H-Streckschwingungen wurde in Abb. 5.20 das über die beiden oben besprochenen Teilbereiche (äquatoriale bzw. axiale Schwingungsformen) integrierte Signal zusammen mit monoexponentiellen Anpassungen aufgetragen. Innerhalb der Meßgenauigkeit gab es keine Evidenz für einen biexponentiellen Kurvenverlauf. Man erkennt, daß die Energierelaxation aus den höherenergetischeren, äquatorialen C-H-Streckschwingungen im Mittel beider Experimente langsamer abläuft als diejenige aus den niederenergetischeren, axialen C-H-Streckschwingungen.

Betrachtet man die Experimente einzeln, so zeigt sich, daß ebenso die Relaxation aus dem jeweils angeregten Spektralbereich schneller ist als diejenige aus dem nichtangeregten Bereich.

Eine mögliche Erklärung für diese Dynamik könnte sein, daß nach einer schnellen Umverteilung der Energie auf alle C-H-Streckschwingungen die Energierelaxation aus den einzelnen Moden mit einer etwas größeren Zeitkonstante erfolgt. Die axialen C-H-Streckschwingungen sind hierbei besser an das Bad aus niederfrequenten Moden angekoppelt und relaxieren daher schneller.

In Abb. 5.20 ist noch zusätzlich das Anti-Stokes-Ramansignal im Bereich der C-H-Biegeschwingung ν_{19} zu sehen. Es konnte eindeutig eine Überschußbesetzung detektiert werden. Diese wurde vermutlich über die Anregung infrarotaktiver Kombinationstöne erreicht. Eine verzögerte Besetzung dieser Mode aus dem Zerfall von C-H-Streckschwingungen ließ sich nicht nachweisen.

5. Experimentelle Ergebnisse



(a) Anregungsimpuls zentriert um 2960 cm^{-1}

(b) Anregungsimpuls zentriert um 2840 cm^{-1}

Abbildung 5.20.: Spontanes Anti-Stokes-Ramansignal nach resonanter Infrarotanregung Cyclohexan: CCl_4 . Die oberen Graphen zeigen das Ramanstreuungssignal im Bereich der höherfrequenten äquatorialen C-H-Streckschwingungen, das über den Spektralbereich von 2905 cm^{-1} bis 2990 cm^{-1} integriert wurde. Mit den mittleren Graphen ist das Signal im Bereich der niederfrequenten axialen C-H-Streckschwingungen im Spektralbereich von 2810 cm^{-1} bis 2895 cm^{-1} zu sehen. Die unteren Kurven zeigen das Signal im Bereich der C-H-Biegeschwingung ν_{19} , die vermutlich über Kombinationstöne angeregt wurde. Die Meßdaten sind mit Rauten dargestellt, an denen monoexponentielle Anpassungen (durchgezogene Linien) vorgenommen wurden. Diese enthalten – zur Modellierung der nichtlinearen Artefakte am Zeitnullpunkt – auch einen zur Kreuzkorrelationsfunktion proportionalen Anteil.

5.4. Cyclopentan

5.4.1. Schwingungsspektrum

Das Schwingungsspektrum von Cyclopentan ist im Vergleich zu den zuvor betrachteten Molekülen wesentlich komplexer. Dies liegt im wesentlichen daran, daß Cyclopentan ein sehr unsymmetrisches Molekül ist. Schon früh wurde erkannt, daß das Schwingungsspektrum von Cyclopentan nicht mit demjenigen eines Moleküls der Punktgruppe D_{5h} in Einklang gebracht werden kann und das Molekül daher eine nichtplanare Struktur besitzen muß [Miller und Inskip, 1950]. Es verdichteten sich die Anzeichen dafür, daß Cyclopentan in zwei geometrischen Strukturen vorkommt [Saebo et al., 1983]. Die „Briefumschlag“-Form ist in Abb. 5.21 dargestellt. Sie besitzt C_s -Symmetrie (eine Spiegelebene). Daneben existiert noch die C_2 -symmetrische „Halbsessel“-Form (eine zweizählige Drehachse). Die Energiebarriere für den Übergang zwischen den beiden Konformationen ist sehr gering. In der Schwingungsspektroskopie an Cyclopentan in der Gasphase konnte eine Pseudorotationsbewegung nachgewiesen werden. Das Molekül rotiert dabei um eine Achse senkrecht zu der „mittleren“ Ebene der C-Atome und wechselt in einem Pseudorotations-Zyklus zehnmal die Konformation von der C_s -symmetrischen Struktur zur C_2 -symmetrischen und zurück (vgl. [Saebo et al., 1983] und darin zitierte Arbeiten).

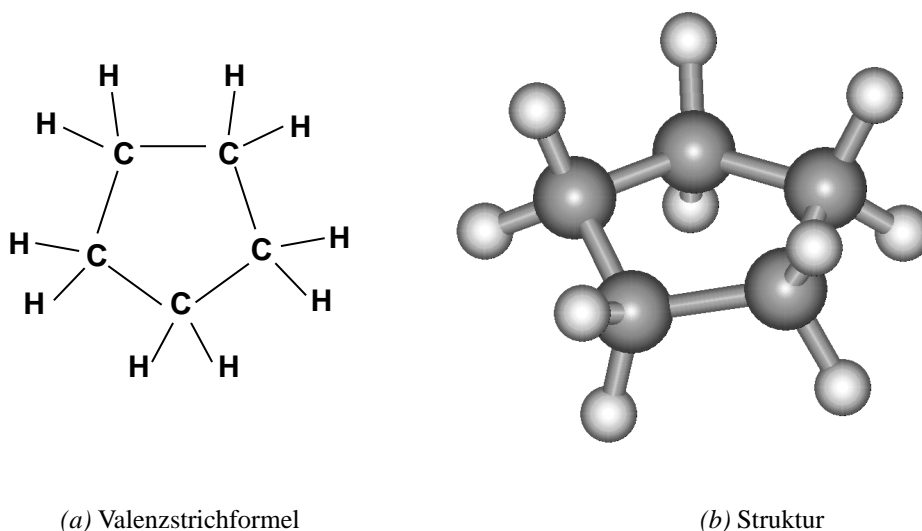


Abbildung 5.21.: Cyclopentan

Die gemessenen und berechneten Spektren von Cyclopentan sind in Abb. 5.21 dargestellt. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde *Cyclopentan für die Spektroskopie, Uvasol*[®] (Katalog Nr. 102598) von MERCK-Schuchardt bezogen und ohne weitere Aufbereitung verwendet. Bei der Geometrieoptimierung der quantenchemischen Rechnun-

gen wurde keine der beiden Symmetrien erkannt, so daß alle 39 Normalmoden sowohl Infrarot- als auch Ramanaktivität aufwiesen. Die experimentell gemessenen Schwingungsspektren erscheinen sehr übersichtlich. Durch den Vergleich mit den berechneten Spektren erkennt man jedoch, daß die breiten unstrukturierten Banden in den Spektren durch Überlagerung einer Vielzahl von Schwingungsübergängen verursacht werden.

Die Spektren im Bereich der C-H-Streckschwingungen sind in Abb. 5.23 zu sehen. Anhand der berechneten Spektren erkennt man, daß – im Gegensatz zu Cyclohexan – hier die zehn C-H-Streckschwingungen über den gesamten Spektralbereich von 2850 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} nahezu gleichmäßig verteilt sind. Das gemessene Infrarotspektrum enthält drei, das Ramanspektrum vier breite Schwingungsbanden. Die Schwingungsformen der berechneten C-H-Streckschwingungen zeigen große Unterschiede zu Cyclohexan: Es kommen keine vollständig delokalisierten Schwingungen vor, die Schwingungsbewegung ist bei allen Normalmoden an drei bis vier C-H-Bindungen lokalisiert. Eine genaue Analyse und Zuordnung der Normalmoden im Bereich der C-H-Streckschwingungen ist jedoch mit einfachen Mitteln nicht möglich.

5.4.2. Schwingungsenergielaxation nach resonanter Infrarotanregung

Die zeitaufgelösten Messungen erfolgten an einer Lösung von Cyclopentan in CCl_4 im Volumenverhältnis 1:50. Wegen der äußerst komplizierten Schwingungsstruktur im Bereich der C-H-Streckschwingungen ist klar, daß die Messungen kein detailliertes Bild der Schwingungsenergieumverteilung in diesem Spektralbereich liefern werden. Es wurden dennoch zwei Messungen vorgenommen, in denen einmal die höherfrequenten C-H-Streckschwingungen mit einem um 2990 cm^{-1} zentrierten Anregungsimpuls, einmal die niederfrequenten C-H-Streckschwingungen mit einem um 2820 cm^{-1} zentrierten Impuls angeregt wurden. Die Energie der Anregungsimpulse betrug jeweils $2.5\text{ }\mu\text{J}$, die der Abtastimpulse $5\text{ }\mu\text{J}$. Die Halbwertsbreite der gemessenen Kreuzkorrelationsfunktion betrug 550 fs .

Das bei den Experimenten detektierte Anti-Stokes-Raman-Streusignal ist in Abb. 5.24 spektral und zeitlich aufgelöst dargestellt. In Abb. 5.25 ist das Signal nochmals in drei ausgewählten Spektralbereichen – dem höher- und niederfrequenten C-H-Streckschwingungsbereich sowie einer Bande im Bereich der C-H-Biegeschwingungen – aufgetragen. Dabei wurde eine monoexponentielle Modellfunktion an die Daten angepaßt.

In beiden Experimenten erkennt man eine extrem schnelle Relaxation der Schwingungsenergie aus dem Bereich der C-H-Streckschwingungen hin zu niederfrequenten Moden. Die dabei gemessenen Zeitkonstanten befinden sich im Bereich um 1.8 ps . Wie bei Cyclohexan ist auch hier die Schwingungsenergielaxation aus der nicht angeregten Flanke

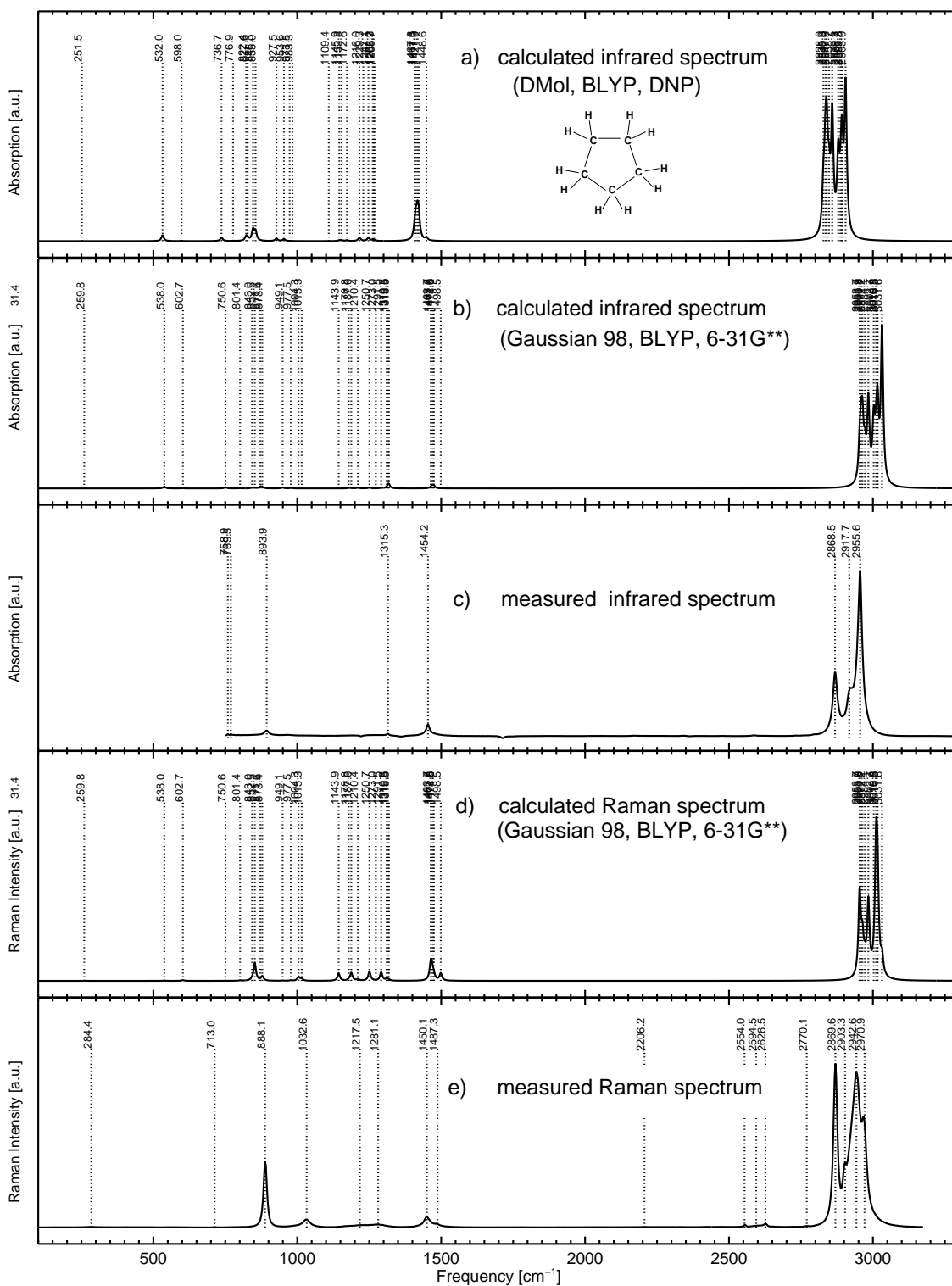


Abbildung 5.22.: Schwingungsspektrum von Cyclopentan in flüssiger Phase. Die Daten wurden auf die gleiche Weise wie die in Abb. 5.2 gewonnen (vgl. dazu die Erläuterungen in Abschnitt 5.1.1). Die berechneten Spektrallinien sind mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} dargestellt.

