

# Zeitaufgelöste Untersuchungen von molekularer Dynamik und inelastischen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten



Kumulative Habilitationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dr. rer. nat. Gerhard Seifert

geb. am 15.02.1964 in Marktredwitz

Gutachter

1. Prof. Dr. Heinrich Graener, Halle
2. Prof. Dr. Huib Bakker, Amsterdam
3. Prof. Dr. Wolfgang Zinth, München

Halle (Saale), verteidigt am 24.06.2003, Probevorlesung am 08.07.2003

**urn:nbn:de:gbv:3-000005237**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000005237>]

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Schwingungsrelaxation in Flüssigkeiten	5
2.1	Theoretische Grundlagen	5
2.2	Beschreibung durch Ratengleichungen	8
3	Methodische Grundlagen von Pump-Probe-Experimenten	12
3.1	$\chi^{(3)}$ -Beiträge in Pump-Probe-Experimenten	12
3.1.1	Effekte infolge transienter Schwingungsbesetzung	14
3.1.2	Optischer Kerreffekt	15
3.1.3	Raman-Beiträge	17
3.1.4	Kohärente Beiträge	18
3.2	Zeitaufgelöste Abfrage transienter Besetzung von Molekülschwingungen	20
3.3	Stimulierte Ramanverstärkung als Sonde für molekulare Bewegung	22
4	Verwendete experimentelle Systeme	26
4.1	Infrarot-Doppelresonanz	27
4.2	Infrarot-Raman-Experiment	30
5	Ergebnisse	32
5.1	Dissipation von Überschuss-Schwingungsenergie	32
5.1.1	Relaxationswege von Chloroform und Bromoform	33
5.1.2	Intermolekularer Energietransfer	35
5.1.3	Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit der Relaxation	37
5.2	Thermalisierung der dissipierten Energie	38
5.2.1	Thermalisierung in Chloroform	39
5.2.2	Ultraschnelle Kühlung inverser Mizellen	40
6	Zusammenfassung und Ausblick	44
7	Literatur	45

# Originalarbeiten der kumulativen Habilitationsschrift

(Im Folgenden mit römischen, alle übrige Literatur mit arabischen Ziffern zitiert)

- I. **G.Seifert** and H. Graener, “Mid-IR Studies of Third-order Nonlinear Susceptibilities with Picosecond Pulses”, *Opt. Commun.* **115**, 216 (1995).
- II. **G.Seifert** and H. Graener, “Picosecond IR Spectroscopy using Internal Reflection”, *Opt. Commun.* **145**, 300-308 (1998).
- III. **G.Seifert**, R. Zürl and H. Graener, “Novel information about vibrational relaxation in liquids using time resolved Stokes probing after picosecond IR excitation”, *J. Phys. Chem. A* **103** 10749 (1999).
- IV. H. Graener, R. Zürl, M. Bartel and **G.Seifert**, “Thermalization of Vibrational Excess Energy in Liquid Chloroform”, *J. Mol. Liquids*, **84**, 161-168 (2000).
- V. **G.Seifert**, T. Patzlaff and H.Graener, “Time resolved observation of intermolecular vibrational energy transfer in liquid bromoform”, *J. Chem. Phys.* **112**, 6349 (2000).
- VI. **G.Seifert**, T. Patzlaff and H. Graener, “Observation of low-frequency Raman and Kerr effect contributions in picosecond infrared pump probe experiments”, *Vib. Spectrosc.* **23**, 219-230 (2000).
- VII. **G.Seifert**, T. Patzlaff and H.Graener, ”Picosecond vibrational spectroscopy of intermolecular energy transfer and overtone relaxation in liquid bromoform”, *J. Chin. Chem. Soc.* **47**, 667 (2000).
- VIII. T. Patzlaff, M. Janich, **G.Seifert** and H. Graener, “Ultrafast Dynamics of Water-AOT-Octane Microemulsions”, *Chem. Phys.* **261**, 381 (2000).
- IX. **G.Seifert**, T. Patzlaff, N. Kadarisman, H. Graener, “Observation of Intensity Dependent, Non-Exponential Vibrational Relaxation in Liquid Bromoform”, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 403 (2001).
- X. **G.Seifert**, T. Patzlaff, H. Graener, “Size dependent ultrafast cooling of water droplets in microemulsions by picosecond IR spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 147402 (2002).
- XI. H. Graener, T. Patzlaff, and **G. Seifert**, “Unusual reshaping of ultrashort mid-IR pulses in atmospheric carbon dioxide”, *Opt. Commun.* **214**, 297 (2002).
- XII. **G. Seifert**, N. Kadarsiman, “Vibrational and orientational relaxation in liquid bromoform: temperature dependence”, *Chem. Phys.* **288**, 113 (2003).

# 1 Einleitung

Die in Flüssigkeiten auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgänge sind bis heute nur stückweise verstanden. Es existiert kein geschlossenes Bild für die in vielen Fällen auf Piko- und Femtosekunden-Zeitskalen ablaufenden Vorgänge wie z.B. Translations- und Rotationsbewegung, Bildung und Auflösung zwischenmolekularer Bindungen (hier insbesondere die für Lebensvorgänge so essenziellen Wasserstoffbrücken), Solvatationsvorgänge, Energietransfer zwischen den Molekülen und vieles andere mehr. Diese Situation beruht zum einen auf der schier Vielfalt der Nah- und Fernordnungsphänomene, die ja nach Molekülgröße und –beschaffenheit auftreten können (von unpolaren, schwach gebundenen Molekülen über Dimere, größere Cluster und ganze Netzwerke aus Wasserstoffbrücken bis hin zu komplexen Strukturen wie Mizellen, lamellaren oder flüssigkristallinen Phasen)<sup>1,2</sup>. Zum anderen kommt hier zum Tragen, dass aussagekräftige Experimente auf den ultraschnellen Zeitskalen der elementaren Dynamik in Flüssigkeiten erst seit relativ kurzer Zeit möglich sind. Bis in die 70er Jahre des 20. Jahrhunderts konnte Information über Prozesse auf der Piko- und Femtosekunden-Zeitskala nur indirekt, über die Fouriertransformation von Experimenten im Frequenzraum gewonnen werden; dabei ist es im allgemeinen nicht möglich, einzelne Prozesse zu studieren. Erst seit dieser Zeit stehen ausreichend kurze Laserimpulse zur Verfügung, die entsprechende zeitaufgelöste Studien ermöglichen. Allerdings wurden anfangs, infolge der noch wenig ausgereiften Technologie auf diesem Gebiet, gelegentlich einige Schlussfolgerungen gezogen, die sich später als nicht völlig korrekt herausstellten. Seit den 80er Jahren nimmt die Qualität der Ultrakurzpuls-Lasersysteme, und der mit ihnen durchgeführten Experimente kontinuierlich zu. Als Beleg dafür mag dienen, dass im Jahr 1999 der Nobelpreis für Chemie an A. Zewail verliehen wurde für seine bahnbrechenden Arbeiten zur sogenannten Femtochemie<sup>3-9</sup>, die zum Ziel hat, den Ablauf chemischer Reaktionen auf molekularer Ebene „in Echtzeit“ zu entschlüsseln, und möglichst in Zukunft durch gezielten Einsatz ultrakurzer Laserimpulse zu steuern.

Eine ganze Reihe von Arbeitsgruppen weltweit setzt heute Experimente auf der Basis ultrakurzer Laserimpulse ein, um elementare Prozesse in flüssiger Phase zu studieren, wobei die Vielfalt der experimentellen Techniken und der untersuchten Systeme inzwischen nahezu unüberschaubar groß geworden ist. Einen Überblick über die aktuellen Aktivitäten kann man am besten aus neueren Konferenzbänden gewinnen.<sup>10,11</sup> Die Mehrzahl dieser Untersuchungen setzt Piko- oder Femtosekundenimpulse im sichtbaren und den angrenzenden Spektralbereichen (nahes Infrarot, Ultraviolett) ein, und befasst sich mit den elektronischen Resonanzen von Molekülen mit meist chemischer oder biologischer Relevanz<sup>12-23</sup>. Dabei wird in vielen Fällen die eigentliche Flüssigkeit, nämlich das (transparente) Lösungsmittel nicht oder nur als unspezifisches thermisches Bad betrachtet. Studien, die die elementare Dynamik kleiner Moleküle in (reinen) Flüssigkeiten zum Ziel haben<sup>24-34</sup>, werden weniger häufig durchgeführt, insbesondere solche, die durch die Verwendung ultrakurzer Infrarotimpulse Zustands-selektive Experimente ermöglichen. Gerade dieser Typ von Experimenten ist aber in der Lage, die detaillierten Informationen zu liefern, die für die Weiterentwicklung theoretischer Modelle der Flüssigkeitsdynamik notwendig sind.

Die hier vorgestellten Arbeiten des Autors leisten einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung dieses letztgenannten, auch von theoretischer Seite hochaktuellen Forschungsgebietes. Mit den eingesetzten zeitaufgelösten Messverfahren wurden eine Reihe neuer Erkenntnisse

über elementare Energietransferprozesse in Flüssigkeiten erarbeitet<sup>35-41;III-X,XII</sup>. Gerade im Umfeld chemischer und biologischer Vorgänge spielt Energietransfer eine entscheidende Rolle; in fast allen Fällen sind bei diesen Prozessen Anregung und Relaxation von molekularen Schwingungsmoden involviert, insbesondere wenn, wie im Falle der Absorption von Photonen im Wellenlängenbereich sichtbaren Lichtes oder des nahen und mittleren Infrarot, größere Energiequanten dissipiert werden müssen. Generell finden alle nicht-strahlenden Relaxationsphänomene unter Beteiligung des sogenannten thermischen Bades statt. Unter diesem Begriff fasst man gewöhnlich alle molekularen Bewegungen zusammen, die bei so niedrigen Frequenzen (unterhalb ca.  $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ) stattfinden, dass sie bei Normaltemperatur merklich thermisch besetzt sind. Hierzu zählen neben der Translations- und Rotationsbewegung der einzelnen Moleküle auch wechselwirkungsinduzierte oszillatorische Bewegungen („Librationen“, Wasserstoffbrücken-Schwingungen etc.) und niederfrequente Schwingungsmoden der Flüssigkeitsmoleküle.

Die hier zusammengestellten Ergebnisse aus bereits publizierten [I-XII] und einigen noch unveröffentlichten Arbeiten des Autors gruppieren sich um experimentelle Verfahren, die es ermöglichen, mit ultrakurzen Laserimpulsen die Relaxation angeregter, hochfrequenter Molekülschwingungen direkt als Funktion der Zeit zu beobachten, und auch die anschließenden Effekte der Dissipation der dabei freigesetzten Energie bis hin zur Thermalisierung (molekulare Wärmeleitung) der absorbierten Laserenergie zu studieren. Die Grundidee der hier diskutierten Messmethoden ist es, mit Hilfe eines ultrakurzen, intensiven Laserimpulses einen Nichtgleichgewichts-Zustand in der flüssigen Probe zu präparieren, um die anschliessenden Relaxationsprozesse auf dem Weg zurück ins thermische Gleichgewicht durch einen zweiten (Abfrage-) Impuls als Funktion des Zeitabstandes zwischen den beiden Impulsen zu registrieren. Der Normalfall ist dabei die Anregung einer hochfrequenten, genügend weit oberhalb der thermischen Energie liegenden Schwingungsmode des untersuchten Moleküls; bei ausreichender Energiedichte der Anregung wird so eine transiente, nicht vernachlässigbare Besetzung dieses Zustandes erzielt. Für die Bestimmung dieser Besetzung können die damit verbundenen Veränderungen der Infrarotabsorption oder der Raman-Streuwahrscheinlichkeit ausgenutzt werden. Bedingt durch den optisch nichtlinearen Charakter dieser Technik (IR/IR ist formal ein  $\chi^{(3)}$ -Prozess, IR/Raman ein  $\chi^{(5)}$ -Prozess) können aber noch weitere Signalbeiträge auftreten, die wahlweise zur Vermeidung von Artefakten möglichst weit unterdrückt, oder zur Gewinnung zusätzlicher Informationen selektiv gemessen werden können.