5. Experimentelle Ergebnisse

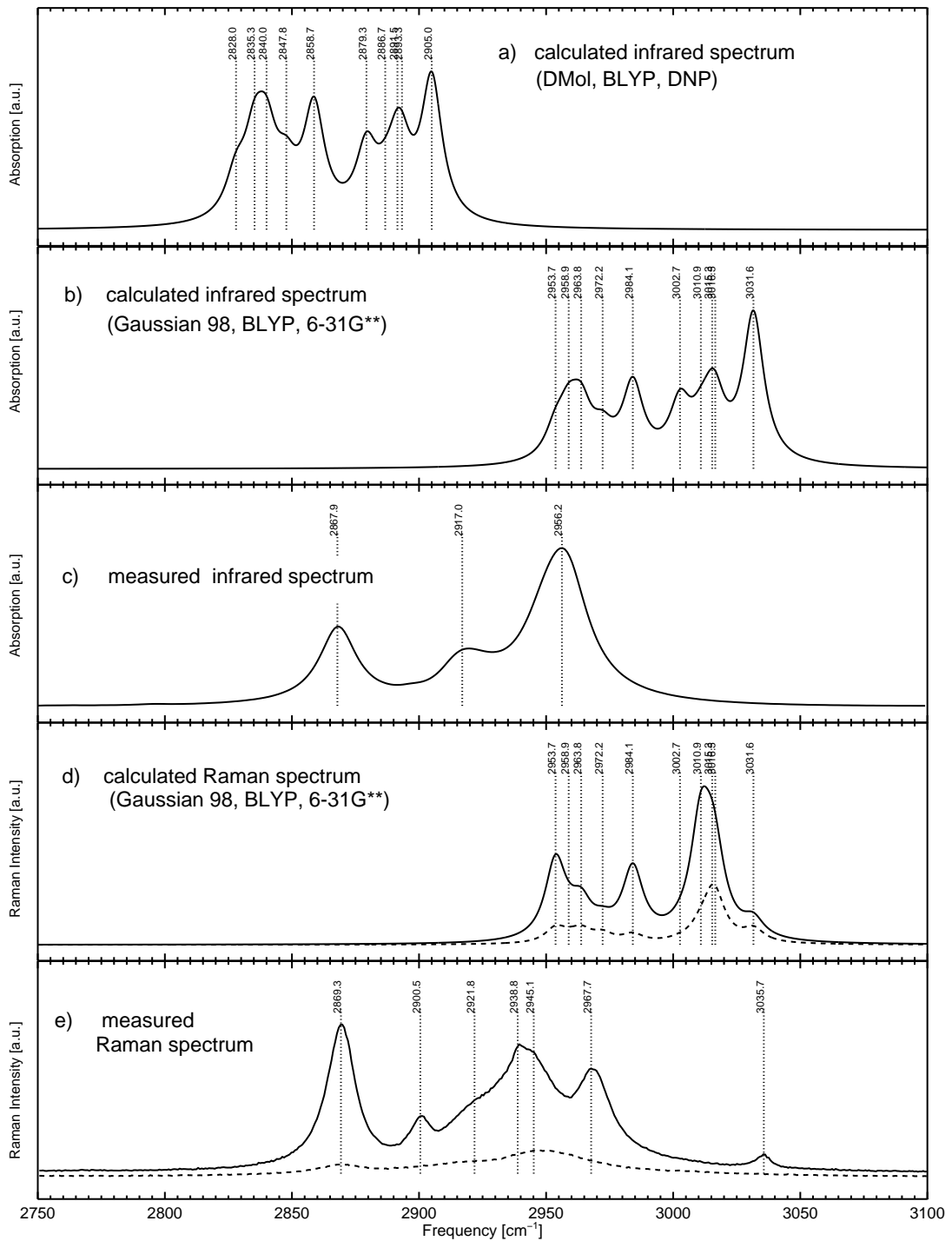


Abbildung 5.23.: Infrarot- und Ramanspektrum von Cyclopentan im Bereich der C-H-Streckschwingungen. Die berechneten Spektrallinien sind mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} dargestellt.

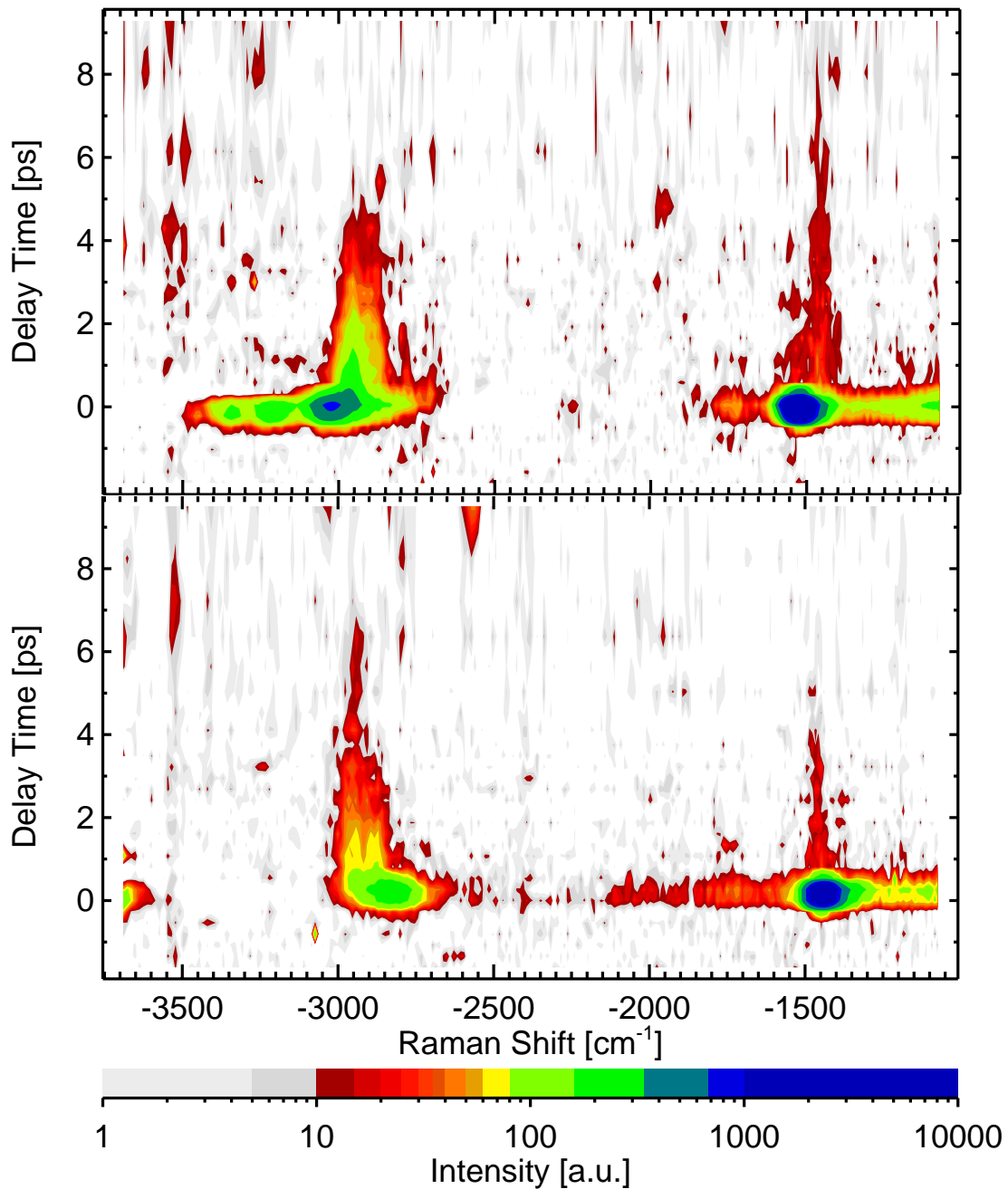
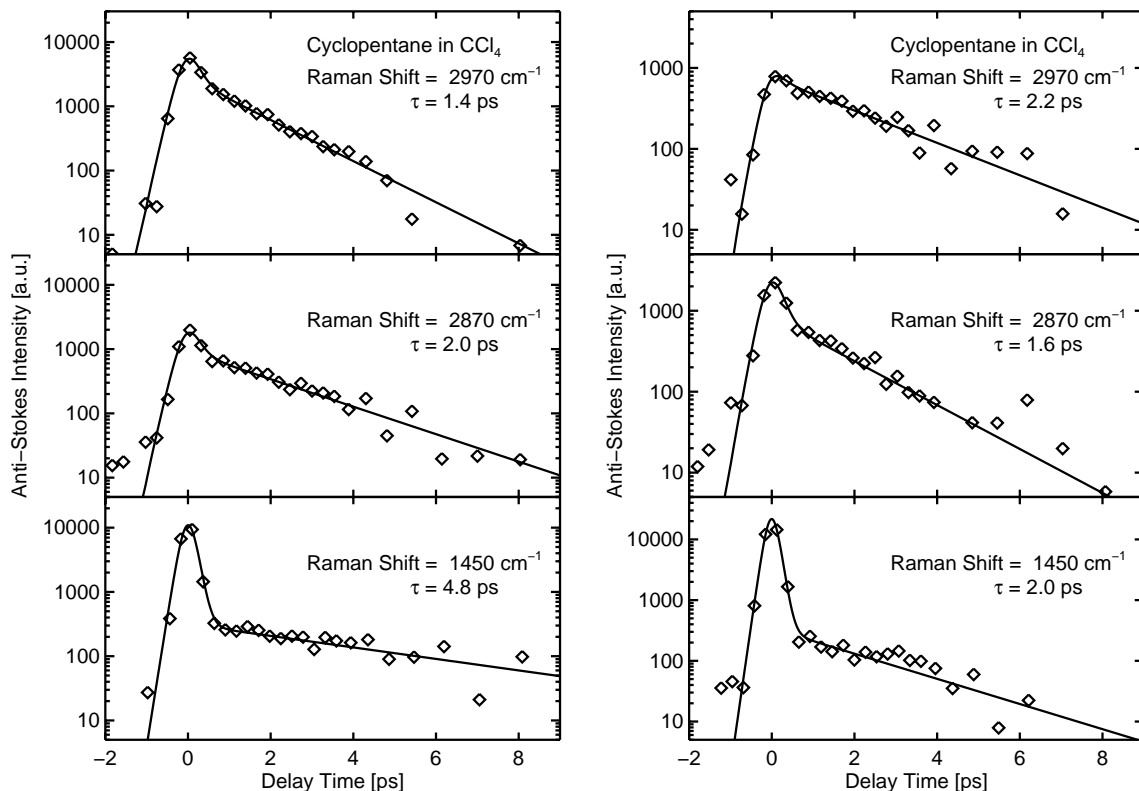


Abbildung 5.24.: Spontanes Anti-Stokes-Ramansignal nach resonanter Infrarotanregung. Oben: Anregungsimpuls zentriert um 2990 cm^{-1} . Unten: Anregungsimpuls zentriert um 2820 cm^{-1} . Die durch Kreuzkorrelationsmessungen bestimmte Zeitaufösung betrug in beiden Experimenten 550 fs . Das intensive Streusignal am Zeitnullpunkt ist teilweise durch nichtlineare Artefakte verursacht (vgl. Abschnitt 4.3).

5. Experimentelle Ergebnisse



(a) Anregungsimpuls zentriert um 2990 cm^{-1}

(b) Anregungsimpuls zentriert um 2820 cm^{-1}

Abbildung 5.25.: Spontanes Anti-Stokes-Ramansignal nach resonanter Infrarotanregung von Cyclopentan:CCl₄. Die oberen Graphen zeigen das detektierte Ramansignal im Spektralbereich von 2920 cm^{-1} bis 3025 cm^{-1} , die mittleren Graphen das Signal im Bereich von 2825 cm^{-1} bis 2920 cm^{-1} . In den unteren Graphen ist das Signal bei einer breiten Spektralbande im Bereich der C-H-Biegeschwingungen bei 1450 cm^{-1} dargestellt (vgl. Abb. 5.22). Die Meßdaten sind mit Rauten dargestellt, an die monoexponentielle Anpassungen (durchgezogene Linien) vorgenommen wurden. Diese enthalten – zur Modellierung der nichtlinearen Artefakte am Zeitnullpunkt – auch einen zur Kreuzkorrelationsfunktion proportionalen Anteil.

des C-H-Streckschwingungsbereiches langsamer (Zeitkonstante etwa 2.0 ps) als aus dem angeregten Spektralbereich (Zeitkonstante etwa 1.5 ps). Im Gegensatz zu Cyclohexan ist bei Cyclopentan innerhalb der Meßgenauigkeit bei einer Mittelung der Zeitkonstanten aus beiden Experimenten kein Unterschied der Zeitkonstante der Relaxation aus dem höher- bzw. niederenergetischen Bereich der C-H-Streckschwingungsbanden nachweisbar.

Es wurde auch bei Cyclopentan eine spontane Besetzung von Moden im Spektralbereich der C-H-Biegeschwingungen beobachtet. Sie ist vermutlich durch resonante Anregung von Ober- oder Kombinationstönen verursacht. Das Anti-Stokes-Ramansignal dazu ist in

Abb. 5.25(unten) dargestellt. Der große Unterschied in der Zeitkonstante (4.8 ps vs. 2.0 ps) der an dieses Signal angepaßten Exponentialfunktion ist in den beiden Experimenten vermutlich durch Meßfehler bedingt. Die Moden in diesem Spektralbereich sind schon geringfügig thermisch besetzt, was den Fehler bei der Ermittlung der Überschußbesetzung erhöht.

Eine biexponentielle Besetzungsdynamik konnte in keinem der untersuchten Spektralbereiche nachgewiesen werden.

„And it really doesn't matter if I'm wrong,
I'm right.“

Paul McCartney

6. Diskussion der Schwingungsenergielaxation

6.1. Theoretische Modelle

Die Schwingungsenergielaxation in Molekülen und deren mikroskopische Ursachen werden seit langem auch von theoretischer Seite untersucht. Schon der erstaunlich große Bereich der experimentell beobachteten Zeitkonstanten, der sich von wenigen Pikosekunden – bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen – bis in den Bereich von Mikrosekunden und Sekunden – z.B. bei der Relaxation von H-Cl in flüssigem Xe oder N₂ [Moustakas und Weiz, 1993] – erstreckt, läßt dabei die große Herausforderung an die Theorie erkennen. Selbst chemisch sehr ähnliche Substanzen können sich in der Zeitskala, auf der die Schwingungsenergielaxation abläuft, um mehr als eine Größenordnung unterscheiden [Zinth et al., 1983].

Insbesondere in flüssiger Phase ist die theoretische Beschreibung der Schwingungsenergielaxation wegen ihrer Vielteilchennatur eine sehr komplexe Angelegenheit, so daß man auch heute von einem vollständigen Verständnis der Relaxationsdynamik noch weit entfernt ist. Übersichtsartikel zu diesem Thema sind [Oxtoby, 1981] und [Owrutsky et al., 1994].

Als erste Näherung zur vollständigen Beschreibung der Schwingungsenergielaxation in flüssiger Phase wurden ursprünglich für die Gasphase entwickelte Modelle auf Teilchendichten in flüssiger Phase erweitert. Von großer Bedeutung ist hier das Zweierstoß- oder „isolated binary collision-“ (IBC-) Modell. Die Gültigkeit und die Grenzen dieses Modells werden seit mehr als 30 Jahren diskutiert.

Das IBC-Modell, das erstmals in [Herzfeld und Litovitz, 1959] vorgestellt wurde, beschreibt die Relaxationsrate $k_{i \rightarrow j}$ vom Schwingungszustand i nach j unter folgenden Annahmen:

- i) Energieübertrag erfolgt nur bei einem Stoß zweier Moleküle. Der Schwingungsener-

gieübertrag kann hierbei innerhalb von Schwingungen eines Moleküls (intramolekular) oder beider Moleküle (intermolekular) erfolgen. Je nachdem, welcher Anteil der Schwingungsenergie in Translations- oder Rotationsenergie der Stoßpartner verwandelt wird, spricht man von V-T- (Vibrationsenergie \rightarrow Translationsenergie), V-R- (Vibrationsenergie \rightarrow Rotationsenergie) oder von V-V- (Vibrationsenergie \rightarrow Vibrationsenergie) Reaktionen.