Im Folgenden werden daher, nach einem Überblick über die Beschreibung der Relaxation von Schwingungsenergie, die verschiedenen Signalbeiträge in Pump-Probe-Experimenten identifiziert und im Hinblick auf ihren Gehalt an Information über Energietransfer in Flüssigkeiten analysiert. Anschließend werden die für diese Arbeit eingesetzten experimentellen Systeme kurz vorgestellt, danach wird ein Überblick über die erhaltenen neuen Resultate gegeben. Die Reihenfolge folgt dabei nicht unbedingt der Chronologie der publizierten Ergebnisse, sondern deren innerem Zusammenhang. Am Ende steht eine Zusammenfassung der hier erzielten Ergebnisse, sowie ein Ausblick auf die abzusehenden Weiterentwicklungen der nächsten Zeit.

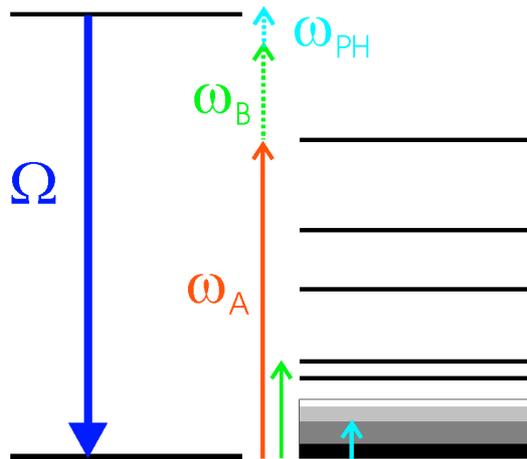
## 2 Schwingungsrelaxation in Flüssigkeiten

In Flüssigkeiten sind bei Normalbedingungen die Moleküle in ständiger regelloser Bewegung, infolge derer sie auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala aneinander „stoßen“, also starke Wechselwirkungen aufeinander ausüben, und dabei gegebenenfalls vorhandene Bindungen (wie z.B. Wasserstoffbrücken) neu arrangieren. Andererseits bewirkt die relativ geringe Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission von Infrarotphotonen aus angeregten Molekülschwingungen (Fluoreszenzlebensdauern liegen im Bereich Mikro- bis Millisekunden<sup>42</sup>), dass Schwingungsquanten kleiner Moleküle in Flüssigkeiten fast ausschließlich durch strahlungslose Prozesse relaxieren. Die Dissipation der Energie hochfrequenter Moden erfolgt dabei normalerweise in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten<sup>43</sup>. In einem rein quantenmechanischen Bild bedeutet dies, dass das ursprüngliche Schwingungsquant durch eine Folge wechselwirkungs-induzierter Übergänge sukzessive in immer kleinere Teile „zerlegt“ wird, bis die Verteilung der entstandenen Energiequanten dem thermischen Gleichgewicht entspricht. Klassisch entspricht diese Thermalisierung der Umwandlung von Schwingungsenergie in niederenergetische Freiheitsgrade, insbesondere Translation und Rotation, aber auch tief liegende intra- und intermolekulare Schwingungen (letzteres nur im Falle vorhandener zwischenmolekularer Bindungen).

Im Folgenden werden zunächst Grundzüge der theoretischen Beschreibung dieser Phänomene skizziert, und dann eine darauf aufbauende Formulierung von Rategleichungen vorgestellt, die die Grundlage für die Analyse der in dieser Arbeit gezeigten Experimente bilden.

### 2.1 Theoretische Grundlagen

Die ersten Theorien zur Schwingungsrelaxation<sup>44-46</sup> wurden in den 1930er Jahren entwickelt, in erster Linie infolge der 1928 erstmals gezeigten Möglichkeit, experimentell mit der Methode der Ultraschallabsorption Relaxationszeiten bis herab in den Nanosekunden-Zeitbereich zu bestimmen.<sup>47-49</sup> Infolge dieser Beschränkung des experimentell zugänglichen Zeitbereiches waren jedoch diese „klassischen“ Theorien auf die Gasphase ausgelegt; dies gilt auch für spätere Erweiterungen, die vor der Verfügbarkeit von Pikosekunden-Laserimpulsen hervorgebracht wurden.<sup>48,50</sup> Der Übersichtsartikel von Miller und Adelman<sup>51</sup> gibt eine ausführliche Zusammenfassung dieser Abhandlungen, die mit eher groben Näherungen analytische, für Spezialfälle oft ausgezeichnet passende Ausdrücke für Relaxationsraten lieferten. Seit den 1960er Jahren gibt es eine bis heute andauernde kontinuierliche Weiterentwicklung der bestehenden Modelle, getrieben in erster Linie vom technologischen Fortschritt bei der Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse. Mit den daraus entstandenen Messverfahren konnte der Piko- und Femtosekunden-Zeitbereich und damit die Möglichkeit der direkten Messung von Moleküldynamik in Flüssigkeiten erschlossen werden. Abbildung 1 illustriert die grundsätzlichen Vorgänge bei einem Relaxationsschritt, bei dem die zunächst angeregte Schwingungsmode der Frequenz  $\Omega$  in den Grundzustand übergeht; dabei werden auf den umgebenden Molekülen (oder auch auf dem ursprünglich angeregten) Moden geringerer Energie angeregt, hier mit den Frequenzen  $\omega_A$  und  $\omega_B$ , und die restliche Energie  $\hbar\omega_{PH}$  an das Phononenbad abgegeben.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines typischen Schrittes der Schwingungsrelaxation, bei dem ein Schwingungsquant in kleinere Teile zerlegt wird. Links das angeregte Molekül, rechts die vorhandenen „Reservoir“-Zustände.

Aus heutiger Sicht lassen sich die Theorien, die Prozesse dieser Art beschreiben, in zwei Gruppen einteilen:

- (1) Die meisten älteren Modelle, allen voran das am häufigsten verwendete IBC-Modell (Independent Binary Collisions), verwenden die Konzepte aus der Gasphase, d.h. die Molekülschwingungen werden quantenmechanisch (in der Näherung des harmonischen Oszillators) betrachtet, das thermische Bad klassisch, und die den Relaxationsschritt verursachende Wechselwirkung wird durch ein Modellpotential beschrieben. Vorteil dieser Betrachtungsweise ist, dass analytische Abhängigkeiten erhalten werden, die direkte Vergleiche mit Experimenten zulassen; allerdings müssen dazu häufig phänomenologische Parameter wie ein effektiver Stoßradius eines Moleküls in der Flüssigkeit eingeführt werden, die weder eine echte physikalische Bedeutung besitzen, noch a priori zu bestimmen sind<sup>52</sup>.
- (2) Seit einigen Jahren existieren auch „korrekte“, komplett quantenmechanische Beschreibungen, bei denen das thermische Bad, analog zum Phononenbild in Festkörpern, durch eine kontinuierliche Zustandsdichte  $r(\mathbf{n})$  beschrieben wird, die man oft auch als instantane Normalmoden (INM), oder schlicht Phononen, bezeichnet. Das dahinter steckende Konzept, den aktuellen Bewegungszustand eines Ensembles von Molekülen auf seine Frequenzanteile hin zu analysieren, um dann die über viele Konfigurationen gemittelte Zustandsdichte  $r(\mathbf{n})$  zu ermitteln, ist zwar analytisch im allgemeinen nicht auswertbar; aber der enorme Zuwachs der Rechenleistung von Computern ermöglicht mittlerweile eine Auswertung auf der Grundlage molekuldynamischer Simulationen kleiner Flüssigkeitsvolumina (typisch 100 oder weniger Moleküle). Zudem liefern einige  $c^{(3)}$ -Messverfahren wie z.B. der optische Kerreffekt, die spontane Ramanstreuung oder die hier vorgestellte Stimulated Raman Gain Spectroscopy einen experimentellen Zugriff auf  $r(\mathbf{n})$ . Damit können auch theoretische Modelle dieses Typs mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Im Folgenden wird eine theoretische Beschreibung vom Typ (2), in der Formulierung von Kenkre et al.<sup>53</sup> kurz skizziert. Da es sich hier nicht um Arbeiten des Autors handelt, werden an dieser Stelle nur die wichtigsten Annahmen der Beschreibung sowie deren wesentliche Aussagen dargestellt, auf die später, bei der Diskussion der Resultate mehrfach Bezug genommen wird.

Die Theorie von Kenkre et al.<sup>53</sup> basiert wie praktisch alle anderen bekannten auch auf 2 Grundannahmen: (1) Die Schwingungsrelaxation ist ein Markoff-Prozess, d.h. aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der oszillatorischen Molekülbewegung ( $10^{-15} \dots 10^{-14}$ s) und der Bewegung der Badmoleküle ( $10^{-13} \dots 10^{-12}$ s) beobachtet man eine exponentielle Abnahme der Schwingungsbesetzung, kann also eine Relaxationsrate  $K$  angeben. (2) Die Kopplung zwischen den Molekülen ist schwach, so dass Störungstheorie erster Ordnung für die Beschreibung ausreicht (eine ausführliche Rechtfertigung dieser Annahme wird z.B. von Chesnoy und Gale<sup>54</sup> gegeben).