- ii) Die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß zweier Moleküle ein Schwingungsenergie transfer erfolgt, ist unabhängig von der Teilchendichte.

Die Rate $k_{i \rightarrow j}$ kann demnach mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$k_{i \rightarrow j}(\rho, T) = P_{i \rightarrow j}(T) \cdot v_c(\rho, T) \quad (6.1)$$

Hierbei ist $P_{i \rightarrow j}$ die Wahrscheinlichkeit eines Schwingungsüberganges $i \rightarrow j$ bei einer Kollision zweier Moleküle. v_c ist die Kollisionsrate, ρ die Teilchendichte und T die Temperatur. Da $P_{i \rightarrow j}$ unabhängig von der Teilchendichte ist, ist der Unterschied zwischen den Relaxationsraten in Gasphase und in flüssiger Phase allein durch $v_c(\rho)$ gegeben.

Die Tatsache, daß im IBC-Modell auch in flüssiger Phase ein Stoß zweier Moleküle der dominante Mechanismus für die Schwingungsenergielaxation ist, erscheint auf den ersten Blick fragwürdig, da auf ein Molekül in flüssiger Phase die intermolekularen Potentiale vieler Moleküle in der Umgebung wirken.

Das IBC-Modells liefert jedoch auch in flüssiger Phase erstaunlich gute Vorhersagen. Eine Ursache dafür ist, daß inelastische Stöße mit hohem Energieübertrag an den Stoßpartner („hard collisions“), die für die Schwingungsenergielaxation dominant sind, im Vergleich zu Stößen mit geringem Energieübertrag („soft collisions“) selten vorkommen. Durch die vielen „soft collisions“ werden die bei „hard collisions“ entstehenden großen Impulsänderungen der Stoßpartner wieder equilibriert, und es besteht – wie in der Modellannahme – keine Korrelation zwischen „hard collisions“¹ [Krueger und Weitz, 1989].

Um dieses Modell anwenden zu können, müssen weitere Modelle für die Kollisionsrate v_c und die Wahrscheinlichkeit $P_{i \rightarrow j}$ gefunden werden. Erste Modelle für die Kollisionsrate gehen von harten Kugeln aus [Madigosky und Litowitz, 1961], bei denen die Stoßfrequenz zu $v_c = \bar{v}(\rho^{(-1/3)} - \sigma)^{-1}$ berechnet wird. Hierbei bezeichnet \bar{v} die mittlere thermodynamische relative Geschwindigkeit² der Moleküle und σ den Kugeldurchmesser. Erweiterte Modelle verwenden eine Überlagerung eines Potentials harter Kugeln mit einem attraktiven Lenard-Jones-Potential zur Berechnung der Kollisionsfrequenz [Chesnoy und Gale, 1984].

¹Aus diesem Grund sollte das IBC-Modell Schwingungsenergielaxation aus hochfrequenten Schwingungsmoden mit großem Energieübertrag besser beschreiben als die Energielaxation niederfrequenter Schwingungsmoden.

² $\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$, k_B Boltzmannkonstante, T Temperatur, μ Masse

Wesentlich schwieriger als die Berechnung der Stoßrate v_c ist die der Wahrscheinlichkeit $P_{i \rightarrow j}$. In diese gehen das Übergangsmatrixelement der beteiligten Schwingungen V_{ij} sowie die Abhängigkeit des Potentials vom Abstand der Moleküle ein. Ausgehend vom kollinearen Stoß zweiatomiger Moleküle in der SSH-Theorie [Schwarz et al., 1954] wurden Modelle für den dreidimensionalen Stoß zweiatomiger und polyatomarer Moleküle entwickelt. Später wurde auch die Molekül-Geometrie und die Molekülrotation berücksichtigt (vgl. [Zygan-Maus, 1980] und darin zitierte Arbeiten). Für die Schwingungsrelaxation von C-H-Streckschwingungen führte schließlich die Berücksichtigung von Anharmonizitäten zur Erkenntnis, daß über Fermiresonanzen mit Ober- und Kombinationstönen die dabei beteiligten Schwingungsmoden effektiv besetzt werden können [Zygan-Maus und Fischer, 1979].

Es wurde daraus eine Theorie entwickelt, deren Vorhersagen sich leicht mit dem Experiment vergleichen lassen [Fendt et al., 1981]. Demnach berechnet sich die Zeitkonstante T_1 der Energierelaxation zwischen zwei ausgewählten Zuständen zu:

$$T_1 = N \frac{(1+R)^2}{R} \exp \left[\left(\frac{\omega}{\Omega} \right)^{2/3} \right] T_2(f) \quad (6.2)$$

Hierbei bezeichnet $R = I_f/I_i = b^2/a^2$ das Verhältnis der Intensitäten der Schwingungsbanden von Ausgangszustand (I_i) und Endzustand (I_f), die durch Fermiresonanz gekoppelt sind (vgl. Abschnitt 2.3.2) und ω deren Frequenzabstand. T_2 ist die Phasenrelaxationszeit des Endzustandes, die aus der Linienbreite im Raman- oder Infrarotspektrum abgeschätzt werden kann. N bezeichnet die Zahl der schwingungsbesetzten Moden des Ausgangszustandes, zwischen denen eine schnelle Energieumverteilung stattfindet. Schließlich gehen in Ω die Wechselwirkungslänge, die effektive Masse und Rotationseffekte ein. Für kleine Moleküle und hochfrequente Schwingungen kann Ω durch $\Omega \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden [Fendt et al., 1981]. Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse aus dieser Arbeit mit (6.2) verglichen.

Auch in jüngster Zeit wurden oftmals die Grenzen der Gültigkeit des IBC-Modells in flüssiger Phase untersucht und diskutiert, wobei immer wieder festgestellt wurde, daß der Gültigkeitsbereich erstaunlich groß ist [Russel und Harris, 1994, Benzler et al., 1997], wenn sich auch in Spezialfällen deutliche Abweichungen ergeben [Simpson et al., 1996]. Viele Untersuchungen dazu erfolgen an einfachen zweiatomigen Molekülen [Paige und Harris, 1990] und/oder in einfachen, z.B. einatomaren Lösungsmitteln [Schultz et al., 1992], da dann die große Komplexität der Schwingungsenergielaxation reduziert ist und dadurch die Möglichkeit besteht, molekulardynamische Simulationen durchzuführen. Eine Fragestellung bei Tests des IBC-Modells ist beispielsweise, ob die Relaxationsrate mit der Teilchendichte und damit mit der Stoßrate nach 6.1 skaliert.

Ein Ansatz für Modelle der Schwingungsenergielaxation jenseits des IBC-Modells ist die Beschreibung des Spektrums der Reibung zwischen Lösungsmittel und Molekül. Das Reibungsspektrum ist proportional zu der Fouriertransformierten der Autokorrelation zwischen der Kraft $F(t)$, zwischen Lösungsmittel und Molekül zum Zeitpunkt t und der Kraft

in der Gleichgewichtsposition $F(0)$ [Goodyear et al., 1996]. Mit diesem Ansatz können im Prinzip alle Arten von Stoßprozessen, die zu Schwingungsrelaxation führen, beschrieben werden [Owrutsky et al., 1994]. Derartige Modelle sind nicht wie das IBC-Modell auf eine schwache Wechselwirkung zwischen Molekül und Lösungsmittel beschränkt und können auch z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschreiben. Ein Beispiel für ein derartiges Modell ist das „Instantane Normalmodenmodell“ [Goodyear und Stratt, 1997].

6.2. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

In den Kapiteln 5.1 und 5.2 wurde bei der Untersuchung der Schwingungsspektren von 1,1-Dichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan bereits auf die Fermiresonanzen im C-H-Streckschwingungsbereich hingewiesen. Die Daten aus 5.2 bzw. Tabelle 5.5 werden nun zur Berechnung der Schwingungsrelaxationsraten nach Gleichung (6.2) verwendet. Die Ergebnisse für die einzelnen Relaxationskanäle sind in 6.1 zu sehen³.

Alle durch Fermiresonanzen bedingten Relaxationskanäle koppeln an die symmetrischen C-H-Streckschwingungen der beiden Moleküle. Dies ist konsistent mit der bei beiden Molekülen gefundenen wesentlich schnelleren Relaxation aus der symmetrischen als aus der asymmetrischen C-H-Streckschwingungen hin zu niederenergetischen Moden.

³Es wurde hier das Mischungsverhältnis R jeweils nur zwischen zwei Schwingungen in Fermiresonanz berechnet. Bei einer exakten Berechnung müßten alle Schwingungen, die sich in Fermiresonanz befinden, berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 2.3.2). Dies würde wegen der kleinen Werte für R die Ergebnisse jedoch nur geringfügig ändern.

Molekül	Resonanz	R	ω [cm ⁻¹]	T_2 [ps] ^{a)}	T_1 (theor) [ps] ^{b)}	T_1 (exp) [ps] ^{c)}
1,1-Dichlorethylen	$\nu_2+\nu_3$	0.11	44	0.5	10	3.5 ps
1,1-Dichlorethylen	$\nu_2+2\nu_9$	0.05	139	0.27	20.6	
1,1,1-Trichlorethan	$2\nu_2$	0.05	200	1.2	128	
1,1,1-Trichlorethan	$2\nu_8$	0.063	84	0.25	10.9	5.0 ps
1,1,1-Trichlorethan	$2\nu_9+\nu_{10}$	0.05	57	0.5	22.0	

^{a)} Der Wert wurde nach [Fendt et al., 1981] mit $T_2 = (2\pi c\Delta\tilde{\nu})^{-1}$ aus der Halbwertsbreite $\tilde{\nu}$ der Spektrallinie im Ramanspektrum berechnet.

^{b)} theoretischer Wert nach (6.2)

^{c)} Die experimentellen Werte müssen mit der Summe der theoretischen Relaxationsraten verglichen werden.

Tabelle 6.1.: Berechnung der Relaxationsraten der symmetrischen C-H-Streckschwingungen von 1,1-Dichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan nach [Fendt et al., 1981] für die in Tabelle 5.2 und 5.5 ermittelten Relaxationskanäle. Die Daten wurden jeweils aus dem Ramanspektrum bei paralleler Polarisation von Laser und Detektion gewonnen.

Nach der Addition der Einzelraten bei 1,1-Dichlorethylen ergibt sich dann für die symmetrische C-H-Streckschwingung eine Relaxationsrate von 6.7 ps, im Vergleich zu 3.5 ps aus der Anpassung des Ratengleichungssystems an die experimentellen Daten. Bei 1,1,1-Trichlorethan berechnet man nach dem Modell 6.9 ps im Vergleich zu experimentellen 5.0 ps. Die theoretischen Werte sind zu groß, stimmen jedoch in der Größenordnung mit dem Experiment überein. Die Abweichung kann durch die Existenz weiterer, nicht in Tabelle 6.1 aufgeführter Relaxationskanäle leicht erklärt werden.

Der beobachtete schnelle Energietransfer zwischen den C-H-Streckschwingungen kann durch die oben verwendete Theorie nicht erklärt werden. In [Kolmeder et al., 1982] wird eine „strukturelle Ähnlichkeit der beiden Schwingungsbewegungen“ als mögliche Erklärung angegeben. Bedenkt man, daß die beiden C-H-Streckschwingungsbewegungen sich in einer Phasenänderung einer C-H-Schwingung um 180° unterscheiden, so könnte man einen Zweierstoß, in den im wesentlichen ein H-Atom involviert ist, als Ursache vermuten. Da Stöße, aus denen eine solch große Phasenänderung hervorgeht, eher selten sind, ist dies auch mit der gemessenen Phasenrelaxationszeit der C-H-Streckschwingungen von unter einer Pikosekunde verträglich. Weitergehende Erklärungen der Ursachen dieses Energietransfers könnten Molekulardynamiksimulationen liefern.

1,1-Dichlorethylen wurde bereits in [Kolmeder et al., 1982] untersucht. Es konnte dort die Energieumverteilung zwischen den C-H-Streckschwingungen nicht beobachtet und lediglich für den Zerfall beider C-H-Streckschwingungen eine Zeitkonstante von 3 ps angegeben werden. Dies ist im Einklang mit den Messungen in dieser Arbeit. Auch in [Kolmeder et al., 1982] wurde die Zerfallskonstante nach [Fendt et al., 1981] berechnet. Neben der dort vermutlich falschen Zuordnung von Kombinationstönen wurde dort auch der Wert R entgegen dem in [McKean, 1973] vorgeschlagenem Verfahren aus einem Intensitätsvergleich der Infrarotabsorptionsbanden ermittelt. Bei 1,1-Dichlorethylen sind die Infrarotbanden der Kombinationstöne wesentlich stärker, es ergeben sich so also drastische Unterschiede.

Bei 1,1,1-Trichlorethan stimmt das theoretische Modell sehr gut mit dem Experiment überein. Aufgrund der Daten in Tabelle 6.1 sollte die Energierelaxation aus den C-H-Streckschwingungen zu einer Besetzung der Normalmoden ν_8 , ν_9 und ν_{10} führen. Allerdings konnte in [Zürl, 1998] mit einem experimentellen System, das auch Schwingungsbesetzungen niederfrequenter Moden mit gutem Signal-zu-Rauschverhältnis nachweisen konnte, lediglich eine Schwingungsbesetzung von ν_{10} nach resonanter Anregung der C-H-Streckschwingungen beobachtet werden. Dieses Ergebnis ist mit der Theorie nur in Einklang zu bringen, falls hier eine schnelle Relaxation aus ν_8 und ν_9 vorliegt. Das könnte jedoch wegen der Fermiresonanz zwischen ν_8 und $2\nu_{10}$ zumindest bei ν_8 durchaus der Fall sein.

Die komplexen Schwingungsspektren von Cyclohexan und Cyclopentan lassen keinen Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie zu. Die wesentlich unsymmetrischere

6. Diskussion der Schwingungsenergielaxation

Struktur und die Existenz zweier Konformere bei Cyclopentan läßt jedoch größere Anharmonizitäten der C-H-Streckschwingungen sehr plausibel erscheinen. Dies könnte die Ursache für die schnellere Energielaxation aus dem Bereich der C-H-Streckschwingungen bei Cyclopentan sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Theorie in [Fendt et al., 1981] qualitativ richtige Ergebnisse liefert. Wichtige Details wie zum Beispiel die Zerfallskonstante aus den asymmetrischen C-H-Streckschwingungen in 1,1-Dichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan konnten von der Theorie nicht vorhergesagt werden. Komplexe Schwingungsspektren im Bereich der C-H-Streckschwingungen erschweren den Vergleich von theoretischen und experimentellen Ergebnissen oder machen ihn ganz unmöglich.

*„ We're Sgt. Pepper's Lonely Hearts Club Band,
We hope you have enjoyed the show,
We're Sgt. Pepper's Lonely Hearts Club Band,
We're sorry but it's time to go. “*

Paul McCartney

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Schwingungsenergielaxation von C-H-Streckschwingungen polyatomarer Moleküle in flüssiger Phase. Dazu wurden mit infraroten Laserimpulsen selektiv C-H-Streckschwingungsmoden ausgewählter Moleküle besetzt. Die so präparierte nichtthermische Schwingungsenergieverteilung relaxiert durch intra- und intermolekulare Schwingungsenergieumverteilung innerhalb weniger Pikosekunden. Der Nachweis der Schwingungsbesetzung erfolgte durch die Registrierung des Anti-Stokes-Ramanstreulichtes eines zweiten, zeitverzögert in die Probe eingestrahlten nichtresonanten Laserimpulses. Diese Meßtechnik wurde bereits zu Beginn der siebziger Jahre entwickelt. Das Verfahren ist jedoch wegen der extrem kleinen Raman-Streuquerschnitte sehr aufwendig.

Daher galt der erste Teil dieser Arbeit dem Aufbau des Meßsystems, in der modernste Elemente der Laser- und Detektortechnologie eingesetzt wurden. Ziel war es hierbei, die Untersuchung schnellster Relaxationsprozesse durch eine Zeitauflösung des Systems im Sub-Pikosekundenbereich zu ermöglichen. Als Ausgangsbasis diente ein vorhandener Femtosekunden-Titan:Saphir-Laser mit regenerativem Verstärker mit einer Repetitionsrate von 1 kHz. Um auch während der erwarteten langen Meßzeiten im Bereich von 24 Stunden eine hohe Stabilität des Lasersystems gewährleisten zu können, wurde zu Beginn der Arbeit der zur Kerr-Linsen-Modenkopplung benötigte Startmechanismus des Lasers umgebaut. Der im Langzeitbetrieb instabile Farbstoffjet entfiel dadurch.

Zur resonanten Anregung der C-H-Streckschwingungen war es nötig, intensive Laserimpulse im mittleren infraroten Spektralbereich zu generieren. Dazu wurde ein mehrstufiger optisch-parametrischer Verstärker entwickelt, mit dem Lichtimpulse des Lasersystems (Zentralwellenlänge 815 nm) zu Laserimpulsen mit einer abstimmbaren Zentralwellenlänge im Bereich zwischen 2.5 μm und 4 μm konvertiert werden können. In der letzten Verstärkerstufe kamen wahlweise Lithiumjodat (LiJO_3) oder Kaliumtitanylarsenat (KTA) als nichtlineares Medium zum Einsatz. Bei der Verwendung von KTA wurde die größte Impulsenergie von 3.5 μJ bei 3 μm Zentralwellenlänge und einer Zeitauflösung von etwa 210 fs erreicht. Mit LiJO_3 konnte die Zeitauflösung des Systems auf etwa 160 fs erhöht werden, die Impulsenergie betrug dabei allerdings nur etwa 1.5 μJ .

Zur Messung der Schwingungsbesetzung wurde ein Teil der Lichtimpulse aus dem

Titan:Saphir-Lasersystem über einen Strahlteiler abgetrennt. Die so gewonnenen Abtastimpulse wurden gegenüber den infraroten Anregungsimpulsen mit einer einstellbaren Verzögerungsstrecke zeitverzögert und mit dem angeregten Probenvolumen überlagert. Die Intensität des hierbei erzeugten, durch Anti-Stokes-Ramanstreuung an Molekülschwingungen frequenzverschobenen Lichts ist proportional zur Besetzung dieser Molekülschwingung.

Zum Nachweis des Ramanstreulichts wurde ein hochempfindliches Ramanspektrometer aufgebaut, dessen wesentliche Komponenten ein Spiegelobjektiv hoher Apertur, holographische Notchfilter zur Unterdrückung der Rayleighstreuung, ein Spektrometer mit Gittern hoher Effizienz und eine hochempfindliche Flüssig-Stickstoffgekühlte CCD-Kamera sind. Das Spektrometersystem wurde auf höchsten Durchsatz optimiert. Zur Anpassung der Öffnungswinkel von Objektiv und Spektrometer wurden Modellrechnungen im Rahmen der geometrischen Optik vorgenommen. Dabei wurden Abschattungseffekte am Spektrometerspalt und -gitter sowie der Einfluß der Schichtdicke der Probe untersucht.

Die Vielkanaldetektion des ramangestreuten Lichtes erlaubt die simultane Messung der Besetzungsdynamik aller ramanaktiven Schwingungsmoden. Die spektrale Auflösung des Systems ist hierbei im wesentlichen durch die Bandbreite des Abtastimpulses bestimmt. Um auch die Besetzungsdynamik von Schwingungsbanden mit kleinem spektralen Abstand untersuchen zu können, läßt sich die Bandbreite des Abtastimpulses mit einem spektralen Filter einengen, wodurch jedoch die Zeitauflösung ebenfalls reduziert wird. Es ist somit möglich, die Apparatur individuell auf die spektroskopischen Bedürfnisse bei verschiedenen Molekülen abzustimmen. Die Parameter des experimentellen Systems wurden charakterisiert. Es ist mit Hilfe der Zwei-Quanten-Fluoreszenz in Oxazin-1 möglich, die Zeitauflösung des Systems exakt am Probenort zu bestimmen.

Bei ersten Messungen zeigte sich, daß im hochempfindlichen Detektorsystem auch Signal von verschiedenen nichtlinearen Effekten hoher Ordnung registriert wird, das dem Anti-Stokes-Ramansignal überlagert ist. Eine Analyse des Störsignals zeigte, daß unter anderem die fünfte Harmonische des Anregungsimpulses sowie Summen- und Differenzfrequenzen eines Photons des Anregungsimpulses mit zwei Photonen des Abtastimpulses in der Probenflüssigkeit erzeugt wurden. Das Summen- und Differenzsignal beider Impulse tritt nur am Verzögerungszeitnullpunkt auf und konnte zu dessen genauer Bestimmung und zur Messung der Kreuzkorrelationsfunktion zweiter Ordnung verwendet werden. Die nichtlinearen Effekte limitierten die sinnvolle maximale Impulsenergie des Abtastimpulses zu etwa 5 μJ .

Mit diesem experimentellen System wurde die Schwingungsenergielaxation aus den C-H-Streckschwingungen von 1,1-Dichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, Cyclohexan und Cyclopentan vermessen. Das Schwingungsspektrum dieser Moleküle wurde zusätzlich mit Hilfe konventioneller Infrarot- und Ramanspektroskopie untersucht und dabei wurden im Spektralbereich der C-H-Streckschwingungen mögliche Relaxationskanäle über Fermire-

sonanzen mit Ober- und Kombinationstönen niederfrequenter Schwingungsmoden analysiert. Es zeigte sich hierbei, daß die Berechnung der Schwingungsspektren mit modernen quantenchemischen Standardmethoden hilfreich für ein besseres Verständnis des Schwingungssystems der untersuchten Moleküle war.

Bei 1,1-Dichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan wurden in aufeinanderfolgenden Experimenten die symmetrische sowie die assymmetrische C-H-Streckschwingungsbande durch selektive Infrarotanregung besetzt. Es konnte bei beiden Molekülen die Dynamik der Energieumverteilung zwischen den beiden C-H-Streckschwingungen gut aufgelöst werden. Es wurden Ratengleichungsmodelle an die Meßdaten angepaßt, um die mikroskopischen Zeitkonstanten der Energieumverteilung ermitteln zu können.

Es zeigt sich hier, daß bei beiden Molekülen die Schwingungsrelaxation der symmetrischen C-H-Streckschwingung zu niederenergetischen Moden wesentlich schneller erfolgt als die der antisymmetrischen bzw. entarteten Mode. Die ermittelten Zeitkonstanten der Energierelaxation betragen für die symmetrische C-H-Streckschwingung 3.5 ps (1,1-Dichlorethylen) bzw. 5.0 ps (1,1,1-Trichlorethan), für die assymmetrische Schwingung 8.6 ps (1,1-Dichlorethylen) bzw. 16.2 ps (1,1,1-Trichlorethan). Dieses Verhalten ist konsistent mit der Beobachtung, daß bei beiden Molekülen Fermiresonanzen zwischen der symmetrischen C-H-Streckschwingung und Ober- bzw. Kombinationstönen niederenergetischer Moden bestehen, da die semiklassische Theorie der Schwingungsenergierelaxation von Fischer und Kaiser [Fendt et al., 1981] effektive Zerfallskanäle über solche Fermiresonanzen vorhersagt. Die mit dieser Theorie und den aus den Spektren der Ober- und Kombinationstönen ermittelten Parameter lieferten Zeitkonstanten für die Energierelaxation aus der symmetrischen C-H-Streckschwingung von etwa 6.5 ps bei beiden Molekülen. Das theoretische Modell war also in der Lage, richtige Hinweise für die Größenordnung der Zeitkonstante und die Zerfallskanäle geben, nicht jedoch die Details der Schwingungsenergierelaxation vorhersagen.

Die Zeitkonstante für die Energieumverteilung zwischen den beiden C-H-Streckschwingungen lag bei 1,1,1-Trichlorethan im Bereich der Zeitkonstante der Energierelaxation aus der symmetrischen C-H-Streckschwingung. Sie war bei 1,1-Dichlorethylen größer, jedoch immer noch kleiner als die Zeitkonstante des direkten Relaxationskanales der antisymmetrischen Schwingung zu niederenergetischen Moden. Diese Beobachtung bedarf noch weitergehender theoretischer Untersuchungen.

Die Schwingungsspektren von Cyclohexan und Cyclopentan im Bereich der C-H-Streckschwingungen sind wegen der vielen, sich überlappenden Banden wesentlich komplexer. Daher war hier eine detaillierte Untersuchung der Schwingungsenergierelaxation in diesem Spektralbereich nicht möglich. Es konnten jedoch für die Relaxationsraten zu niederenergetischen Schwingungen Zeitkonstanten zwischen 2 ps und 4 ps (Cyclohexan) bzw. 1.4 ps und 2.2 ps (Cyclopentan) bestimmt werden. Hierbei verlief jeweils die Relaxation aus dem angeregten Teilbereich der C-H-Streckschwingungsbanden schneller als die

Schwingungsrelaxation nicht angeregter C-H-Streckschwingungen.

Obwohl alle ermittelten Zeitkonstanten größer als eine Pikosekunde waren, war eine Zeitauflösung des Gesamtsystems im Sub-Pikosekundenbereich essentiell für eine erfolgreiche Aufklärung der Relaxationsdynamik der untersuchten Moleküle. Das Störsignal der nichtlinearen Artefakte kann nicht vollständig unterdrückt werden. Es ist jedoch im wesentlichen auf den Zeitbereich der Kreuzkorrelationsbreite beschränkt. Erst zu späteren Verzögerungszeiten kann die Schwingungsbesetzung untergrundfrei gemessen werden. Die Kreuzkorrelationsbreite des Systems sollte daher wesentlich kleiner als die kürzeste makroskopische Zeitkonstante der Schwingungsenergielaxation sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in dieser Arbeit ein neuartiges Anti-Stokes-Ramanspektrometer aufgebaut wurde, das erstmals die direkte Beobachtung von Schwingungsenergielaxation polyatomarer Moleküle in flüssiger Phase mit einer Zeitauflösung im Sub-Pikosekundenbereich erlaubt. Die praktische Verwendbarkeit dieses Spektrometers wurde anhand von Messungen schneller Schwingungsenergieumverteilung und -relaxation von C-H-Streckschwingungen ausgewählter Moleküle demonstriert. Ein tieferes Wissen über die Kopplung von Schwingungsmoden und dem ultraschnellen Energietransfer innerhalb dieser Moden ist von großer Bedeutung für voranschreitende Entwicklungen im Gebiet der Steuerung chemischer Reaktionen mit Hilfe von Laserimpulsen. Die möglichen Einsatzgebiete dieses Spektrometers sind daher groß; sie sind mit der Untersuchung der Schwingungsenergielaxation von C-H-Streckschwingungen sicherlich noch nicht ausgeschöpft.

Ein aktuell geplantes Anwendungsgebiet dieses Spektrometers ist zum Beispiel die Untersuchung der Schwingungsenergieverteilung in Molekülen nach photochemischen Reaktionen. Eine nichtthermische Energieverteilung im Schwingungssystem unmittelbar nach der Reaktion würde Hinweise darauf geben, welche Schwingungsmoden an die Photoreaktion koppeln. Diese Informationen können dann für die Entwicklung theoretischer Modelle genutzt werden.

Anhang

A. Erweiterte theoretische Beschreibung der Ramanstreuung nach Infrarotanregung

Die Beschreibung der Ramanstreuung nach selektiver Infrarotanregung erfolgte in dieser Arbeit stark vereinfacht. In diesem Anhang soll auf eine genauere Darstellung der physikalischen Zusammenhänge eingegangen werden, in der vor allem Orientierungsselektion, Sättigungseffekte, Orientierungsrelaxation und in diesem Zusammenhang der Einfluß der Polarisation von Anregungsimpuls und Detektion berücksichtigt werden. Die quantenmechanische Beschreibung der Infrarotanregung lehnt sich hierbei an [Laubereau und Kaiser, 1978] an, die Beschreibung der Ramanstreuung orientiert sich an [Hofmann et al., 1996]. Eine ausführliche Beschreibung der Zusammenhänge ist auch in [Zürl, 1998] und [Hofmann, 1995] zu finden.

A.1. Theoretische Beschreibung der Schwingungsanregung durch Absorption eines Infrarotimpulses

Der molekulare Schwingungsübergang des Moleküls wird als Zwei-Niveau-System betrachtet. Übergänge zwischen höheren Schwingungszuständen werden wegen der geringen Besetzungsdichte und den anharmonischen Verschiebungen vernachlässigt. Die Kopplung an das elektromagnetische Feld gleicht dann einem elektronischen Dipolübergang mit dem Wechselwirkungs-Hamiltonoperator

$$H_{ww} = -\vec{\hat{p}} \cdot \vec{E}_{loc} = -\hat{p} E_{loc} \cos(\theta) \quad (\text{A.1})$$

Der Dipoloperator $\vec{\hat{p}}$ im Zwei-Niveau-Modell entspricht dabei dem induzierten Dipolmoment aus (2.9) in Abschnitt 2.3. In Gleichung (A.1) bezeichnet $E_{loc} = \frac{1}{3}(n^2 + 2)E$ das lokale elektromagnetische Feld, wobei n der Brechungsindex ist. Es schließt mit dem Dipoloperator den Winkel θ ein (vgl. Abb. A.1). Nun erfolgt der Übergang zu einem Ensemble von Molekülen. Dazu werden die allgemeinen Bewegungsgleichungen des Zwei-Niveau-

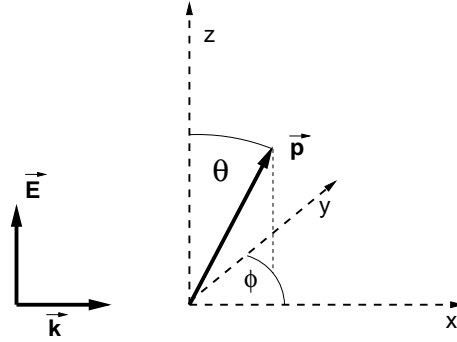


Abbildung A.1.: Koordinatensystem der Infrarotanregung: Das Elektrische Feld \vec{E} schließt mit dem mikroskopischen Dipolmoment \vec{p} den Winkel θ ein.