Es wird als relaxierendes „System“ ein Molekül betrachtet, auf dem eine Schwingungsmoden  $\mathbf{s}$  einfach besetzt ist; dieses System ist umgeben von Molekülen gleichen oder verschiedenen Typs, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden, dem „Reservoir“; dieses Reservoir stellt eine Vielzahl von Zuständen  $r$  zur Verfügung, zu denen neben den eigentlichen Molekülschwingungen auch die energetisch tief liegenden Zustände des thermischen Bades gehören. Für dieses System läßt sich der Gesamt-Hamiltonoperator schreiben als

$$H = H_{0S} + H_{0R} + V_{SR}; \quad (2.1)$$

dabei ist  $V_{SR}$  das Wechselwirkungspotential,  $H_{0S}$  und  $H_{0R}$  sind die ungestörten System- und Reservoiranteile mit den Energieeigenwerten  $E_{\mathbf{s}}$  und  $E_r$ . Unter den genannten Voraussetzungen kann gemäß Fermi's goldener Regel eine Relaxationsrate  $K_{\mathbf{s}}$  für den Zustand  $\sigma$  angegeben werden:

$$K_{\mathbf{s}} = \frac{2\mathbf{p}}{\hbar} \sum_{\mathbf{s}', r'} \left| \langle \mathbf{s}, r | V_{SR} | \mathbf{s}', r' \rangle \right|^2 \mathbf{d}(E_{\mathbf{s},r} - E_{\mathbf{s}',r'}) \frac{e^{-E_r/kT}}{Z_R} \quad (2.2)$$

$Z_R$  ist die Zustandssumme des Reservoirs. Die Summation ist, mit Ausnahme des festen System-Anfangszustandes  $\sigma$ , über alle möglichen Anfangs- und Endzustände (gestrichene Größen), d.h. alle möglichen Relaxationspfade zu führen. In der Praxis stellen sich oft einige wenige oder gar ein einzelner Relaxationskanal als dominierend heraus (siehe Kap. 5). Im Folgenden wird daher nur noch ein definierter Relaxationsschritt betrachtet, bei dem das System die Energie  $\hbar\Omega$  abgibt, und zugleich ein oder mehrere Schwingungsquanten auf System und/oder Reservoir-Molekülen angeregt werden. Um aus Gl. (2.2) einen konkreten Ausdruck für eine bestimmte Relaxationsrate zu erhalten, erweist es sich als günstig, das Wechselwirkungspotential in Normalkoordinaten  $Q_i$  um die Ruhelage zu entwickeln; dabei wird nicht zwischen „richtigen“ Molekülschwingungen und instantanen Normalmoden unterschieden:

$$V_{SR} = \frac{1}{2!} \sum_{i,j} V^{(2)} Q_i Q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} V^{(3)} Q_i Q_j Q_k + \dots, \text{ wobei } V^{(i)} = \left. \frac{\partial^i V}{\partial Q_1 \dots \partial Q_i} \right|_{Q=0}. \quad (2.3)$$

Hierbei sind die  $V^{(i)}$  Matrixelemente, die die Kopplung von  $i$  Moden beschreiben. Schwingungsrelaxationsprozesse erfordern anharmonische Terme, d.h.  $i \geq 3$ . Grundsätzlich gilt hierbei: je höher die Ordnung des Prozesses, desto kleiner ist das Matrixelement, d.h. desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit für den betreffenden Übergang.

Um nun die Rate für einen bestimmten Relaxationsschritt zu erhalten, setzt man, wie oben erwähnt, die Zustandsdichte  $\mathbf{r}(\mathbf{n}_{\text{PH}})$  ein, wertet unter Verwendung von Erzeuge- und Vernichtungsoperatoren das Betragsquadrat der Kopplungs-Matrixelemente in Gl. (2.2) aus, und erhält z.B. für den in Abbildung 1 dargestellten Prozess, bei dem insgesamt 4 Moden beteiligt sind, den folgenden Ausdruck für die Relaxationsrate:

$$K = \frac{2\mathbf{p}}{\hbar} \mathbf{r}_{PH} |V^{(4)}|^2 (n_A + 1)(n_B + 1)(n_{PH} + 1), \quad \text{mit } n_i = (\exp[h\mathbf{n}_i/kT])^{-1} \quad (2.4)$$

Die thermischen Besetzungsfaktoren  $n_i$  der beteiligten Phononen oder von niederfrequenten Schwingungen sind eine wichtige Quelle der Temperaturabhängigkeit von Schwingungsrelaxations-Prozessen. Hat man z.B. aus Experimenten einen bestimmten Relaxationspfad identifiziert, so sind temperaturabhängige Studien sehr geeignet, um ein besseres grundlegendes Verständnis dieser Phänomene zu erarbeiten; dies insbesondere, wenn man zusätzlich Informationen über die niederfrequenten Moden bekommen kann, sei es aus molekulardynamischen Simulationen z.B. der instantanen Normalmoden, oder auf experimentellem Weg.

Um die einfache Formulierung von Gl. (2.4) zu erreichen, wurden die Erzeuge- und Vernichtungsoperatoren des harmonischen Oszillators verwendet<sup>55</sup>. Dies ist identisch mit der impliziten Annahme, dass alle beim betrachteten Relaxationsschritt erzeugten Schwingungsquanten Fundamentalschwingungen sind; findet man aber z.B. aus Experimenten, dass bei einem Schritt 2 Quanten der gleichen Mode angeregt werden, so wird eine Fallunterscheidung notwendig: entweder (a) die beiden Quanten gehören zu Fundamentalschwingungen auf verschiedenen Molekülen oder (b) sie entsprechen einem Oberton (hier  $v = 2$ ) der Mode auf einem Molekül. Im ersten Fall kann die harmonische Beschreibung weiterhin verwendet werden, im zweiten ist zumindest ein modifizierter Besetzungsfaktor notwendig; unter Berücksichtigung der Anharmonizität des molekularen Bindungspotentials kann sich zusätzlich die Energiefehlanspassung des Akzeptorzustandes verändern, so dass schließlich auch noch eine andere Phononenfrequenz ins Spiel kommt. Wie in Kap. 5 gezeigt wird, kann dieser Effekt ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung in Frage kommender Relaxationswege sein.

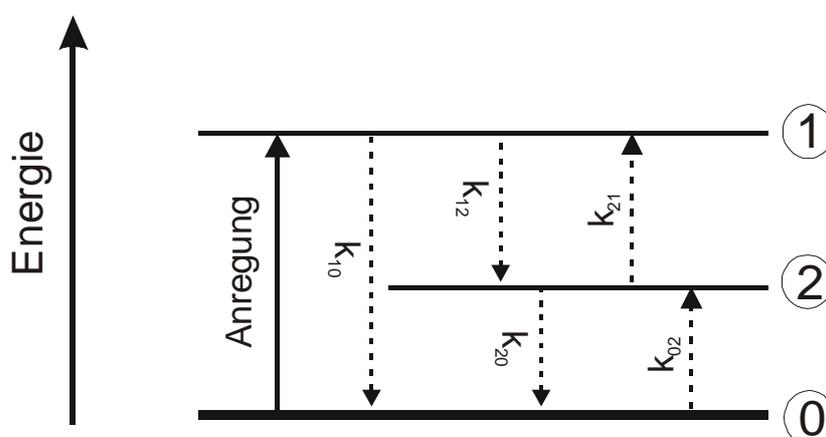
## 2.2 Beschreibung durch Ratengleichungen

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, wie eine Relaxationsrate aus elementaren Parametern der Flüssigkeitsmoleküle abgeleitet werden kann, stellt sich die Frage, wie die Situation in einem konkreten Pump-Probe-Experiment beschrieben werden kann, in dem Laserimpulse endlicher Dauer verwendet werden (müssen) und nur in wenigen Fällen eine isolierte Relaxationsrate gemessen werden kann. Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen intensiven Laserimpulsen und Materie existieren im Wesentlichen drei Ansätze, nämlich (1) der quantenmechanische Dichtematrix-Formalismus<sup>56</sup>, (2) die Beschreibung der Materialanregung über Ratengleichungen<sup>57</sup> und (3) das Konzept einer nichtlinearen dielektrischen Polarisation  $P_{NL}$  im Medium auf der Basis der Maxwell'schen Gleichungen<sup>58</sup>. Das Konzept (3) verwendet man üblicherweise für Diskussionen im Frequenzbild, unter der impliziten Annahme, dass alle Felder, die für die nichtlineare Polarisation verantwortlich sind, gleichzeitig mit dem Medium wechselwirken. Insoweit ist dieser Ansatz zur Analyse der Moleküldynamik eher ungeeignet, kann aber, wie in Kap. 3.1 gezeigt wird, einen guten Überblick über die Signalbeiträge zu IR-Pump-Probe Experimenten liefern.

Für die Beschreibung von Moleküldynamik sind die oben erwähnten Ansätze (1) und (2) vorzuziehen, die von der dipolaren Wechselwirkung zwischen Licht und Molekül ausgehen. Diese beiden in der Literatur seit vielen Jahren etablierten Formulierungen sind auch leicht ineinander überführbar<sup>59</sup>, insbesondere wenn wie im vorliegenden Fall kohärente Beiträge im Zeitbild vernachlässigt werden können. Letzteres ist gleichbedeu-

tend mit der Aussage, dass die Phasenrelaxationzeit  $T_2$  unterhalb der Zeitauflösung der Experimente liegt und daher nur im Frequenzbild (als wesentlicher Beitrag zur Linienbreite molekularer Übergänge) beobachtet wird.

Für die vorliegenden Experimente ist es in allen Fällen ausreichend, die Besetzungsdynamik der untersuchten Moleküle über ein auf den jeweiligen Fall abgestimmtes Ratengleichungssystem zu beschreiben. Auf die schon vielfach dokumentierte Herleitung des Gleichungssystems<sup>59,60</sup> kann hier verzichtet werden; da aber die meisten im Kap. 5 zur Ergebnisanalyse verwendeten Modellrechnungen darauf beruhen, werden die Raten- und Propagationsgleichungen in aller Kürze reproduziert, sowie deren Voraussetzungen und die Vorschrift zur Simulation der IR-Pump-Probe-Messergebnisse angegeben. Mit Ausnahme des letzten Schrittes, nämlich der Umrechnung von transienter Besetzung auf Absorptionsänderungen, kann der gleiche Formalismus auch zur Beschreibung der IR/Raman-Experimente herangezogen werden.



**Abbildung 2:** Drei-Niveau-Schema zur Schwingungsanregung und -relaxation; die  $k_{ij}$  bezeichnen die prinzipiell zu berücksichtigenden Relaxationsraten.

Für die einfachste, problemlos auf jeden beliebigen Fall erweiterbare Formulierung, soll ein Drei-Niveau-System betrachtet werden (siehe Abbildung 2), realisiert durch eine Probe der Länge  $L$  aus gleichen Molekülen mit nur 2 verschiedenen Schwingungsmoden („1“, „2“) und natürlich dem Schwingungsgrundzustand („0“). Die Moleküle haben, wie in einer normalen Flüssigkeit zu erwarten, eine statistische (d.h. im ungestörten Fall isotrope) Verteilung ihre Orientierungen; damit kann jedem der drei Schwingungsniveaus (Ordnungszahl  $i$ ) eine zeit-, orts- und richtungsabhängige Besetzungsdichte  $n_i(\mathbf{q}, \mathbf{j}, z, t)$  zugeordnet werden; dabei geben  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{j}$  (Kugelkoordinaten) die Orientierung des induzierten molekularen Dipolmomentes relativ zur Polarisationsrichtung der Anregung an;  $z$  ist die Koordinate in Ausbreitungsrichtung des Laserimpulses. Übergänge zwischen den Niveaus sollen homogen verbreitert, d.h. im Frequenzbild näherungsweise Lorentzförmig sein mit einer durch die Phasenrelaxation dominierten Breite von der Größenordnung  $10 \text{ cm}^{-1}$ . In dieser für nicht oder nur schwach polare Flüssigkeiten typischen Situation kann ein angepasst schmalbandiger Anregungsimpuls der zeitabhängigen Intensität  $I_{pu}(t)$ , dessen Frequenz  $\omega_0$  resonant auf die eines Überganges zwischen zwei Schwingungsniveaus abgestimmt wird, das entsprechende obere Niveau selektiv besetzen („pumpen“). Mehrfachanregungen brauchen unter diesen Voraussetzungen nicht diskutiert zu werden, da die anharmonische Verschiebung von Ober- und Kombinationstönen im allgemeinen

größer als die Breiten der verwendeten Impulse ist. Nimmt man weiterhin an, dass die Orientierungsbewegung der Moleküle durch isotrope Rotationsdiffusion beschrieben werden kann, so ist die Besetzungsdynamik in allgemeiner Form durch das folgende System gekoppelter Differenzialgleichungen gegeben:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = -\frac{I_{pu}(t) \cdot \mathbf{s}_{01}}{h \mathbf{n}_{01}} \cos^2 \mathbf{q} [n_0 - n_1] + k_{20} n_2 - k_{02} n_0 - D \hat{L}^2 n_0 \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{I_{pu}(t) \cdot \mathbf{s}_{10}}{h \mathbf{n}_{01}} \cos^2 \mathbf{q} [n_0 - n_1] - k_{12} n_2 + k_{21} n_1 - D \hat{L}^2 n_1 \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = k_{12} n_1 - k_{21} n_2 - k_{20} n_2 + k_{02} n_0 - D \hat{L}^2 n_2 \quad (2.7)$$