Systems mit dem Wechselwirkungs-Hamiltonoperator im Dichtematrixformalismus aufgestellt (vgl. z.B. [Yariv, 1988]), in die phänomenologisch zur Beschreibung der Relaxation in Analogie zu den Bloch-Gleichungen [Slichter, 1963] Dämpfungsterme mit den Zeitkonstanten T_1 (Energierelaxation) und T_2 (Phasenrelaxation) eingeführt werden. Um zu den makroskopischen Größen zu kommen, schreibt man den Erwartungswert für das induzierte Dipolmoment als

$$\langle \hat{p}(x, t) \rangle = \frac{1}{2} (\langle p(x, t) \rangle \exp(i(kx - \omega_0 t)) + \text{c.c.}) \quad , \quad (\text{A.2})$$

wobei $\langle p \rangle$ die sich langsam ändernde Amplitude des induzierten Dipolmoments und ω_{01} die Übergangsfrequenz des Zwei-Niveau-Systems beschreibt. Einsetzen von (A.2) in die Bewegungsgleichungen im Dichtematrixformalismus führt dann zu [Laubereau und Kaiser, 1978]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_2} - i \frac{\omega^2 - \omega_{01}^2}{2\omega} \right) \rho \langle p \rangle = i \frac{p_{01}^2}{\hbar} \frac{n^2 + 2}{3} E \cos(\theta) (\rho_0 - \rho_1) \quad (\text{A.3})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_1} \right) \rho_1 = -\rho \frac{i}{4\hbar} \frac{n^2 + 2}{3} \cos(\theta) (E \langle p \rangle^* - E^* \langle p \rangle) \quad (\text{A.4})$$

Hier bezeichnen ρ_1 und ρ_0 die Besetzungsdichten von oberem und unterem Niveau und $\rho = \rho_1 + \rho_0$ die gesamte Teilchendichte. Das Übergangsdipolmatrixelement wird mit p_{01} bezeichnet. Außerdem wird angenommen, daß die Frequenz des eingestrahltten elektromagnetischen Feldes ω nahe der Übergangsfrequenz ω_{01} des Zwei-Niveau-Systems liegt. Die makroskopische Polarisation P^{NL} im Experiment ergibt sich aus dem Produkt der Teilchendichte und dem Erwartungswert der mikroskopischen Polarisation: $P^{NL} = \rho \langle p \rangle$.

Man sieht anhand der obigen Gleichungen, daß die Phasenrelaxationszeit T_2 in Gleichung (A.3) die Polarisation P^{NL} beeinflusst, während die Energierelaxationszeit T_1 in Gleichung (A.4) auf die Besetzung des oberen Niveaus ρ_1 wirkt. Nimmt man nun an, daß die Pha-

senrelaxationszeit kleiner als die Impulsdauer des Anregungsimpulses ist¹, so gelangt man von (A.3) und (A.4) zu den Ratengleichungen für die Besetzungsdichten im Zwei-Niveau-System:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_0(\theta, x, t) = -\frac{I \sigma_{01}}{\hbar \omega} \cos^2(\theta) \mathfrak{L}\left(\frac{\Delta \omega}{\Gamma}\right) (\rho_0 - \rho_1) + \frac{\rho_1}{T_1} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1(\theta, x, t) = \frac{I \sigma_{01}}{\hbar \omega} \cos^2(\theta) \mathfrak{L}\left(\frac{\Delta \omega}{\Gamma}\right) (\rho_0 - \rho_1) - \frac{\rho_1}{T_1} \quad (\text{A.6})$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned} \sigma_{01} &= \frac{p_{01}^2 \omega T_2 (n+2)^2}{9 \hbar c n \epsilon_0} & I &= \frac{1}{2} c n \epsilon_0 |E|^2 \\ \mathfrak{L}\left(\frac{\Delta \omega}{\Gamma}\right) &= \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta \omega}{\Gamma}\right)^2} & \Gamma &= \frac{1}{T_2} \end{aligned}$$

Mit I ist die Intensität der eingestrahnten elektromagnetischen Welle bezeichnet, mit σ_{01} der Absorptionsquerschnitt des Zwei-Niveau-Systems. Dieser Absorptionsquerschnitt ist noch nicht rotationsgemittelt und entspricht dem Dreifachen des Wertes, der in Absorptionmessungen ohne Zeitauflösung ermittelt wird. Die Phasenrelaxationszeit T_2 führt zu einer homogenen Verbreiterung der Absorptionslinie, die mit einer Lorentzfunktion \mathfrak{L} der Breite Γ beschrieben wird.

Die Änderung der Intensität I der eingestrahnten elektromagnetischen Welle innerhalb des Probenvolumens kann ermittelt werden, indem man die makroskopische Polarisation P^{NL} als Quellterm in die elektromagnetische Wellengleichung im Medium (3.2) einsetzt² und für die elektromagnetische Welle einen zu (A.2) analogen Ansatz $\vec{E} = 1/2 E \exp(i(kx - \omega t)) + \text{c.c.}$ macht. Man erhält dann:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_{nr} \right) I(x, t) = -I \sigma_{01} \mathfrak{L}\left(\frac{\Delta \omega}{\Gamma}\right) \int_{4\pi} (\rho_0 - \rho_1) \cos^2(\theta) d\Omega \quad (\text{A.7})$$

Die Differentialgleichungen (A.5), (A.6) und (A.7) beschreiben die Infrarotabsorption eines Zwei-Niveau-Systems vollständig. Im Gegensatz zu den in Anhang B.1 vorgestellten Ratengleichungen sind sie jedoch wegen der expliziten Einbeziehung der Abhängigkeit der Intensität des elektromagnetischen Feldes $I(x, t)$ von Ort und Zeit nur numerisch lösbar.

Es können nun zwei Erweiterungen in den Gleichungen (A.5) und (A.6) eingeführt werden, um reale Moleküle zu beschreiben:

¹Eine Annahme, die sich bei Experimenten mit Anregungsimpulsen mit Impulsbreiten von ca. 120 fs am Rande ihres Gültigkeitsbereiches befindet und im Einzelfall überprüft werden muß.

²In der Gleichung (3.2) muß noch die Absorption im Medium berücksichtigt werden, indem man die lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)} = (n + i\kappa)^2 - 1$ um den nichtlinearen Anteil κ des Brechungsindex' erweitert. Man definiert dann die nichtresonante Absorptionskonstante $\alpha_{nr} := 2\omega\kappa/c$.

- i) Zusätzliche Energieniveaus werden wie im in Anhang B.1 beschrieben behandelt, indem zu (A.5) und (A.6) statt $\pm\rho_1/T_1$ die Gewinn- und Verlustterme aus den einzelnen Relaxationskanälen zu allen Energieniveaus addiert werden. Die Ratengleichungen der Energieniveaus, die nicht zum eingestrahlenen elektromagnetischen Feld resonant sind, entsprechen denen aus (B.1).
- ii) Durch die Polarisation des Pumpimpulses wurde in (A.5) und (A.6) eine anisotrope Besetzung im Zwei-Niveau-Modell $\rho_1 \propto \cos^2(\theta)$ erzeugt. Bei kleinen Molekülen kann durch deren Rotation die Relaxation zu einer isotropen Besetzungsverteilung innerhalb weniger Pikosekunden erfolgen [Graener et al., 1990]. Behandelt man die Orientierungsrelaxation der Moleküle in dem Modell der isotropen Rotationsdiffusion [Fleming, 1986], so muß den Ratengleichungen folgender Term hinzugefügt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_i(\theta, x, t) = \dots + D\hat{L}^2\rho_i(\theta, x, t) \quad (\text{A.8})$$

Hierbei bezeichnet \hat{L} den Drehimpulsoperator und D die skalare Diffusionskonstante. Im Modell der isotropen Rotationsdiffusion wird dabei die Rotationszeitkonstante $\tau_r = 1/(6D)$ eingeführt.

Die Behandlung der Rotation der Moleküle im Ratengleichungssystem erfordert die Auswertung der Wirkung des Drehimpulsoperators auf die Besetzungsdichten $\rho_i(\theta, x, t)$. Dies kann analog zu einer in der Fluoreszenzspektroskopie entwickelten Methode erfolgen [Band und Bavli, 1987]: Die Besetzungsdichte der einzelnen Schwingungsmoden wird in einer Reihe von geraden Legendrepolyomen $P_j(\cos(\theta))$ entwickelt:

$$\rho_i(\theta, x, t) = \frac{n_i(x, t)}{4\pi} \sum_{j=0,2,4,\dots}^{\infty} c_{i,j}(x, t)P_j(\cos(\theta)) \quad (\text{A.9})$$

Dabei bezeichnet $n_i(x, t)$ die Anzahldichte der Moleküle im Zustand i . Die Wirkung des Drehimpulsoperators auf die Besetzungsdichte kann nun wegen $\hat{L}^2P_j(z) = j(j+1)P_j(z)$ leicht ausgewertet werden. Man erhält dann ein Ratengleichungssystem für die einzelnen Entwicklungskoeffizienten $n_i c_{i,j}$ (vgl. [Zürl, 1998]). Damit ist die explizite Abhängigkeit der Besetzungsdichte von θ aus dem Ratengleichungssystem eliminiert.

Bei der Entwicklung der Besetzungsdichte ρ_i nach Legendrepolyomen ist zu bemerken, daß der Koeffizient $c_{i,2}$ wegen $P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1)$ die durch die Anregung mit linear polarisiertem Licht erzeugte Anisotropie beschreibt. Alle Koeffizienten höherer Ordnung beschreiben Sättigungseffekte und sind in der Regel klein. Im Anti-Stokes-Ramansignal können jedoch die Auswirkungen höherer Koeffizienten beobachtet werden [Hofmann et al., 1996].

A.2. Orientierungsmittelung der Ramanstreuung bei anisotroper Schwingungsbesetzung

Liegt eine anisotrope Besetzung der molekularen Schwingungsmoden $\rho_i(\theta, x, t)$ vor, so muß dies in die in Kapitel 2.4.3 beschriebene Orientierungsmittelung des Raman-Streusignales einbezogen werden. Dazu wird der Ramanstreubetrag eines einzelnen Moleküls (2.33) bzw. (2.34) vor der Orientierungsmittelung mit der molekularen Besetzungsdichte der entsprechenden Mode gewichtet:

$$I_k^{\text{Stokes/Anti-Stokes}} = \int_V \left\langle \rho_k(\theta, x, t) I_{k, \text{Einzelmolekül}}^{\text{Stokes/Anti-Stokes}} \right\rangle_{or} dV \quad (\text{A.10})$$

$$\propto \int_V \left\langle |\hat{e}_S \rho_k(\theta, x, t) \boldsymbol{\alpha}'_k \hat{e}_L|^2 \right\rangle_{or} dV \quad (\text{A.11})$$

Dabei sind die Bezeichnungen in (A.11) analog zu (2.44). Die Orientierungsmittelung erfolgt ebenfalls wie in (2.44). Da das Bezugssystem, in dem der Winkel θ gemessen wurde und in dem $\rho(\theta, x, t)$ nach Legendrepolyomen entwickelt wurde, in der Regel nicht mit dem Koordinatensystem übereinstimmt, in dem die Ramanstreuung erfolgt, muß noch eine Koordinatentransformation durchgeführt werden. Es wird hierbei das Additionstheorem für Kugelflächenfunktionen (siehe z.B. [Jackson, 1975]) verwendet, um die einzelnen Entwicklungskoeffizienten der anisotropen Besetzungsdichte $n_i c_{ij}$ in einem gedrehten Koordinatensystem darzustellen.

Nun soll noch kurz auf die Auswirkungen der Anisotropie in der im Experiment verwendeten Streugeometrie eingegangen werden. Die Rechnungen dazu erfolgten unter der Annahme, daß die Dipolachse des Moleküls mit der z -Achse des Ramantensors zusammenfällt. Diese Annahme ist für die untersuchten Moleküle in C_{3v} -Symmetrie und C_{2v} -Symmetrie plausibel [Hofmann et al., 1996]. Fällt die Dipolachse nicht mit einer Koordinate des Ramantensors zusammen, muß dieser mit einer weiteren Drehmatrix entsprechend gedreht werden. Vernachlässigt man den kleinen Winkel von $\xi = 13^\circ$ zwischen Anregungs- und Abtastimpuls, so stimmen in der im Experiment verwendeten Geometrie die Bezugssysteme von Infrarotanregung und Ramanstreuung überein und eine Koordinatentransformation der Anregungsdichte ist nicht erforderlich. Die Geometriefaktoren im Anti-Stokes-Ramansignal für unpolarisierte Detektion in 0° -Geometrie für gekreuzte (I_k^\perp) bzw. parallele (I_k^\parallel) Polarisation zwischen Anreg- und Abtastimpuls lauten dann:

$$I_k^\perp \propto \left[\bar{\alpha}'_k{}^2 + \frac{7}{45} \gamma_k^2 + c_{k,2} \left(\frac{2 \bar{\alpha}'_k \gamma_k^2}{15} - \frac{\gamma_k^2}{315} \right) - c_{k,4} \left(\frac{\gamma_k^2}{315} \right) \right] \quad (\text{A.12})$$

$$I_k^\parallel \propto \left[\bar{\alpha}'_k{}^2 + \frac{7}{45} \gamma_k^2 + c_{k,2} \left(-\frac{4 \bar{\alpha}'_k \gamma_k^2}{15} + \frac{11 \gamma_k^2}{315} \right) + c_{k,4} \left(\frac{4 \gamma_k^2}{315} \right) \right] \quad (\text{A.13})$$

Es wurde dabei der Ramantensor aus Kapitel 2.4.3 verwendet, in dem $\bar{\alpha}'_k$ die „mittlere Polarisierbarkeit“ und γ_k die „Anisotropie“ bezeichnet. In der hier verwendeten 0° -Geometrie gibt es im Gegensatz zur 90° -Geometrie (vgl. [Hofmann et al., 1996]) keinen

Winkel zwischen der Polarisation des Anregungs- und des Abtastimpulses, bei dem der Beitrag von $n_i c_{i,2}$ zum Streusignal vollständig verschwindet. Bei einem Winkel von etwa 65° wird dieser jedoch minimal. Es tragen zum Streusignal Beiträge bis zur vierten Ordnung $(n_i c_i, 4)$ bei.

B. Datenauswertung

In diesem Abschnitt soll kurz die Auswertung der Meßdaten und die Anpassung von Zerfallsmodellen besprochen werden. Im allgemeinen Fall muß für die Berechnung der Besetzungsdichten der einzelnen Schwingungsniveaus ein Dichtematrixformalismus, wie er in Anhang A vorgestellt wurde, verwendet werden. Darin werden neben den Besetzungen der einzelnen Niveaus auch deren Phasen beschrieben. Nimmt man jedoch die Phasenrelaxationszeit als kurz im Vergleich zur Dauer des Anregungsimpulses an, so lassen sich Schwingungsrelaxation und Schwingungsumverteilung nach Infrarotanregung vereinfacht als ein „Zerfall“ der Überschußbesetzung in der angeregten Schwingungsmode in die niederenergetischeren Schwingungsmoden und an die Umgebung beschreiben. Dadurch vereinfacht sich eine analytisch nicht lösbare Differentialgleichung in ein analytisch lösbares Ratengleichungssystem. Etwaige kohärenten Effekte, die zum Beispiel zu Oszillation und „Revivals“ der Schwingungsenergiebesetzung führen könnten, werden in diesem Modell nicht behandelt. Ebenso werden die Zerfallskonstanten als unabhängig von der Besetzungsdichte der Schwingungsmoden angenommen.

B.1. Ratengleichungsmodelle

Zunächst soll der infrarote Anregungsimpuls idealisiert durch eine δ -Funktion beschrieben werden. Die Besetzungsdichten der verschiedenen Schwingungsmoden werden als ρ_i bezeichnet, wobei im allgemeinen Fall $i = 1 \dots (3N - 6)$ gilt, bei der Datenauswertung jedoch nur die n Schwingungsmoden mit einer meßbaren nichtthermischen Besetzung betrachtet werden. Die Anregung erfolgt in die Schwingungsmode mit dem Index 1. Zum Zeitpunkt $t=0$ ist dann nur ρ_1 von Null verschieden. Für Zeiten $t > 0$ gehorcht die Schwingungsbesetzung folgendem Ratengleichungssystem:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \sum_{j=1}^n k_{ij} \rho_j \quad (\text{B.1})$$

mit

$$k_{jj} = - \sum_{i,i \neq j} k_{ij} - k_{0j} \quad (\text{B.2})$$

Die Raten k_{ij} entsprechen hierbei einem Schwingungsenergieübertrag von der Schwingungsmode j zur Schwingungsmode i mit der „mikroskopischen“ Zeitkonstante $\tau_{ij} = 1/k_{ij}$. Die Raten k_{0j} entsprechen der Relaxation der Schwingungsmode j zum Grundzustand. Sollen auch niederfrequente Moden betrachtet werden, bei denen die thermische Besetzung relevant ist, so müssen die Besetzungsdichte des Grundzustandes ρ_0 und die Raten k_{j0} in (B.1) analog berücksichtigt werden.

Dem Gleichungssystem (B.1) handelt es sich um ein System linearer Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten, das analytisch gelöst werden kann [Braun, 1991, Bronstein und Semendajew, 1987]. Es müssen die Eigenwerte λ_i und die Eigenvektoren v_i der Matrix k_{ij} berechnet werden, die für alle praktischen Fälle reell und voneinander verschieden sind. Dadurch läßt sich das Gleichungssystem (B.1) entkoppeln. Die Matrix, die spaltenweise die Eigenvektoren enthält wird als zur Koordinatentransformation verwendet.

$$S := (v_1^T, v_2^T, \dots, v_n^T) \quad (\text{B.3})$$

Aus B.1 erhält man dann:

$$\frac{d}{dt} S^{-1} \rho(t) = S^{-1} k S S^{-1} \rho(t) \quad (\text{B.4})$$

Daraus wird mit

$$\tilde{\rho}(t) := S^{-1} \rho(t) \quad \text{und} \quad \tilde{k} := S^{-1} k S \quad (\text{B.5})$$

die Gleichung

$$\frac{d}{dt} \tilde{\rho}(t) = \tilde{k} \tilde{\rho}(t) \quad (\text{B.6})$$

wobei

$$\tilde{k}_{ii} = \lambda_i \quad \text{und} \quad \tilde{k}_{ij} = 0 \quad \text{für} \quad i \neq j \quad (\text{B.7})$$

gilt. Die Differentialgleichung ist damit entkoppelt, und man erhält die partikulären Lösungen

$$\tilde{\rho}_i(t) = \tilde{\rho}_i(0) \exp(\lambda_i t) \quad (\text{B.8})$$

mit den noch zu bestimmenden Parametern $\tilde{\rho}_i(0)$. Diese können aus der Anfangsbesetzung durch $\tilde{\rho}_i(0) = S^{-1} \rho_i(0)$ errechnet werden. Nun erfolgt die Koordinatenrücktransformation. Die Gleichungen für die experimentell gemessene Besetzungsdichte der einzelnen Schwingungsmoden i lauten dann:

$$\begin{aligned} \rho_i(t) &= \sum_{j=1}^n S_{ij} \tilde{\rho}_j(t) \\ &= \sum_{j=1}^n S_{ij} \tilde{\rho}_j(0) \exp(\lambda_j t) \\ &= \sum_{j=1}^n a_{ij} \exp(\lambda_j t) \quad \text{mit} \quad a_{ij} = S_{ij} \tilde{\rho}_j(0) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

An Gleichung (B.9) lassen sich einige wichtige Punkte ablesen:

- i) Das Meßsignal enthält nur die Information über die n Eigenwerte λ_i und die Amplituden a_{ij} der exponentiellen Zerfälle. Wie die mikroskopischen Raten k_{ij} in das Meßsignal eingehen, ist auf den ersten Blick nicht klar ersichtlich.
- ii) Sind an der Schwingungsenergieumverteilung n Moden beteiligt, so kann in diesem Modell die Besetzung einer Mode als Summe aus maximal n Exponentialfunktionen beschrieben werden.
- iii) Bei der Lösung des Ratengleichungssystems hat die Anfangsbedingung $\rho(0)$ nur Einfluß auf die Amplituden a_{ij} in (B.9), nicht jedoch auf die makroskopischen Raten $\tau_j = -1/\lambda_j$, die bereits durch die partikulären Lösungen festgelegt sind.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie die Anpassung des Ratengleichungssystems an reale Messungen mit endlichen Impulsdauern erfolgt und wie das obige Verfahren in einem Spezialfall „invertiert“ werden kann, um zu den mikroskopischen Raten k_{ij} zu gelangen.

B.2. Datenanpassung

Um das Ergebnis (B.9) mit den Meßdaten vergleichen zu können muß die endliche Dauer von infrarotem Anregungsimpuls und sichtbarem Raman-Abtastimpuls berücksichtigt werden. Dies erfolgt durch die vom zeitlichen Verlauf von Anreg- und Abtastimpuls abhängige Apparatefunktion, die auch Kreuzkorrelationsfunktion $K(t)$ genannt wird:

$$K(t) = \frac{1}{E_{IR} E_L} \int_{-\infty}^{\infty} I_{IR}(\tau) I_L(t - \tau) d\tau \quad (\text{B.10})$$

Die Kreuzkorrelationsfunktion kann experimentell bestimmt werden (vgl. Kap. 4.2). Bei der Datenauswertung wird sie durch eine gaußförmige oder sech²-förmige Funktion beschrieben, deren Parameter an den tatsächlichen Intensitätsverlauf angepaßt wurden.

Das tatsächliche Meßsignal – die Zahl der Anti-Stokes-Photonen – wird dann durch Faltung der Gleichung (B.1) mit der Apparatefunktion modelliert:

$$N_k^{AS}(t) \propto \int_{-\infty}^t K(\tau) \rho(t - \tau) d\tau \quad (\text{B.11})$$

Durch die obere Integrationsgrenze bei t wird die Kausalität berücksichtigt: Die Besetzung der Schwingungsmoden wird durch den Anregungsimpuls ausgelöst und erfolgt daher zu größeren Zeiten. Für den Grenzfall δ -förmiger Anregungs- und Abtastimpulse kann (B.11) wieder in

$$N_k^{AS}(t) \propto \int_{-\infty}^t \delta(\tau) \rho(t - \tau) d\tau = \theta(t) \rho(t) \quad (\text{B.12})$$

aufgelöst werden, wobei $\theta(t)$ die Heaviside-Funktion ist. Dieses Verfahren wird auch in der transienten Absorptionsspektroskopie verwendet und ist zum Beispiel in [Lauterwasser, 1993] ausführlich beschrieben.

Das obige Verfahren ist korrekt, wenn sowohl die angeregte Überschussbesetzung linear abhängig von der Energie des Infrarotimpulses E_{IR} ist, als auch das Anti-Stokes-Ramansignal linear abhängig von der Besetzungsdichte $\rho_i(t)$ einer Schwingungsmode und der Energie des Abtastimpulses E_L ist. Beide Voraussetzungen sind hier erfüllt, da die durch den infraroten Anregungsimpuls erreichte Besetzungsdichte nicht zu einer Sättigung führt und das Anti-Stokes-Ramansignal direkt proportional zur Besetzungsdichte ist (vgl. 2.51).

Bei der Datenauswertung wurde eine Summe aus n exponentiellen Zerfällen der Form (B.9) mit der Apparatefunktion gefaltet und die so erhaltene Funktion (B.11) mit dem tatsächlichen Meßsignal verglichen. Die Parameter a_{ij} und λ_i wurden daraufhin iterativ so lange verändert, bis die Summe der quadratischen Abweichungen der Funktion (B.11) von den Meßpunkten minimal ist. Die Minimierung erfolgte mit Hilfe des Marquard-Lemberg-Algorithmus' [Press et al., 1993]. Bei der Minimierung wurde berücksichtigt, daß die Parameter λ_i nicht von der speziellen Anregung des Schwingungssystems abhängen, sie also für alle Schwingungsmoden global angepaßt werden müssen. Die Parameter a_{ij} wurden hingegen für jede Messung und jede Schwingungsmode individuell angepaßt. Zur Datenanpassung wurde das Programm URMEL [Hartl, 1993] verwendet.

B.3. Berechnung der mikroskopischen Raten des Energietransfers

In manchen Fällen ist „Invertierung“ des in B.1 beschriebenen Verfahrens – die Berechnung der mikroskopischen Raten k_{ij} aus den experimentellen Daten – möglich. Dies soll anhand der in den Abschnitten 5.1 und 5.2 beschriebenen Beispiele des Energietransfers

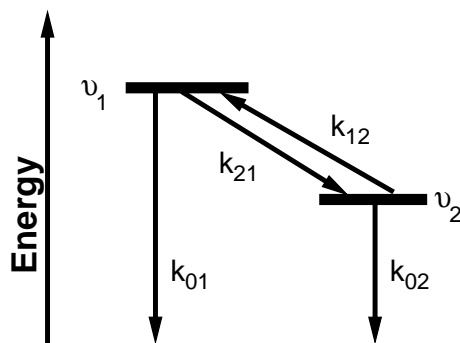


Abbildung B.1.: Relaxationsschema der zwei Schwingungsmoden v_1 und v_2

zwischen zwei Schwingungsmoden erläutert werden. Die Energieniveaus werden in diesem Kapitel mit v_1 und v_2 bezeichnet. Ihre energetische Lage und die Bezeichnung der mikroskopischen Raten sind in Abb. B.1 schematisch dargestellt. Wie in den Abschnitten B.1 und B.2 gezeigt ist, können die Meßdaten in diesem Fall durch eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen angepaßt werden, deren Zerfallskonstanten $\lambda_1 = -1/\tau_1$ und $\lambda_2 = -1/\tau_2$ dann den Eigenwerten der 2x2-Ratenmatrix entsprechen. Um die Ratengleichungsmatrix analytisch rekonstruieren zu können, wird nun ein Pump-Probe-Experiment durchgeführt, wobei sowohl die höhe-

renergetische Schwingungsmode ν_1 und die Mode ν_2 durch den infraroten Anregungsimpuls zum Zeitpunkt $t = 0$ besetzt werden. Die Datenanpassung liefert dann neben den beiden makroskopischen Raten τ_1 und τ_2 auch vier Amplituden a_{ij} (vgl. (B.9)), zwei aus der Anpassung der Schwingungsbesetzung von ν_1 , zwei aus der Anpassung der Schwingungsbesetzung ν_2 :

$$\rho_{\nu_1}(t) = a_{11}e^{-t/\tau_1} + a_{12}e^{-t/\tau_2} \quad (\text{B.13})$$

$$\rho_{\nu_2}(t) = a_{21}e^{-t/\tau_1} + a_{22}e^{-t/\tau_2} \quad (\text{B.14})$$

Die Aufgabe ist nun, das Ratengleichungssystem der Form

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{\nu_1} \\ \rho_{\nu_2} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} -k_{01} - k_{21} & k_{12} \\ k_{21} & -k_{02} - k_{12} \end{pmatrix}}_{=:M} \begin{pmatrix} \rho_{\nu_1} \\ \rho_{\nu_2} \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

nach den k_{ij} aufzulösen.

Dazu wird zunächst der Zeitpunkt $t = 0$ betrachtet. Man erhält die Anfangsbesetzung aus (B.13) und (B.14):

$$\rho_{\nu_1}(0) = a_{11} + a_{12} =: A_1 \quad \text{und} \quad \rho_{\nu_2}(0) = a_{21} + a_{22} =: A_2 \quad (\text{B.16})$$

Setzt man nun den Ausdruck für $\frac{d\rho_{\nu_1}}{dt}$ und $\frac{d\rho_{\nu_2}}{dt}$ aus (B.15) zum Zeitpunkt $t = 0$ mit der Ableitung von (B.13) bzw. (B.14) gleich, erhält man:

$$(-k_{01} - k_{21}) \rho_{\nu_1}(0) + k_{12} \rho_{\nu_2}(0) = -\frac{a_{11}}{\tau_1} - \frac{a_{12}}{\tau_2} =: B_1 \quad (\text{B.17})$$

$$k_{21} \rho_{\nu_1}(0) + (-k_{02} - k_{12}) \rho_{\nu_2}(0) = -\frac{a_{21}}{\tau_1} - \frac{a_{22}}{\tau_2} =: B_2 \quad (\text{B.18})$$

Unter Annahme des „Principle of detailed Balance“ kann nun noch eine Relation zwischen k_{12} und k_{21} hergestellt werden. Das „Principle of detailed Balance“ sagt, daß die Besetzungsdichten ρ_{ν_1} und ρ_{ν_2} im thermischen Gleichgewicht ($t \rightarrow \infty$) über den Boltzmann-Faktor verknüpft sind [Raith, 1992], was dann auch für die Raten k_{12} und k_{21} gilt:

$$\frac{\rho_{\nu_1}}{\rho_{\nu_2}} = \frac{k_{12}}{k_{21}} = \frac{g_{\nu_1}}{g_{\nu_2}} \cdot \exp\left(\frac{-h(\nu_1 - \nu_2)}{k_B T}\right) =: C \quad (\text{B.19})$$

Mit $h\nu_1$ und $h\nu_2$ ist hierbei die Schwingungsenergie der beiden Moden, mit T die Temperatur und mit k_B die Boltzmannkonstante bezeichnet. In (B.19) muß auch der Entartungsgrad g_{ν_1} und g_{ν_2} der beiden Moden ν_1 und ν_2 berücksichtigt werden.