Dabei sind meistens die Wirkungsquerschnitte für Absorption ( $\mathbf{s}_{01}$ ) und stimulierte Emission ( $\mathbf{s}_{10}$ ) einander gleich. Die  $k_{ij}$  bezeichnen die Ratenkonstanten für die Relaxation zwischen den Niveaus  $i$  und  $j$ , wobei energetisch aufwärts gerichtete Schritte wie z.B. der  $k_{02}$  enthaltende Term in (2.5) häufig aufgrund des Boltzmann-Faktors zwischen Hin- und Rückrate vernachlässigbar sind. Aus diesem Grund wurde die Rate  $k_{01}$  gleich weggelassen, da bei den hier ausschließlich diskutierten hochfrequenten Schwingungsmoden von typisch  $3000 \text{ cm}^{-1}$  eine thermisch aktivierte Besetzung bei Normaltemperaturen in jedem Fall vernachlässigt werden kann (die thermische Energie bei Raumtemperatur entspricht etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$ ); die umgekehrte Rate ( $k_{10}$ ) ist ebenfalls im Normalfall gegenüber den anderen vernachlässigbar klein, da die Abgabe der gesamte Schwingungsenergie in einem einzigen Relaxationsschritt sehr unwahrscheinlich ist. Der jeweils letzte Term in den Gleichungen (2.5) bis (2.7) beschreibt in allgemeiner Schreibweise mit dem quantenmechanischen Drehimpulsoperator  $\hat{L}$  die zeitliche Änderung der Orientierungsverteilung angeregter Moleküle durch deren Rotationsbewegung. Für den hier betrachteten Fall der Dipolwechselwirkung erhält man die Orientierungskorrelation 2. Ordnung (Korrelationszeit  $\mathbf{t}_{or}^{(2)}$ ), und der Vorfaktor  $D$  ist im Falle isotroper Rotationsdiffusion die zugehörige Diffusionskonstante, gegeben durch  $\mathbf{t}_{or}^{(2)} = (6D)^{-1}$ . Aber auch bei anisotroper Rotationsdiffusion kann eine analoge Formulierung auf der Basis eines diagonalisierten Diffusionstensors gefunden werden, die dann allerdings im allgemeinen keine einfach exponentiell abklingende Orientierungs-Korrelationsfunktion mehr liefert, sondern aus einer Summe von 3 Exponentialtermen mit verschiedenen Zeitkonstanten besteht<sup>60</sup>.

Wie in [37] ausführlich beschrieben, kann man auf die experimentelle Information zugeschnittene Projektionen der transienten Besetzungsdichten definieren gemäß

$$N_i^{\parallel}(z, t) = \int_{4p} n_i(\mathbf{q}, \mathbf{j}, z, t) \cos^2 \mathbf{q} d\mathbf{q} d\mathbf{j} \quad (2.8)$$

$$N_i^{\perp}(t) = \int_{4p} n_i(\mathbf{q}, \mathbf{j}, z, t) \sin^2 \mathbf{q} \sin^2 \mathbf{j} d\mathbf{q} d\mathbf{j} , \quad (2.9)$$

und unter Verwendung dieser Definition und einer Entwicklung der Winkelverteilung in Legendre-Polynome die explizite Winkelabhängigkeit aus den Ratengleichungen entfernen.<sup>60,37</sup> In dieser Form lässt sich das Ratengleichungs-System leicht numerisch lösen und damit zur Simulation von experimentellen Ergebnissen heranziehen. Dazu müssen noch die ermittelten Besetzungsverläufe auf die experimentell zu beobachtende

Veränderung der Intensität  $I(t)$  der Abfrageimpulse umgerechnet werden. Dies geschieht für parallel oder senkrecht zur Anregung linear polarisierte Impulse mit Hilfe der Propagationsgleichung:

$$\left( \frac{\partial}{\partial z} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) I^{\parallel,\perp}(t) = -I^{\parallel,\perp}(t) \sum_{i < j} \mathbf{s}_{ij} \Lambda(\Delta \tilde{\mathbf{n}}_{ij} / \Gamma_{ij}) (N_i^{\parallel,\perp} - N_j^{\parallel,\perp}). \quad (2.10)$$

Dabei enthält die Summe auf der rechten Seite all diejenigen Schwingungsübergänge mit den Wirkungsquerschnitten  $\mathbf{s}_{ij}$ , die aufgrund ihrer Linienformfunktion  $\Lambda$  (Halbwertsbreite  $\Gamma_{ij}$ ) bei einem Frequenzabstand  $\mathbf{Dn}_{ij}$  zwischen Abfrage- und Übergangsfrequenz noch zur beobachteten Intensitätsänderung beitragen. Eine völlig analoge Gleichung beschreibt natürlich auch die Ausbreitung des Anregungsimpulses, der allerdings selbst die Besetzungszahlen ändert, während diese für die Propagation des Probeimpulses als fest angenommen werden können.

Aus den so bestimmten Intensitäten der Abfrageimpulse kann deren Transmission  $T$  (mit Anregung) und  $T_0$  (ohne Anregung) ermittelt werden; wie leicht gezeigt werden kann, ist der Logarithmus der relativen Transmission,  $\ln(T/T_0)$  direkt proportional zur transienten Besetzungsdifferenz zwischen oberem und unterem Niveau des gerade abgefragten Schwingungsüberganges. Dementsprechend sind auch die gemessenen Signale definiert (s. Kap. 4). Damit kann immer eine numerische Simulation auf Basis der obigen Gleichungen direkt an die Messergebnisse angepasst, und damit zur Auswertung der involvierten Relaxationsraten bzw. -zeiten herangezogen werden.

Bei der Analyse von IR/Raman-Experimenten ist der Vergleich von Messergebnis und numerischer Simulation noch einfacher, da insbesondere im Fall der Anti-Stokes-Streuung die Zahl der gestreuten Photonen direkt proportional zur Besetzungsdichte der angeregten Schwingungsniveaus ist.

Die Beschreibung der Besetzungsdynamik über Rategleichungen ermöglicht eine äußerst flexible Anpassung der modellhaften Beschreibung an das untersuchte System bzw. die auszuwertenden Messergebnisse: sie eignet sich für einfache Fälle, in denen eine analytische Lösung möglich ist (monoexponentieller Zerfall bei nur einem beobachteten Niveau), ebenso wie für numerische Simulationen von Systemen mit vielen beteiligten Niveaus und sowohl intra- als auch intermolekularen Energie-Transferprozessen. Allerdings steigt mit der Zahl der in einem solchen Modell erfassten Relaxationskanäle auch die Zahl der variablen Parameter, d.h. es bedarf unter Umständen einiger zusätzlicher experimenteller Informationen, um eindeutig interpretierbare Erkenntnisse zu erzielen. Wie in Kap. 5 zeigen wird, ist dies insbesondere zur Unterscheidung von intra- und intermolekularem Energietransfer sinnvoll.

### 3 Methodische Grundlagen von Pump-Probe-Experimenten

Zur Untersuchung ultraschneller Vorgänge hat sich der Typus der sogenannten Pump-Probe-Experimente mit ultrakurzen Laserimpulsen mittlerweile zu einem experimentellen Standardverfahren entwickelt. Grundidee aller unter diesem Begriff zusammengefassten Experimente ist es, mit Hilfe wohl definierter, ultrakurzer Laserimpulse einen Nichtgleichgewichtszustand in einer Probe zu präparieren, um dann die Wiedereinstellung des Gleichgewichtes mit weiteren, zeitlich verzögerten Laserimpulsen zu beobachten. Liegen dabei die Impulsdauern von Anregungs-(Pump) und Abfrage-(Probe)-Impulsen unterhalb der typischen Zeitskala der untersuchten Prozesse, so können Relaxations- oder Korrelationszeiten molekularer Vorgänge direkt als Funktion der Zeit gemessen werden. Auf diese Weise konnten in den letzten Jahren z.B. durch Einsatz von fs-Impulsen im sichtbaren Spektralbereich Elementarprozesse der Photosynthese<sup>12-14</sup>, Elektron- und Protontransfer-Reaktionen<sup>15,16</sup> sowie Solvatationsphänomene<sup>17,18</sup> aufgeklärt werden; durch Präparation von „Wellenpaketen“ konnten Dissoziations-Reaktionen beeinflusst werden<sup>19-21</sup>, und seit kurzem werden auch Experimente zur durch Laser ausgelösten Proteinfaltung<sup>22,23</sup> durchgeführt; die Anwendung von kurzen Infrarotimpulsen lieferte neuartige Informationen über z.B. Ladungsträgerdynamik in Halbleitern<sup>61-65</sup> oder die Vibrations- und Rotationsrelaxation und die damit verbundenen Energietransferprozesse in Gasen und Flüssigkeiten<sup>66-71</sup>. Letzteres ist auch der Inhalt der hier beschriebenen Untersuchungen.

Im Folgenden werden zunächst die für Beschreibung und Auswertung insbesondere der Infrarot-Doppelresonanz-Spektroskopie (IRDERS) wichtigen Signalbeiträge identifiziert (Abschnitt 3.1). Anschließend werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Abfrage transienter Schwingungsbesetzung mit Hilfe von IR-Transmissionsänderungen oder spontaner Ramanstreuung diskutiert (3.2). Schließlich wird die Möglichkeit aufgezeigt, mit der IRDRS über stimulierte Ramanstreuung niederfrequente Prozesse in Flüssigkeiten zu studieren (3.3).

#### 3.1 c<sup>(3)</sup>-Beiträge in Pump-Probe-Experimenten

Bei den hohen Intensitäten ultrakurzer Laserimpulse ist die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie im allgemeinen nichtlinear, d.h. die im Medium erzeugten Veränderungen sind nicht proportional zum elektrischen Feld  $E$  des eingestrahlten Lichtes. Im Gegensatz zu den in Kap. 2 verwendeten Ansätzen wird im folgenden Abschnitt das Konzept einer nichtlinearen dielektrischen Polarisation  $P_{NL}$  im Medium auf der Basis der Maxwell'schen Gleichungen<sup>58</sup> verwendet. Obwohl dieses Konzept häufig vor allem für die Beschreibung nicht resonanter Wechselwirkungen (vom Typ Brechungsindex) verwendet wird, kann es wie nachfolgend demonstriert einen guten Überblick über die zu erwartenden Signalbeiträge in den hier beschriebenen IR-Pump-Probe-Experimenten liefern [VI].