Mit Hilfe der Gleichungen (B.17) und (B.18), in die die Gleichungen (B.16) eingesetzt wurden, sowie mit (B.19) können nun die mikroskopischen Raten k_{01} und k_{02} in Abhängigkeit von k_{21} dargestellt werden:

$$k_{01} = -\frac{B_1}{A_1} + \left(\frac{C A_2}{A_1} - 1 \right) k_{21} \quad (\text{B.20})$$

$$k_{02} = -\frac{B_2}{A_2} + \left(\frac{A_1}{A_2} - C \right) k_{21} \quad (\text{B.21})$$

Die Ratenmatrix M aus (B.15) hat nun nach Einsetzen der bekannten Größen folgende Form:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{B_1}{A_1} - \frac{C A_2}{A_1} k_{21} & C k_{21} \\ k_{21} & \frac{B_2}{A_2} - \frac{A_1}{A_2} k_{21} \end{pmatrix} \quad (\text{B.22})$$

Die letzte Unbekannte des Gleichungssystems kann eliminiert werden, indem man die beiden Eigenwerte λ_i der Ratenmatrix M mit den Zerfallskonstanten $-1/\tau_i$ aus der Datenanpassung identifiziert. Die Eigenwerte λ_i berechnen sich zu:

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} = & A_2 B_1 + A_1 B_2 - k_{21} (A_1^2 + A_2^2 C) \\ & \pm \sqrt{(-A_2 B_1 - A_1 B_2 + k_{21} (A_1^2 + A_2^2 C))^2 - 4 A_1 A_2 (B_1 B_2 - k_{21} (A_1 B_1 + A_2 B_2 C))} \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Das Gleichungssystem (B.1) ist überbestimmt; man benötigt nur eine Zerfallskonstante aus der Datenanpassung (B.13) und (B.14), um k_{21} mit Hilfe von (B.23) zu berechnen. Die andere Zerfallskonstante kann zur Überprüfung der Konsistenz verwendet werden. Aus der Definition von k_{21} (vgl. Abb. B.1 und (B.15)) als Zuwachs von ρ_{v_2} wird ersichtlich, daß k_{21} einen positiven Wert annehmen muß.

Mit (B.19), (B.20) und (B.21) können dann die weiteren Elemente von M berechnet werden.

Da die Anfangsbesetzungen A_1 bzw. A_2 der Schwingungsmoden v_1 bzw. v_2 in (B.20) bzw. (B.21) im Nenner vorkommen, sind die Fehler bei der Bestimmung von k_{01} bzw. k_{02} bei kleinen Anfangsbesetzungen groß. Daher wurden in den Experimenten zu dieser Arbeit jeweils zwei Messungen vorgenommen, in denen einmal überwiegend v_1 und einmal überwiegend v_2 zum Zeitpunkt $t = 0$ besetzt wurde.

C. Infrarotspektren der untersuchten Substanzen

Da mit der verfügbaren Infrarotküvette mit BaF₂-Fenstern der niederfrequente Teil der Infrarotspektren nicht vermessen werden konnte, sind im folgenden die Spektren der untersuchten Moleküle aus [Pachtler et al., 1988] aufgeführt. Die in [Pachtler et al., 1988] untersuchten Substanzen lagen jeweils in flüssiger Phase vor und wurden – wie in den Experimenten zu dieser Arbeit – von der Firma Merck bezogen.

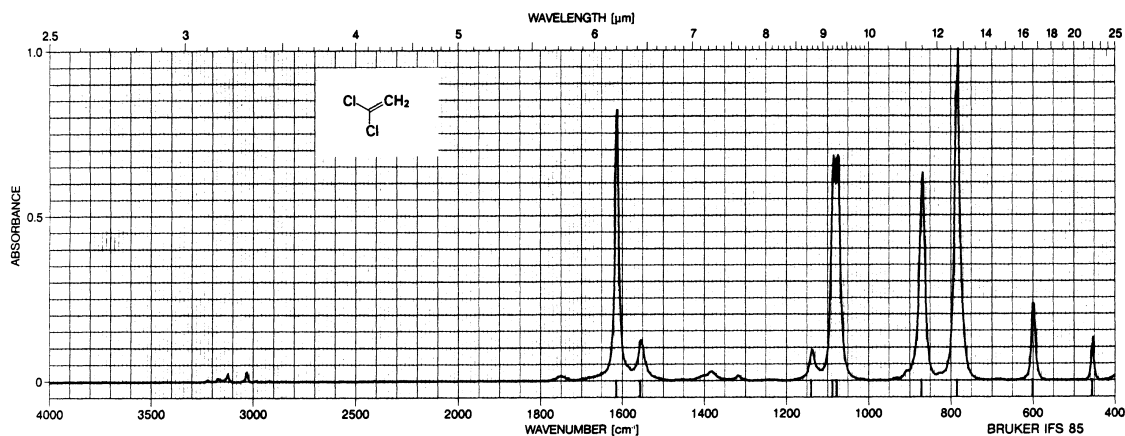


Abbildung C.1.: 1,1-Dichlorethylen

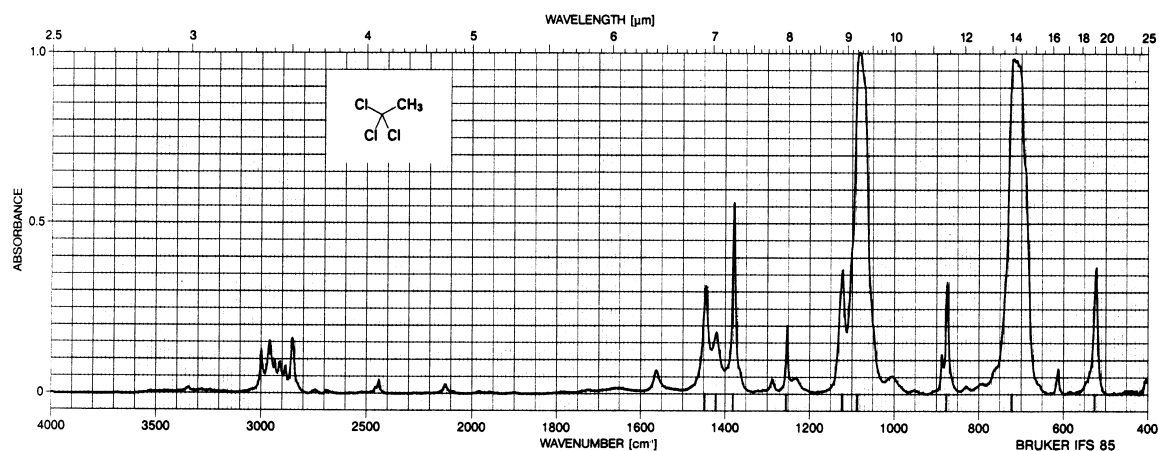


Abbildung C.2.: 1,1,1-Trichlorethan

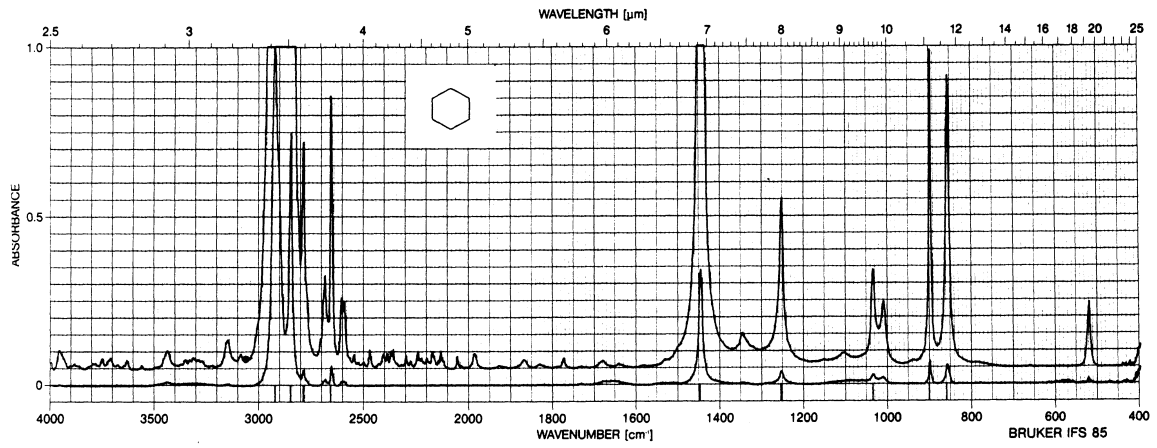


Abbildung C.3.: Cyclohexan

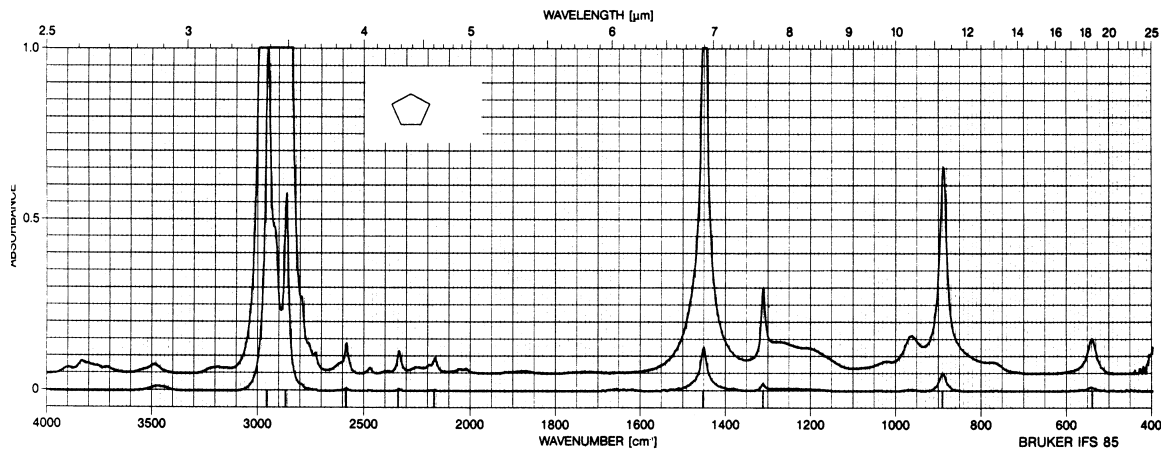


Abbildung C.4.: Cyclopentan

Literaturverzeichnis

- [Allen und Bernstein, 1954] Allen, G. und Bernstein, H. (1954). Intensity in the raman effect. ii. standard raman intensities and vibrational assignments in the chloroethanes. *Canadian Journal of Chemistry*, 32:1124–1141.
- [Backus et al., 1995] Backus, S., Petross, J., Huang, C., Murnane, M., und Kapteyn, H. (1995). Ti:sapphire amplifier producing millijoule-level, 21-fs pulses at 1 khz. *Optics Letters*, 20(19):2000–2002.
- [Band und Bavli, 1987] Band, Y. und Bavli, R. (1987). Nonlinear optical pulse propagation in molecular media. *Physical Review A*, 36(7):3203–3217.
- [Baumert et al., 1997] Baumert, T., Helbing, J., und Gerber, G. (1997). Coherent control with femtosecond laser pulses. In [Gaspard und Burghardt, 1997], pages 47–77.
- [Benzler et al., 1997] Benzler, J., Linkersdörfer, S., und Luther, K. (1997). Density dependence of the collisional deactivation of highly vibrationally excited cycloheptatriene in compressed gases, supercritical fluids and liquids. *Journal of Chemical Physics*, 106(12):4992–5004.
- [Bilhorn et al., 1987] Bilhorn, R.B. and Epperson, P., Sweedler, J., und Denton, M. (1987). Spectrochemical measurements with multichannel integrating detectors. *Applied Spectroscopy*, 41:1125–36.
- [Boyd, 1992] Boyd, R. (1992). *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego.
- [Braun, 1991] Braun, M. (1991). *Differentialgleichungen und ihre Anwendungen*. Springer Verlag, Berlin, 2 edition.
- [Brodeur und Chin, 1998] Brodeur, A. und Chin, S. (1998). Band-gap dependence of the ultrafast white-light continuum. *Physical Review Letters*, 80(20):4406–4409.
- [Bronstein und Semendajew, 1987] Bronstein, I. und Semendajew, K. (1987). *Taschenbuch der Mathematik*. Harri Deutsch, 23 edition.
- [Chesnoy und Gale, 1984] Chesnoy, J. und Gale, G. (1984). *Ann. Phys. Fr.*, 9:893.
- [Claussen, 1967] Claussen, H. (1967). Mikroskope. In Flügge, S., editor, *Optische Instrumente*, volume XXIX of *Handbuch der Physik*, chapter 13: Spiegelobjektive, pages 367–372. Springer Verlag, Berlin.
- [Deàk et al., 1997] Deàk, J., Iwaki, L., und Dlott, D. (1997). High-power picosecond mid-infrared optical parametric amplifier for infrared raman spectroscopy. *Optics Letters*, 22(23):1796–1798.
- [Diels und Rudolph, 1996] Diels, J.-C. und Rudolph, W. (1996). *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. San Diego. Academic Press.
- [DMol, 1996] DMol (1996). *DMol*. Molecular Simulations, San Diego.
- [Eichinger, 1999] Eichinger, M. (1999). Persönliche Mitteilung. Institut für medizinische Optik der Universität München.
- [Fendt, 1980] Fendt, A. (1980). *Zeitaufgelöste Untersuchungen von ultraschnellen Schwingungsrelaxationsprozessen polyatomarer Moleküle*. Doktorarbeit, Technische Universität München.

- [Fendt et al., 1981] Fendt, A., Fischer, S., und Kaiser, W. (1981). Vibrational lifetime and fermi resonance in polyatomic molecules. *Chemical Physics*, 57:55–64.
- [Fermi, 1931] Fermi, E. (1931). *Zeitschrift für Physik*, 71:1931.
- [Fischer und Laubereau, 1978] Fischer, S. und Laubereau, A. (1978). Direct and indirect dephasing of vibrational modes in a liquid. *Chemical Physics Letters*, 55(1):189–196.
- [Fleming, 1986] Fleming, G. R. (1986). *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. The International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, New York.
- [Fork et al., 1983] Fork, R. L., Greene, B. I., und Shank, C. V. (1983). Femtosecond white-light continuum pulses. *Optics Letters*, 8(1):1–3.
- [Frankiss und Harrison, 1975] Frankiss, S. und Harrison, D. (1975). Thermodynamic properties of aliphatic halogen compounds. *Spectrochimica acta*, 31A(1):29–39.
- [Frisch et al., 1998] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A., Jr., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., , und Pople, J. A. (1998). *Gaussian 98, Revision A.5*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- [Gale et al., 1997] Gale, G., Gallot, G., Hache, F., und Sander, R. (1997). Generation of intense highly coherent femtosecond pulses in the mid infrared. *Optics Letters*, 22(16):1253–1255.
- [Gaspard und Burghardt, 1997] Gaspard, P. und Burghardt, I., editors (1997). *Advances in Chemical Physics. Chemical Reactions and Their Control on the Femtosecond Time Scale XXth Solvay Conference in Chemistry*. John Wiley, New York.
- [Goldstein, 1980] Goldstein, H. (1980). *Classical Mechanics*. Addison Wesley, Reading, Massachusetts, 2 edition.
- [Goodyear et al., 1996] Goodyear, G., Larsen, R., und Stratt, R. (1996). Molecular origin of friction in liquids. *Physical Review Letters*, 76(2):243–246.
- [Goodyear und Stratt, 1997] Goodyear, G. und Stratt, R. (1997). The short-time intramolecular dynamics of solutes in liquids. II. vibrational population relaxation. *Journal of Chemical Physics*, 107(8):3098–3120.
- [Görner et al., 1974] Görner, H., Maier, M., und Kaiser, W. (1974). Raman gain in liquid-core fibers. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2(4):363–371.
- [Graener et al., 1990] Graener, H., Seifert, G., und Laubereau, A. (1990). Direct observation of rotational relaxation times by time - resolved infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 172(6):435–439.
- [Graener und Zürl, 1997] Graener, H. und Zürl, R. (1997). Vibrational relaxation of liquid chloroform. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:1745–1749.
- [Haken und Wolf, 1992] Haken, H. und Wolf, H. (1992). *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Verlag, Berlin.
- [Hamm, 1994] Hamm, P. (1994). *Infrarotspektroskopie an bakteriellen Reaktionszentren von Rhodospira rubra*. Doktorarbeit, Institut für medizinische Optik der Universität München.
- [Hamm et al., 1997] Hamm, P., Zurek, M., Röschinger, T., Patzelt, H., Oesterhelt, D., und Zinth, W. (1997). Subpicosecond infrared spectroscopy on the photoisomerisation of the protonated schiff base of all-trans retinal. *Chemical Physics Letters*, 268:180–186.