Die übliche Vorgehensweise bei dieser Beschreibung ist es, die mittels elektrischer Dipolwechselwirkung erzeugte Polarisation  $P$  im Medium bei hohen Intensitäten nach Potenzen von  $E$  zu entwickeln:

$$P_i = \sum_j \mathbf{c}_{ij} E_j + \sum_{j,k} \mathbf{c}_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \mathbf{c}_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (3.1)$$

und die auftretenden nichtlinearen optischen Phänomene nach der Anzahl der wechselwirkenden Felder bzw. der Ordnung (i) des jeweiligen dielektrischen Suszeptibilitätstensors  $\mathbf{c}^{(i)}$  zu klassifizieren. Die Indizes stehen hierbei für die kartesischen Koordinaten der beteiligten Feld- oder Polarisations-Komponenten; alle Summanden ab dem zweiten Term in Gl. (3.1) bilden die nichtlineare Polarisation  $P_{NL}$ . Wie im linearen Fall auch, sind alle  $\mathbf{c}^{(i)}$  komplexe Größen, bei denen der Realteil Phaseneffekte, der Imaginärteil dagegen Amplitudeneffekte beschreibt. In Materialien mit Inversionssymmetrie, z.B. kubischen Kristallen oder – insbesondere – isotropen Flüssigkeiten, verschwinden alle Suszeptibilitäten gerader Ordnung. Damit ist die niedrigste in einfachen Flüssigkeiten beobachtbare nichtlineare Polarisation von dritter Ordnung:

$$P_i^{(3)}(\mathbf{w}') = \mathbf{c}_{ijkl}^{(3)}(-\mathbf{w}'; \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \mathbf{w}_3) E_j(\mathbf{w}_1) E_k(\mathbf{w}_2) E_l(\mathbf{w}_3). \quad (3.2)$$

In der allgemeinen Schreibweise von Gl. (3.2) sieht man, dass die nichtlineare Polarisation bei der Frequenz  $\mathbf{w}'$  durch drei Felder mit im Prinzip beliebigen Frequenzen erzeugt werden kann; die gewählte Schreibweise für die Frequenzargumente von  $\mathbf{c}^{(3)}$  drückt aus, dass die Summe aller beteiligten Frequenzen Null ergeben muss:  $\mathbf{w}\mathbf{c} = (\mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3)$ .  $\mathbf{c}^{(3)}$  ist ein Tensor vierter Stufe mit 81 Elementen, die sich jedoch in isotropen Medien wie den in dieser Arbeit untersuchten Flüssigkeiten auf nur 4 von Null verschiedene Elemente reduzieren, für die darüber hinaus noch die Beziehung gelten muss<sup>58</sup>:

$$\mathbf{c}_{1111}^{(3)} = \mathbf{c}_{1122}^{(3)} + \mathbf{c}_{1212}^{(3)} + \mathbf{c}_{1221}^{(3)}. \quad (3.3)$$

Ein Zwei-Farben Pump-Probe-Experiment wie die hier beschriebene IR-Doppelresonanz, bei dem die Materialanregung durch die Intensität, also das Quadrat des Feldes eines Anregungsimpulses der Frequenz  $\mathbf{w}_{Pu}$  bewirkt wird, lässt sich nun, zunächst rein formal, als  $\mathbf{c}^{(3)}$ -Wechselwirkung auffassen mit  $\mathbf{c}^{(3)}(-\mathbf{w}, \mathbf{w}, -\mathbf{w}_{Pu}, \mathbf{w}_{Pu})$ , wobei  $\mathbf{w}$  die Abfragefrequenz bezeichnet. Damit ist aber sofort klar, dass, wenigstens unter der Bedingung guten zeitlichen Überlapps der beiden Impulse auch alle anderen mit den gegebenen Frequenzen realisierbaren  $\mathbf{c}^{(3)}$ -Prozesse im Mess-Signal zu berücksichtigen sind.

**Tabelle 1:** Für die IR-Doppelresonanz relevante  $\mathbf{c}^{(3)}$ -Beiträge, mit den Bezeichnungen  $\mathbf{w}_{Pu}$ : Anregungsfrequenz,  $\mathbf{w}$ : Abfragefrequenz;  $\mathbf{w}_{01}$  und  $\mathbf{w}_{12}$ : Frequenzen molekularer Übergänge (Fundamentalfrequenz bzw. Ober- oder Kombinationston).

(a)	Ausbleichen ( $T_1$ ); freier Induktionszerfall ( $T_2$ )	$\mathbf{c}^{(3)}(-\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}_{Pu}, \mathbf{w}_{Pu})$	$\mathbf{c}_r^{(3)} + i\mathbf{c}_i^{(3)}$	$\mathbf{w} = \mathbf{w}_{Pu} = \mathbf{w}_{01}$
(b)	Induzierte Absorption	$\mathbf{c}^{(3)}(-\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}_{Pu}, \mathbf{w}_{Pu})$	$\mathbf{c}_r^{(3)} + i\mathbf{c}_i^{(3)}$	$\mathbf{w} = \mathbf{w}_{12}; \mathbf{w}_{Pu} = \mathbf{w}_{01}$
(c)	Raman-Verstärkung (bzw. -Verlust), inverser Ramaneffekt	$\mathbf{c}^{(3)}(\mathbf{w}; -\mathbf{w}_{Pu}, \mathbf{w}_{Pu}, -\mathbf{w})$	$\mathbf{c}_r^{(3)} + i\mathbf{c}_i^{(3)}$	$ \mathbf{w}_{Pu} - \mathbf{w}  = \mathbf{w}_{01}$
(d)	Optischer Kerreffekt (OKE)	$\mathbf{c}^{(3)}(-\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}_{Pu}, \mathbf{w}_{Pu})$	$\mathbf{c}_r^{(3)}$	$\mathbf{w}_{Pu} \neq \mathbf{w}_{01}, \mathbf{w}_{12}$

In Tabelle 1 sind die Wichtigsten der für diese Arbeit relevanten Beiträge zusammengefasst, beginnend mit (a) dem Ausbleichen einer molekularen Absorptionsbande bei der Anregungsfrequenz durch (transiente) Besetzung des oberen Zustandes des zugehörigen

Schwingungsüberganges. Absorption aus diesem angeregten Zustand heraus bewirkt bei einer – infolge der Anharmonizität molekularer Bindungspotentiale – im allgemeinen davon verschiedenen Frequenz eine induzierte Absorption (b). Die Effekte (a) und (b) sind Folge der erzeugten Überschuss-Besetzung eines Schwingungszustandes, die wiederum durch die Intensität des Pumpimpulses verursacht wird und damit einen inkohärenten Effekt darstellt. Im Fall (a) kann zusätzlich die kohärente Wechselwirkung der Felder von Pump und Probe-Impuls zu einer Änderung der gemessenen Amplitude führen (ohne Besetzung zu erzeugen). Dieser häufig als kohärenter Artefakt bezeichnete Effekt tritt jedoch nur bei frequenzmäßigem und zeitlichem Überlapp der beiden Impulse auf, und verschwindet mit der Phasenrelaxationszeit  $T_2$  durch den sogenannten freien Induktionszerfall<sup>72</sup>. Der Fall (c) – stimulierte Ramanverstärkung – kann für positive oder negative Signalbeiträge sorgen, wenn die Differenz der Pump- und Probefrequenz einer (tief liegenden) Schwingungsmode eines Probenmoleküls entspricht. Der letzte Term (d) ist der optische Kerreffekt (OKE), der durch „weit entfernte“, z.B. elektronische Resonanzen außerhalb des interessierenden Frequenzbereiches verursacht wird und sich deshalb bei IR-Experimenten nur durch seinen Realteil, also Phaseneffekte bemerkbar macht. Man spricht daher in diesem Fall auch oft vom nichtlinearen Brechungsindex  $n_2$ .

Alle genannten Beiträge können bei zeitlichem Überlapp von Anregungs- und Abfrageimpulsen gleichzeitig auftreten und so die Interpretation von IR-Pump-Probe Experimenten erschweren; durch gezielte Wahl der Messbedingungen ist es jedoch meist möglich die einzelnen Signalbeiträge zu separieren bzw. eindeutig zuzuordnen. Hierbei ist die mit den in dieser Arbeit eingesetzten Experimenten nutzbare doppelte Frequenzauflösung und die vollständige Polarisationsanalyse der Abfrageimpulse eine unverzichtbare Hilfe. Die nachfolgenden Abschnitte (3.1.1 bis 3.1.4) gehen etwas detaillierter auf die verschiedenen in Tabelle 1 genannten Beiträge ein, um aufzuzeigen, wie diese jeweils voneinander unterschieden werden können und welche Informationen über die untersuchten Moleküle daraus jeweils gewonnen werden.

Es sei der Vollständigkeit halber erwähnt, dass die Experimente, bei denen der Abfrageprozess per spontaner Ramanstreuung erfolgt (Kap. 3.2), formal einen  $c^{(5)}$ -Prozess darstellen, da die Ramanstreuung selbst schon  $c^{(3)}$ -Charakter hat<sup>73</sup>. Dementsprechend sind in diesem Experiment auch höhere nichtlineare Terme zu berücksichtigen. In der Tat wurden z.B. höhere ungerade (3., 5. und 7.) Harmonische der eingestrahlten IR-Impulse beobachtet<sup>74</sup>; diese sind jedoch aufgrund ihres Zeitverhaltens und ihrer Richtungscharakteristik eindeutig von den interessierenden Besetzungsbeiträgen zu unterscheiden. Da nur Letztere in dieser Arbeit als Informationsquelle genutzt werden, kann auf eine detaillierte Darstellung der anderen Signalbeiträge in diesen (IR-Raman-) Experimenten hier verzichtet werden.

### 3.1.1 Effekte infolge transienter Schwingungsbesetzung

Die in Tabelle 1 genannten Effekte „Ausbleichen“ und „induzierte Absorption“ passen zwar formal in die  $c^{(3)}$ -Formulierung, sind aber anschaulich leichter zu verstehen als Abfolge von linearen Prozessen: der resonant auf einen Schwingungsübergang abgestimmte Pumpimpuls bringt einen nicht vernachlässigbaren Anteil der Probenmoleküle in den angeregten Zustand, und der (zeitlich verzögerte) Abfrageimpuls wechselwirkt mit dem aus dem Gleichgewicht gebrachten Molekülsystem. Schreibt man die Absorption  $A$  einer Probe der Länge  $L$  als Funktion von Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{01}$  sowie der transienten Besetzungszahlen  $n_0$  und  $n_1$  von unterem und oberem Niveau des abgefragten Überganges,

d.h.  $A = \mathbf{s}_{01} \cdot (n_0 - n_1) \cdot L$ , so sieht man sofort, dass eine transiente Veränderung der Besetzung auf einem oder auch beiden Niveaus eine Änderung der Absorption bewirkt. Fasst man noch wie üblich das Produkt aus Wirkungsquerschnitt und Besetzung als Absorptionskonstante  $\mathbf{a}$  auf, und bezieht sich auf die direkt messbare Größe der Transmission  $T = \exp(-\mathbf{a}L)$ , so wird klar, dass der natürliche Logarithmus der relativen Transmissionsänderung,  $\ln(T/T_0)$ , die Änderung der Probenabsorption ( $-\mathbf{Da}L$ ) beschreibt und somit direkt proportional zu den transienten Besetzungsveränderungen ist. Im Formalismus der nichtlinearen Polarisation korrespondiert  $\mathbf{Da}$  zum Imaginärteil  $\mathbf{c}_i^{(3)}$ ; der Zusammenhang mit den Messgrößen ergibt sich durch die Definitionen des komplexen Brechungsindex und des Zusammenhangs zwischen  $\mathbf{a}$  und dem Absorptionsindex  $k$ :  $\mathbf{a} = 4\mathbf{p} \tilde{n} k$ . Im Bereich der linearen Optik hängt der komplexe Brechungsindex  $\hat{n} = n + ik$  folgendermaßen mit der Suszeptibilität zusammen:  $1 + \hat{\mathbf{c}}^{(1)} = \hat{n}^2$ . In völliger Analogie dazu gehören auch zu den durch  $\mathbf{c}_i^{(3)}$  beschriebenen transienten Absorptionsänderungen entsprechende, durch den Realteil  $\mathbf{c}_r^{(3)}$  beschriebene Brechungsindex- bzw. Phaseneffekte; Real- und Imaginärteil sind wie in der linearen Optik durch Kramers-Kronig-Beziehungen eindeutig miteinander verknüpft. Wie in [I] gezeigt wurde, kann man diese Kramers-Kronig-Relationen für den Fall einer schmalbandigen, schwachen Absorption auf die folgende einfache Form bringen:

$$\Delta n_r(\mathbf{n}) = \frac{2}{\mathbf{p}} \int d\mathbf{n}' \frac{\mathbf{n}'}{\mathbf{n}'^2 - \mathbf{n}^2} \Delta k_r(\mathbf{n}') \quad (3.4)$$

$$\Delta k_r(\mathbf{n}) = -\frac{2}{\mathbf{p}} \int d\mathbf{n}' \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{n}'^2 - \mathbf{n}^2} \Delta n_r(\mathbf{n}') \quad (3.5)$$

Hierbei bezeichnen  $\mathbf{D}n_r$  und  $\mathbf{D}k_r$  die durch die Besetzungsänderung der betrachteten Resonanz verursachten transienten Änderungen von Brechungs- und Absorptionsindex. Da die in [I] und [VI] (s. auch Kap. 4) vorgestellte vollständige Polarisationsanalyse der Abfrageimpulse die simultane Messung beider Größen ermöglicht, konnten diese Beziehungen auch experimentell verifiziert werden. Die Gültigkeit dieser vereinfachten Kramers-Kronig-Relationen kann beispielsweise dazu genutzt werden, den optischen Kerr-Effekt von besetzungsbedingten Brechungsindex-Änderungen zu separieren.

### 3.1.2 Optischer Kerreffekt

Der optische Kerreffekt oder nichtlineare Brechungsindex führt bei, in dieser Arbeit ausschließlich verwendeter, linearer Polarisation des Anregungsimpulses zu einer induzierten, transienten Doppelbrechung der Probe, d.h. zu unterschiedlichen Brechungsindex-Veränderungen  $\Delta n_{\parallel}$  und  $\Delta n_{\perp}$ . Für einen rein elektronischen OKE, der Folge einer quasi instantanen (Zeitskala der „Reaktion“: wenige fs) Verzerrung der Elektronendichteverteilung infolge des starken Laserfeldes ist, gilt der Zusammenhang  $\Delta n_{\parallel} = 3\Delta n_{\perp}$ . In dieser Form tritt der Effekt bei Molekülen mit isotroper Polarisierbarkeit auf, deren statistische Orientierungen durch den Pumpimpuls nicht gestört werden. Der Faktor 3 im oben gegebenen Zusammenhang rührt dabei ausschließlich von der Orientierungsmittelung her. Bei Molekülen mit anisotroper Polarisierbarkeit dominiert dagegen oft der sogenannte Orientierungs-Kerreffekt: infolge der Wechselwirkung zwischen dem im Molekül induzierten (schwingenden) Dipol und dem Laserfeld selbst erhalten die Moleküle eine Vorzugsorientierung (die Molekülachse mit der größeren Polarisierbarkeit wird zur Polarisationsrichtung des Laserfeldes hin ausgerichtet). Bleibt diese Ausrichtung klein, so

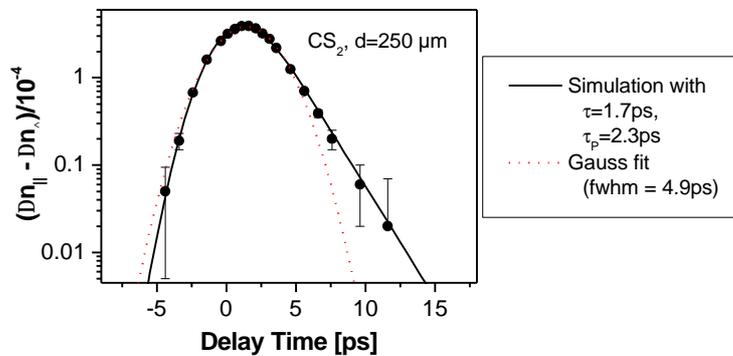
gilt für die erzeugte Doppelbrechung  $\Delta n_{\parallel} = -2\Delta n_{\perp}$ , d.h. entlang der Polarisationsrichtung des anregenden Impulses nimmt der Brechungsindex zu, senkrecht dazu nimmt er ab.

Für die Messung dieses Effektes nützt man die schon oben angesprochene vollständige Polarisationsanalyse der Abfrageimpulse aus. Die erhaltene Messgrösse ist die Differenz  $(\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp})$ , im Folgenden durch  $\Delta n$  abgekürzt. Dominiert also bei einem System der Orientierungs-Kerreffekt, so erhält man aus einer zeitabhängigen Messung des Abklingens des OKE die Orientierungs-Korrelationszeit der Moleküle. Diese wird sich im allgemeinen infolge der unterschiedlichen Arten der Wechselwirkung auf eine andere „Rotationsachse“ beziehen als die Anisotropie der Absorptionsänderungen [I], so dass die beiden Signale zusammen ein vollständiges Bild der Molekülrotation ergeben können.

Wählt man die Frequenzen von Anregungs- und Abfrageimpuls so, dass keine Schwingungsresonanzen Signalbeiträge liefern, so stellt der OKE für die IR-Doppelresonanz ein sehr flexibles Werkzeug zur Bestimmung der Apparatefunktion, also der Messung einer zeitlichen Kreuzkorrelation zwischen den Impulsen dar. Die von einem Anregungsimpuls der Intensität  $I_{pu}(t)$  verursachte Brechungsindex-Änderung ist gegeben durch<sup>75,76</sup>:

$$\Delta n(t) \propto (1/t) \int_{-\infty}^t I_{pu}(t') \exp[-(t-t')/t] dt' \quad (3.6)$$

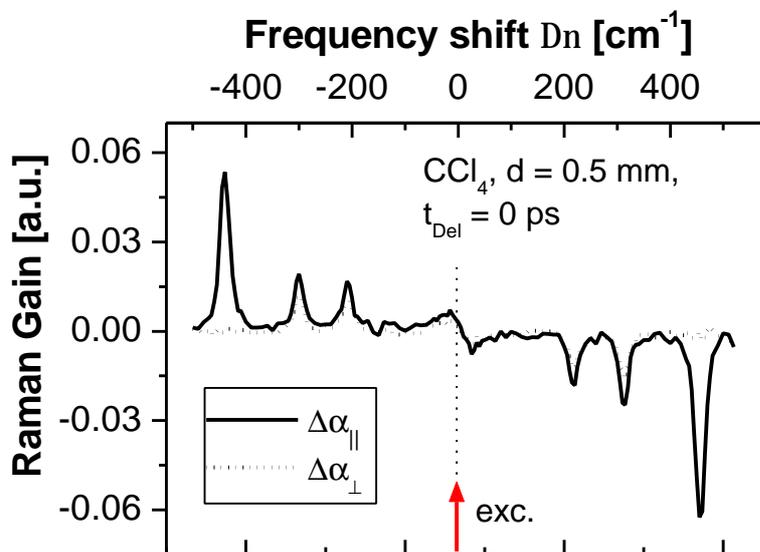
Die im Experiment gemessene Korrelation entspricht einer Faltung von  $\Delta n(t)$  mit der zeitlichen Form  $I(t)$  des Probeimpulses; aufgrund der geringen Energiedichte der Abfrageimpulse sind deren Eigenbeiträge zu  $\Delta n$  vernachlässigbar. Im Idealfall, d.h. wenn  $t$  sehr viel kleiner als die verwendeten Impulsdauern ist (in der Praxis also bei Verwendung einer Flüssigkeit mit rein elektronischem OKE), misst man daher direkt die Kreuzkorrelation von Anregungs- und Abfrageimpulsen. Aber auch wenn der Orientierungskerreffekt dominiert, d.h. eine Reorientierung der Moleküle mit einer charakteristischen Zeitkonstanten  $t$  erfolgt, können die beteiligten Impulsdauern leicht eruiert werden. In diesem Fall führt die Ansprechzeit  $t$  zu einem charakteristischen „Verschleifen“ der Korrelation, d.h. flacherer Anstieg, verspätetes Maximum und verzögerter Auslauf; in letzterem kann zu entsprechend späten Zeiten noch ein exponentieller Abfall mit  $t$  beobachtet werden wie bei den sogenannten Kerr-Gate Experimenten<sup>77</sup>. In jedem Fall lässt sich aber bei bekanntem  $t$  (im Falle von  $\text{CS}_2$  z.B. 1.7 ps)<sup>78,79</sup> jede gemessene Korrelation leicht rechnerisch simulieren und so auch bei Impulsdauern, die nur wenig länger sind als  $t$ , noch eine eindeutige Auswertung der gemessenen Impulse vornehmen. Als Beispiel zeigt hierfür Abbildung 3 eine mit dem OKE in  $\text{CS}_2$  gemessene Kreuzkorrelation der IR-Impulse.



**Abbildung 3:** Mit OKE gemessene Korrelation von Pump- und Probeimpuls.

### 3.1.3 Raman-Beiträge

Die in Tabelle 1 unter (c) genannten Prozesse stimulierte Ramanverstärkung bzw. –verlust können im Messsignal der IR-DRS auftreten, wenn die Frequenzdifferenz von Anregungs- und Abfrageimpuls einer molekularen Resonanz der Probe entspricht. Dabei wird anschaulich unter Beteiligung der Resonanz jeweils Intensität vom einen zum anderen Impuls übertragen, und simultan der entsprechende molekulare Zustand be- oder entvölkert. Dies führt dazu, dass auch bei im untersuchten Frequenzbereich transparenten Substanzen oder stark verdünnten Systemen Linien von scheinbarem Ausbleichen oder induzierter Absorption auftreten können. Da aber der Raman-Effekt ein „echter“  $c^{(3)}$ -Prozess ist, sind diese Effekte auf den Bereich des zeitlichen Überlapps von Pump- und Probeimpuls limitiert.



**Abbildung 4:** Spektrum der in CCl<sub>4</sub> gemessenen stimulierten Ramanverstärkung bei maximalem zeitlichen Pump-Probe-Überlapp.