-
- [Hartl, 1993] Hartl, I. (1993). Das Programm URMEI zur Anpassung zeitaufgelöster Messungen in der Ultrakurzzeitspektroskopie. Praktikumsarbeit, Institut für medizinische Optik der Universität München.
- [Herzberg, 1945] Herzberg, G. (1945). *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, volume II of *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Krieger Publishing Company, Malibar, Florida. Original Edition 1945, Reprint Edition 1991 w. corrections.
- [Herzfeld und Litovitz, 1959] Herzfeld, K. und Litovitz, T. (1959). *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*. Academic Press, New York.
- [Hofmann, 1995] Hofmann, M. (1995). *Spontane Ramanspektroskopie nach resonanter Schwingungsanregung mit Pikosekundenimpulsen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth.
- [Hofmann und Graener, 1996] Hofmann, M. und Graener, H. (1996). Time resolved incoherent anti-stokes raman spectroscopy of dichloromethane. *Chemical Physics Letters*, 206:129–137.
- [Hofmann et al., 1996] Hofmann, M., Zürl, R., und Graener, H. (1996). Polarization effects in time resolved incoherent anti-stokes raman spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 105(15):6141–6146.
- [Hollas, 1995] Hollas, J. M. (1995). *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg, Braunschweig.
- [Jackson, 1975] Jackson, J. D. (1975). *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York.
- [Kolmeder, 1981] Kolmeder, C. (1981). *Intramolekulare Energieübertragung zwischen Schwingungen polyatomarer Moleküle in Flüssigkeiten*. Doktorarbeit, Technische Universität München.
- [Kolmeder et al., 1982] Kolmeder, C., Zinth, W., und Kaiser, W. (1982). Changes of vibrational lifetimes with minor structural modification of small polyatomic molecules. *Chemical Physics Letters*, 91(5):323–328.
- [Krueger und Weitz, 1989] Krueger, H. und Weitz, E. (1989). The isolated binary collision picture of vibrational energy transfer processes in condensed phases. *Israel Journal of Chemistry*, 29:487–496.
- [Laubereau et al., 1978] Laubereau, A., Fischer, S., Spanner, K., und Kaiser, W. (1978). Vibrational population lifetimes of polyatomic molecules in liquids. *Chemical Physics*, 31:335–344.
- [Laubereau und Kaiser, 1978] Laubereau, A. und Kaiser, W. (1978). Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses. *Review of Modern Physics*, 50(3):607–665.
- [Laubereau et al., 1972] Laubereau, A., von der Linde, D., und Kaiser, W. (1972). Direct measurement of the vibrational lifetimes of molecules in liquids. *Physical Review Letters*, 28(18):1162–1165.
- [Lauterwasser, 1993] Lauterwasser, C. (1993). *Temperaturabhängigkeit der Primärschritte der Photosynthese von Reaktionszentren in Rhodospira rubra*. Doktorarbeit, Institut für medizinische Optik der Universität München.
- [Lerner und Thevenon, 1988] Lerner, J. und Thevenon, A. (1988). The optics of spectroscopy. Technical report, Instruments SA. Inc., 6 Olsen Av., Edison, NJ 08820-2419.
- [Long, 1977] Long, D. (1977). *Raman Spectroscopy*. McGraw-Hill.
- [Madigosky und Litowitz, 1961] Madigosky, W. und Litowitz, T. (1961). *Journal of Chemical Physics*, 34:489.
- [Manz und Wöste, 1995] Manz, J. und Wöste, L., editors (1995). *Femtosecond Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [Martinez et al., 1984] Martinez, O., Gordon, J., und Fork, R. (1984). Negative group-velocity dispersion using refraction. *Journal of the Optical Society of America A*, 1:1003–1006.
- [Mátrai et al., 1990] Mátrai, E., Gál, M., und Keresztury, G. (1990). Interpretation of the ch stretching region of the vibrational spectra of cyclohexane. *Spectrochimica Acta*, 46A:29–32.

- [McKean, 1973] McKean, D. (1973). CHD₂ spectra and fermi resonance effects in the CH₃ and CD₃ stretching regions. symmetrical CH₃ groups. *Spectrochimica acta*, 29A:1559–1574.
- [Miller und Inskeep, 1950] Miller, F. und Inskeep, R. (1950). The infra-red and raman spectra of cyclopentane, cyclopentane-d₁ and cyclopentane-d₁₀. *Journal of Chemical Physics*, 18(12):1519–1531.
- [Moustakas und Weiz, 1993] Moustakas, A. und Weiz, E. (1993). *Journal of Chemical Physics*, 98:6947–6957.
- [Niedrig, 1992] Niedrig, H., editor (1992). *Bergmann-Schaefer*, volume 5 of *Lehrbuch der Experimentalphysik*. de Gruyter, Berlin.
- [Nonella, 1999] Nonella, M. (1999). Persönliche Mitteilung. Institut für medizinische Optik der Universität München.
- [Owrutsky et al., 1994] Owrutsky, J., Raftery, D., und Hochstrasser, R. (1994). Vibrational relaxation dynamics in solutions. *Annual Review of Physical Chemistry*, 45:519–555.
- [Oxtoby, 1981] Oxtoby, D. (1981). Vibrational population relaxation in liquids. *Adv. Chemical Physics*, 47:487–519.
- [Pachtler et al., 1988] Pachtler, K., Matlok, F., und Gremlich, H. (1988). *Merck-FT-IR-Atlas: Eine Sammlung von FT-IR-Spektren*. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, Germany.
- [Paige und Harris, 1990] Paige, M. und Harris, C. (1990). Ultrafast studies of chemical reactions in liquids: validity of gas phase vibrational relaxation models and density dependence of bound electronic state lifetimes. *Chemical Physics*, 149:37–62.
- [Placzek, 1934] Placzek, G. (1934). Rayleigh–Streuung und Raman Effekt. In Marx, E., editor, *Handbuch der Radiologie*, volume VI of *Handbuch der Physik*, pages 209–374. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- [Press et al., 1993] Press, W., Teukolsky, S., Vetterling, W., und Flannery, B. (1993). *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition.
- [Raith, 1992] Raith, W., editor (1992). *Bergmann-Schaefer*, volume 5 of *Lehrbuch der Experimentalphysik*. de Gruyter, Berlin.
- [Reed et al., 1995] Reed, M., Steiner-Shepard, M., Armas, M., und Negus, D. (1995). Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers. *Journal of the Optical Society of America B*, 12(11):2229–2236.
- [Russel und Harris, 1994] Russel, D. und Harris, C. (1994). Vibrational relaxation in simple fluids: a comparison of experimental results to the predictions of isolated binary collision theory. *Chemical Physics*, 183:325–333.
- [Saebo et al., 1983] Saebo, S., Cordell, F., und Broggs, J. (1983). Structures and conformations of cyclopentane, cyclopentene and cyclopentadiene. *Journal of Molecular Structure*, 18:221–223.
- [Schrader, 1995] Schrader, B., editor (1995). *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH Verlagsanstalt, Weinheim.
- [Schrötter und Glöckner, 1979] Schrötter, H. und Glöckner, H. (1979). Raman scattering cross sections in gases and liquids. In Weber, A., editor, *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, Topics in Current Physics, chapter 4. Springer Verlag, Berlin.
- [Schultz et al., 1992] Schultz, K. E., Russel, D., und Harris, C. (1992). The applicability of binary collision theories to complex molecules in simple liquids. *Journal of Chemical Physics*, 97(8):5431–5438.
- [Schwarz et al., 1954] Schwarz, R., Slawski, Z., und Herzfeld, K. (1954). *Journal of Chemical Physics*, 767:22.

-
- [Shen, 1984] Shen, Y. R. (1984). *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, New York.
- [Simpson et al., 1996] Simpson, C., Turnidge, M., und Raid, J. (1996). Vibrational energy transfer between molecules dissolved in cryogenic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 70:125–131.
- [SITE, 1997] SITE (1997). *An Introduction to Scientific Imaging Charge-Coupled Devices*. Scientific Imaging Technologies, Inc., P.O. Box 569, Beaverton, Oregon 97075-0569. <http://www.site-inc.com>.
- [Slichter, 1963] Slichter, C. P. (1963). *Principles of Magnetic Resonance*. Harper and Row, New York.
- [Spence et al., 1991] Spence, D. E., Kean, P. N., und Sibbett, W. (1991). 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 16:42–44.
- [Sverdlov et al., 1974] Sverdlov, L., Korvner, M., und Krainov, E. (1974). *Vibrational spectra of polyatomic molecules*. John Wiley & Sons, New York.
- [Treacy, 1969] Treacy, E. (1969). Optical pulse compression with diffraction gratings. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 5:454–458.
- [Wiberg und Shrake, 1971] Wiberg, K. und Shrake, A. (1971). A vibrational study of cyclohexane and some of its isotopic derivatives – i raman an infrared spectra and assignments of cyclohexane and cyclohexane-d₁₂. *Spectrochimica Acta*, 27A:1139–1151.
- [Wilhelm et al., 1997] Wilhelm, T., Piel, J., und Riedle, E. (1997). Sub-20-fs pulses tunable across the visible form a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter. *Optics Letters*, 22:1494.
- [Wilson et al., 1955] Wilson, E. B., Decius, J., und Cross, P. (1955). *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill, London.
- [Winter und Hummel, 1966] Winter, F. und Hummel, D. (1966). The infra-red spectrum and vibrational assignment of 1,1-dichloroethylene. *Spectrochimica Acta*, 23 A:1839–1861.
- [Woutersen et al., 1997] Woutersen, S., Emmerichs, U., und Bakker, H. (1997). A femtosecond midinfrared pump-probe study of hydrogen-bonding in ethanol. *Journal of Chemical Physics*, 107(5):1483–1490.
- [Yamaoka und Machida, 1980] Yamaoka, Y. und Machida, K. (1980). Anharmonic potential functions of 1,1-dichloroethylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 83:21–30.
- [Yariv, 1988] Yariv, A. (1988). *Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, New York, 3 edition.
- [Zernike und Midwinter, 1973] Zernike, F. und Midwinter, J. (1973). *Applied Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, New York.
- [Zinth et al., 1983] Zinth, W., Kolmeder, C., Benda, B., Irgens-Defregger, A., Fischer, S., und Kaiser, W. (1983). Fast and exceptionally slow vibrational energy transfer in acetylene and phenylacetylene in solution. *Journal of Chemical Physics*, 78(6):3916–3931.
- [Zurek, 1996] Zurek, M. (1996). *Femtosekundenspektroskopie der Photoisomerisation von protoniertem Schiff Base Retinal*. Doktorarbeit, Institut für medizinische Optik der Universität München.
- [Zürl, 1998] Zürl, R. (1998). *Picosekunden-Ramanspektroskopie nach selektiver Schwingungsanregung*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [Zürl und Graener, 1998] Zürl, R. und Graener, H. (1998). High-harmonic generation of mid-ir pulses in simple liquids. *Applied Physics B (Lasers and Optics)*, 66(2):213–216.
- [Zygan-Maus, 1980] Zygan-Maus, R. (1980). *Zur Schwingungsenergielaxation mehratomiger Moleküle*. Doktorarbeit, Technische Universität München.
- [Zygan-Maus und Fischer, 1979] Zygan-Maus, R. und Fischer, S. (1979). Transition rates between selected vibrational states in methyl halides; influence of anharmonicities. *Chemical Physics*, 41:319–327.

*„ I get by with a little help from my friends,
I get high with a little help from my friends.“*

John Lennon & Paul McCartney

Danksagung

Besonders danken möchte ich:

Prof. Dr. W. Zinth für die Unterstützung dieser Arbeit, für unzählige hilfreiche Hinweise und Diskussionen, für das gute Arbeitsklima am Institut, für den moralischen Rückhalt während der unendlich langen Zeit, in der ich mich auf der Suche nach den Anti-Stokes-Ramanphotonen befand und für die Flasche Sekt, als diese dann endlich gefunden waren.

Peter Hamm für die unzähligen Diskussionen und Hinweise und für eine Freundschaft, die auch nach seinem Verlassen der Arbeitsgruppe noch anhält.

Prof. Dr. H. Graener für die hilfreichen praktischen Hinweise.

Prof. Dr. M. Nonella, Prof. Dr. P. Tavan und Markus Eichinger für die Unterstützung bei den quantenchemischen Berechnungen.

Prof. Dr. S.F. Fischer und Prof. Dr. E. Riedle für hilfreiche Diskussionen.

Sepp Wachtveitl und Ingo Lutz für die Durchsicht des Manuskripts und für die vielen Volleyballspiele.

Anselm Kruis für so manche Unterstützung und Diskussion bei Computer- und sonstigen Problemen.

Thomas Blankenhorn, Billy Bragg und Tom Waits für die gute Stimmung im Labor.

Petra Jansen für die Unterstützung bei allerlei Papierkram.

Jörg Krebs und Harald Hoppe für die Unterstützung bei chemischen bzw. optischen Arbeiten.

Rudi Schwarz, Alfons Stork und Manfred Kolmsee aus der Werkstatt für freundliche und prompte Erledigung aller anfallenden Arbeiten.

Allen übrigen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern am Institut für Medizinische Optik für zahlreiche große und kleine Hilfen und das prima Arbeitsklima, besonders auch S. Albrecht und M. Beutter für die gemeinsame Administration des Computernetzes.

Meinen Eltern für die Unterstützung und Geduld.

Wiltrud Simbürger für die Liebe.

*„ Will you still need me, will you still feed me,
When I'm sixty-four.“*

John Lennon & Paul McCartney

Lebenslauf

Name	Ingmar Hartl
08.01.67	Geboren in Donauwörth, Bayern
1973 – 77	Grundschule Mertingen
1977 – 86	Gymnasium Donauwörth
1986 – 88	Zivildienst bei der Johanniter Unfallhilfe Donauwörth
1988 – 91	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München
1991 – 92	Studium der Physik am Imperial College London
1992 – 95	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München
1994 – 95	Studentischer Vertreter im Fachbereichsrat Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München
1995	Diplom der Physik, Thema der Diplomarbeit: „Sub-Pikosekunden Emissionsmessungen zur Primärreaktion der bakteriellen Photosynthese“
Seit 1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Medizinische Optik an der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München