Die beobachtete relative Veränderung der Abfrageintensität  $I$  hängt wie folgt vom Raman-Verstärkungsfaktor  $g(\mathbf{n})$ , der Anregungsintensität  $I_{Pu}$  und der Probenlänge  $\ell$  ab:

$$I(\mathbf{n}, \ell)/I(\mathbf{n}, 0) = \exp[g(\mathbf{n})I_{Pu}\ell]. \quad (3.7)$$

Im IR-DRS-Experiment wird im Normalfall der  $\ln(I/I_0)$  gemessen wird, sodass die beobachteten Signale direkt proportional zu dem „Gain“-Faktor  $g(\mathbf{n})$  der jeweiligen Ramanbanden sind. Wie in [VI] im Detail gezeigt wird, reproduzieren die beiden mit senkrecht aufeinander stehender Polarisation gemessenen  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  das aus der konventionellen Raman-Spektroskopie bekannte Depolarisationsverhältnis der jeweiligen Bande. Somit entsprechen also die durch stimulierte Ramanstreuung verursachten spektralen Änderungen grundsätzlich dem „normalen“ Ramanspektrum, und bei Erweiterung des

Experimentes auf einen dritten separat einstellbaren (Anregungs-)Impuls könnte auf diesem Weg die transiente Besetzung niederfrequenter Schwingungsmoden im Zuge der Relaxation höherenergetischer Zustände beobachtet werden. Dies ist zwar für die Fundamentalmoden der Moleküle meist mit höherer Genauigkeit im IR-Raman-Experiment möglich, jedoch mit der wichtigen Ausnahme nicht-oszillatorischer Molekülbewegung wie Rotation und Translation. Die davon stammende Ramanstreuung (bei typisch  $\Delta\nu < 200\text{cm}^{-1}$ ) ist im konventionellen Fall von der sehr viel stärkeren Rayleighstreuung nur schwer zu trennen, während diese bei der stimulierten Ramanverstärkung zwangsunterdrückt wird<sup>80</sup>. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten werden wegen ihrer großen Bedeutung für Untersuchungen zur Moleküldynamik separat in Kap. 3.3 diskutiert.

Im Zusammenhang mit der Analyse von IR-DRS-Experimenten ist es aber in jedem Fall von grundlegender Bedeutung, die niederfrequenten Ramanbanden mit in Betracht zu ziehen, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Als Kriterien zur Unterscheidung von Effekten infolge transientscher Schwingungsbesetzung stehen die Frequenzlage, das unterschiedliche Zeitverhalten und ggf. das Depolarisationsverhältnis zur Verfügung. Als Beispiel zeigt Abbildung 4 die mit parallel und senkrecht zur Anregung ausgerichteter Polarisation gemessenen Spektren der stimulierten Ramanverstärkung in einer  $500\ \mu\text{m}$  dicken Probe von reinem  $\text{CCl}_4$ . Man erkennt sehr schön die symmetrisch zur Anregung liegenden Banden (Verstärkung bei negativen, Abschwächung bei positiven  $D_n$ ), die zum einen durch die drei tiefsten Schwingungsmoden von  $\text{CCl}_4$  bei ca.  $210$ ,  $310$  und  $460\ \text{cm}^{-1}$ , zum anderen (bei  $D_n < 100\ \text{cm}^{-1}$ ) durch die „Phononen“, also die thermische Bewegung der Moleküle verursacht werden. Die unterschiedliche Depolarisation der einzelnen Linien drückt sich insbesondere darin aus, dass die Bande bei  $D_n \approx 460\ \text{cm}^{-1}$  in senkrechter Polarisation nicht auftritt, also vollständig polarisiert ist, während die anderen erhebliche Depolarisation aufweisen.

Da nun gerade  $\text{CCl}_4$  wegen seiner guten Transparenz im mittleren IR sehr häufig als „inertes“ Lösungsmittel für Studien der Moleküldynamik verwendet wird, um hoch verdünnte Lösungen herzustellen, ist klar, dass in diesem Fall die Effekte durch stimulierte Ramanverstärkung am Lösungsmittel die gleiche Größenordnung haben können wie z.B. diejenigen infolge transientscher Schwingungsbesetzung. Für Experimente diesen Typs ist daher die Kenntnis der in Abbildung 4 gezeigten Spektren unerlässlich.

### 3.1.4 Kohärente Beiträge

Über die bisher diskutierten Signalbeiträge hinaus können Veränderungen der Feldamplitude des registrierten Abfrageimpulses auch durch eine kohärente Wechselwirkung der Laserimpulse mit den Molekülen in der Probe zustande kommen. Betrachtet man zunächst wieder den Fall, dass der Anregungsimpuls resonant zu einem Fundamentalübergang des Molekülsystems ist, so werden wie im inkohärenten Fall die entsprechenden Molekülschwingungen angeregt, jedoch mit der Besonderheit, dass alle molekularen Dipole anschließend mit gleicher Phase oszillieren. Diese kohärente Amplitude der Polarisation im Medium geht durch phasenändernde Prozesse (elastische Stöße) mit der Phasenrelaxationszeit  $T_2$  verloren. Da für die meisten Schwingungszustände in Flüssigkeiten  $T_2 < 1\ \text{ps}$  ist, sind die daraus resultierenden Effekte angesichts der verwendeten Impulsdauern von  $2.5\ \text{ps}$  meist vernachlässigbar, in jedem Fall aber von deutlich kleinerer Amplitude als die inkohärenten Besetzungseffekte. Zudem kann auch hier wieder zur Unterscheidung die verschiedene Zeitabhängigkeit ausgenutzt werden, da kohärente Beiträge durch freien

Induktionszerfall mit  $T_2$  verschwinden, unter den hier eingesetzten experimentellen Bedingungen also eine „korrelationsartige“ Zeitabhängigkeit zeigen.<sup>81</sup>

In Situationen, für die  $t_p \ll T_2$  ist, dominiert dagegen die kohärente Wechselwirkung zwischen Laserimpulsen und den Molekülen. Dies führt zu Phänomenen wie Photonen-Echos<sup>57,82,83</sup> oder der selbstinduzierten Transparenz<sup>42,84</sup>, bei der die stimulierte, kohärente Re-Emission aus dem Molekülsystem für einen Laserimpuls geeigneter Gesamt-Energiedichte bewirken kann, dass der Impuls eine eigentlich stark absorbierende Probe verlustfrei, allerdings mit zeitlicher Verzögerung durchläuft. Dabei führt, vereinfachend ausgedrückt, die vordere Hälfte des Impulses zu einer vollständigen Besetzung des angeregten Zustandes in den Molekülen, die von der hinteren Impulsflanke durch stimulierte Emission vollständig wieder „mitgenommen“ wird. In diesem Zusammenhang wird häufig eine Impuls-„Fläche“ definiert<sup>42,84</sup> als

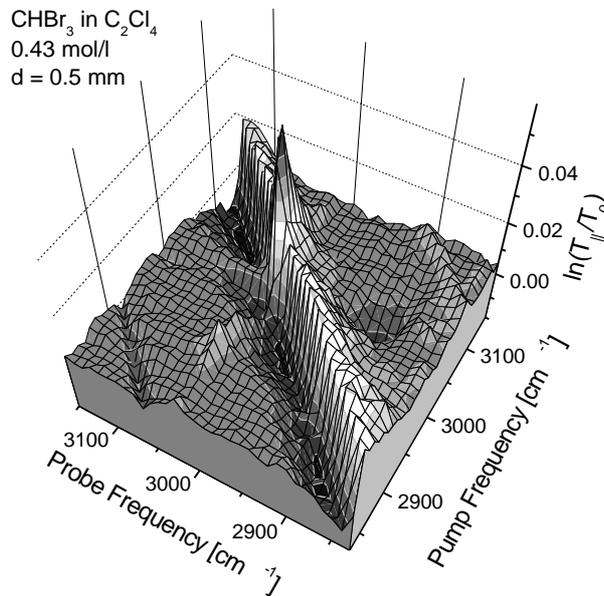
$$\mathbf{q}(z, t') = \frac{\boldsymbol{\mu}}{\hbar} \int_{-\infty}^{t'} E(z, t') dt', \quad (3.8)$$

wobei  $\mu$  das Dipolmoment der angeregten Resonanz bedeutet,  $E$  das elektrische Feld des Anregungsimpulses. Der oben beschriebene Fall der selbstinduzierten Transparenz wird z.B. mit Impulsen erreicht, für die  $\mathbf{q} = \mathbf{p}$  ist; auch für die experimentelle Beobachtung von Photon-Echos sind häufig je nach Auslegung Impulse mit Flächen von  $\mathbf{p}$  oder  $\mathbf{p}/2$  erforderlich. Arbeitet man dagegen im Bereich kleiner Impulsflächen  $\mathbf{q} \ll \mathbf{p}$ , so führt die kohärente Absorption und Re-Emission zu einer signifikanten Verformung der propagierenden Impulse. Dies ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Laserimpulsen vor allem für ihrem Weg durch die Umgebungsluft von Bedeutung: liegen die Frequenzen z.B. im Bereich der Rotations-Schwingungsbanden von Wasserdampf ( $3400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) oder  $\text{CO}_2$  ( $2250 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ ), so können unter Umständen dramatische Veränderungen der Impulsform beobachtet werden. Speziell für  $\text{CO}_2$  wurde kürzlich eine Situation gefunden, in der definierte Impulssequenzen entstehen, bei denen insbesondere der zweite, durch Re-Emission entstehende Impuls mehr Intensität erhält als der ursprüngliche [XI]. Um diesen Problemen zu begegnen, wurden alle in Kap. 5 geschilderten Experimente, soweit die genannten Frequenzbereiche betroffen waren, in einer Flowbox mit getrockneter und von  $\text{CO}_2$  weitgehend befreiter Luft ausgeführt.

Auch wenn die kohärenten Beiträge aus den untersuchten Flüssigkeitsproben wie erwähnt klein und im allgemeinen von wesentlich stärkeren Besetzungseffekten überlagert sind, kann man sie doch in bestimmten Situationen eindeutig identifizieren. Ein Beispiel dafür zeigt die aus [VI] entnommene Abbildung 5, in der in einer 3-dimensionalen Darstellung als Funktion von Pump- und Probefrequenz die zum Verzögerungszeitpunkt  $t_{Del} = 0$  ps (max. Überlapp von Anregung und Abfrage) in einer Lösung von  $0.43 \text{ mol/l}$   $\text{CHBr}_3$  in  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  beobachteten Absorptionsänderungen aufgetragen sind. In der Abbildung 5 sind 3 Typen von Absorptionsänderungen erkennbar: (1) entlang dem Schnitt bei  $\mathbf{n}_{Pu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$  liegen die Effekte infolge der Besetzung der CH-Streckschwingung von Bromoform, also insbesondere Ausbleichen bei der Anregungsfrequenz und induzierte Absorption bei  $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ ; (2) die diagonalen Gräben bzw. Wälle kommen durch stimulierte Ramanverstärkung an  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ -Moden zustande; (3) bei  $\mathbf{n}_{Pu} \approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$  ist ein kohärenter Beitrag in Form einer (relativ kleinen) scheinbaren Transmissionserhöhung zu erkennen.

Die deutlich sichtbare Intensitätserhöhung (3) ist Folge der kohärenten Kopplung von mehr als zwei molekularen Zuständen, hier Grundzustand, erster und zweiter angeregter Zustand der CH-Streckschwingung von Bromoform, wobei der Anregungsimpuls auf den ersten Oberton ( $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$  – Übergang) und der Abfrageimpuls auf den zugehörigen Funda-

mentalübergang abgestimmt wurde. Der Effekt verschwindet mit der Korrelationsfunktion der Impulse wieder, führt also nicht zu Schwingungsbesetzung, und ist insoweit ein „echter“  $c^{(3)}$ -Beitrag, der die gleichzeitige Anwesenheit aller beteiligten Felder erfordert.



**Abbildung 5:** 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderungen einer Lösung von 0.43 mol/l CHBr<sub>3</sub> in C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> als Funktion von Anregungs- und Abfragefrequenz.

Damit ist auch experimentell nachgewiesen, dass unter den Bedingungen der hier diskutierten Experimente durch kohärente Effekte bedingte Intensitätsänderungen der Abfrageimpulse nur um den Zeitnullpunkt (maximaler zeitlicher Überlapp der Impulse) herum auftreten, und auch dort nur eine kleine, meist zu vernachlässigende Amplitude aufweisen. Insbesondere kann die Diskussion der Besetzungseffekte, für die nur Messdaten aus dem Zeitbereich nach Beendigung des Anregungsimpulses herangezogen werden, ohne Einschränkung in der in Kap. 2.2 skizzierten Beschreibung über Ratengleichungen geführt werden.

### 3.2 Zeitaufgelöste Abfrage transienter Besetzung von Molekülschwingungen

Es ist gemeinhin bekannt, dass sowohl (1) die Infrarotabsorption als auch (2) die Ramanstreuung experimentelle Informationen über molekulare Schwingungsmoden liefern können. Aufgrund der prinzipiell verschiedenen Arten der jeweiligen Wechselwirkung zwischen Licht und Molekül ((1): Dipolmoment,  $c^{(1)}$ ; (2): Polarisierbarkeit,  $c^{(3)}$ ) hat jede der beiden Methoden ihre besonderen Vorzüge. Beispielsweise führen Wasserstoffbrücken zu einem signifikanten Anstieg der IR-Aktivität<sup>85</sup> und einem entsprechenden Rückgang des Raman-Streuquerschnittes, weswegen Studien in diesem Gebiet bevorzugt mit IR-Spektroskopie durchgeführt werden. Dafür können mit Ramanstreuung Experimente an sehr niederfrequenten Schwingungen unter Verwendung von Licht im sichtbaren

Spektralbereich ausgeführt werden, wo sehr viel empfindlichere und genauere Detektionsverfahren zur Verfügung stehen. Infolge solcher und ähnlicher Unterschiede ergänzen sich die beiden Verfahren im Bereich der konventionellen Spektroskopie gegenseitig. Es lohnt sich daher an dieser Stelle zu diskutieren, ob und inwieweit diese gegenseitige Ergänzung auch im Bereich der zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektroskopie an Molekülschwingungen gilt. Zusätzlich wird die folgende kurze Betrachtung Rückschlüsse darauf zulassen, welche Anforderungen an ein zu untersuchendes Molekülsystem und ein darauf abgestimmtes Experiment zu stellen sind, damit eindeutige Erkenntnisse über die Relaxationsdynamik zumindest prinzipiell möglich sind.

Wie in [III] ausführlich dargestellt, können diese Fragen sehr elegant in einer einfachen quantenmechanischen Beschreibung diskutiert werden, bei der zunächst im Modell des harmonischen Oszillators die Änderungen der Photonenzahl  $\mathbf{h}$  eines Laserimpulses als Funktion der relativen Besetzung  $P_m$  einer Schwingungsmode  $m$  für Infrarot- und Raman-Wechselwirkung bestimmt werden. Ergebnis sind in dieser Näherung die folgenden Proportionalitäten für die Änderungen der Photonenzahlen von Impulsen bei der IR-Resonanzfrequenz  $\mathbf{h}_{IR}$  bzw. Laser-, Stokes- oder Antistokes-Frequenz ( $\mathbf{h}_L$ ,  $\mathbf{h}_S$  und  $\mathbf{h}_{AS}$ ):

$$\frac{\mathbb{I}\mathbf{h}_{IR}}{\mathbb{I}t} \propto \mathbf{s}_{IR} N_{ges} \left( \sum_{m=0}^{\infty} (m P_m) - \mathbf{h}_{IR} \right) \quad (3.9)$$

$$\frac{\mathbb{I}\mathbf{h}_S}{\mathbb{I}t} \propto \mathbf{s}_S N_{ges} \mathbf{h}_L \left( 1 + \sum_{m=0}^{\infty} (m P_m) \right) \quad (3.10)$$

$$\frac{\mathbb{I}\mathbf{h}_{AS}}{\mathbb{I}t} \propto \mathbf{s}_{AS} N_{ges} \mathbf{h}_L \sum_{m=0}^{\infty} (m P_m) \quad (3.11)$$

Hier bedeuten  $\mathbf{s}_{IR}$ ,  $\mathbf{s}_S$  und  $\mathbf{s}_{AS}$  die jeweiligen Absorptions- oder Streuquerschnitte,  $N_{ges}$  die gesamte Anzahldichte der Moleküle in der Probe. Im IR-Fall, Gl. (3.9), entspricht der erste Term der spontanen Emission, der zweite der Absorption bzw. stimulierten Emission. Nur der erste hängt von der Besetzungsverteilung, aber nicht von  $\mathbf{h}_{IR}$  ab; aufgrund der sehr effizienten strahlungslosen Relaxationsprozesse in Flüssigkeiten ist die IR-Fluoreszenz praktisch nicht zu beobachten. Dagegen hängt die beobachtete Raman-Streuintensität (Gleichungen (3.10) und (3.11)) von  $m P_m$  und  $\mathbf{h}_L$  ab, enthält also die gewünschte Information; allerdings wäre aus diesen Signalen nicht unterscheidbar, ob auf allen angeregten Molekülen jeweils ein Quant der Fundamentalmode oder eine beliebige Verteilung auf weniger, dafür höher angeregte Moleküle existiert.

Da reale Molekülsysteme aber fast ausnahmslos als anharmonischer Oszillator beschrieben werden müssen, muss die Beschreibung erweitert werden. Da nun infolge der Anharmonizität Schwingungsübergänge bei verschiedenen Frequenzen auftreten können, hängt für einen anharmonischen Oszillator die Änderungsrate der Photonen auch von der Lage der experimentellen Abfragefrequenz  $\mathbf{n}$  zum jeweiligen Übergang ab; steckt man die Frequenzabhängigkeit der Wechselwirkung als beliebige Linienformfunktion mit der typischen Linienbreite  $\Gamma$  in die jeweiligen Wirkungsquerschnitte, also z.B.  $\mathbf{s} = \mathbf{s}((\mathbf{n}-\mathbf{n}_m)/\Gamma_m)$ , so erhält man anstelle der Gl. (3.9) bis (3.11) die folgenden Ausdrücke:

$$\frac{\mathbb{I}\mathbf{h}_{IR}}{\mathbb{I}t} \propto N_{ges} \mathbf{h}_{IR} \sum_{m=0}^{\infty} \left( (m+1) \mathbf{s}_{IR} \left( \frac{(\mathbf{n}-\mathbf{n}_m)}{\Gamma_m} \right) (P_{m+1} - P_m) \right) \quad (3.12)$$

$$\frac{\mathcal{I}h_S}{\mathcal{I}t} \propto N_{ges} h_L \sum_{m=0}^{\infty} \left( (m+1) s_S \left( \frac{(\mathbf{n} - (\mathbf{n}_L - \mathbf{n}_m))}{\Gamma_m} \right) P_m \right) \quad (3.13)$$

$$\frac{\mathcal{I}h_{AS}}{\mathcal{I}t} \propto N_{ges} h_L \sum_{m=0}^{\infty} \left( (m+1) s_{AS} \left( \frac{(\mathbf{n} - (\mathbf{n}_L + \mathbf{n}_m))}{\Gamma_m} \right) P_{m+1} \right) \quad (3.14)$$

Daraus folgt, dass auch im Falle der IR-Absorptionsänderung Information über die transienten Besetzungen erhalten werden, sofern Schwingungszustände mit  $m > 1$  genügend stark (d.h. mehr als die Linienbreite  $\Gamma$ ) anharmonisch verschoben sind, so dass die einzelnen Übergänge zwischen den Niveaus spektral zu trennen sind. Aus Gl. (3.12) wird auch ersichtlich, dass auf jeden Fall immer Besetzungsdifferenzen gemessen werden; daher ist bei Fundamentalübergängen im Fall von IR-Experimenten immer auch die Entvölkerung und Wiederbesetzung des Schwingungsgrundzustandes ein wesentlicher Signalanteil. Nur Übergänge zu höheren (unbesetzten) Zuständen können die Dynamik eines einzelnen Niveaus liefern.

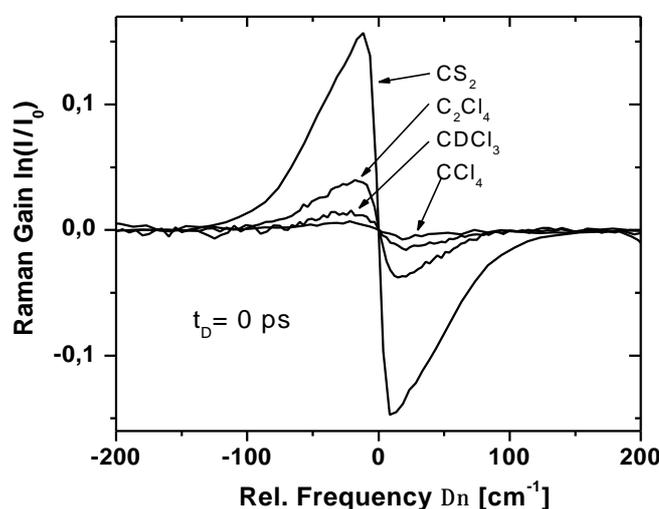
Demgegenüber gibt die Ramanstreuung prinzipbedingt jeweils die Besetzungsdynamik nur eines Zustandes wieder, wobei die Stokes-Photonen (Gl. (3.13)) immer die Besetzung des unteren Zustand eines Überganges abfragen, die Antistokes-Photonen (Gl. (3.14)) dagegen die des oberen. Insoweit ist die Differenz aus Stokes und Anti-Stokes-Streuintensität dem Infrarotfall sehr ähnlich. Aber auch bei den Raman-Experimenten kommt die Frage der Anharmonizität des molekularen Potentials ins Spiel: ist diese ausreichend groß, kann die Verteilung der Besetzung auf Fundamental- und Oberschwingungen spektral aufgelöst werden, andernfalls bleibt auch hier wie beim harmonischen Oszillator nur die integrale Information über Quanten eines bestimmten Schwingungstypus übrig.

In der Praxis erweist sich die prinzipielle Überlegenheit der Ramanstreuung als Sonde für die Bestimmung molekularer Schwingungsdynamik jedoch oft als hinfällig, da die sehr geringen Raman-Streuquerschnitte meist zu schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisse führen als Infrarot-Absorptionsmessungen. Damit muss immer im Einzelfall entschieden werden, welcher der Methoden der Vorzug zu geben ist; am besten ist es natürlich, beide Methoden simultan zu verwenden, und so die jeweiligen Stärken beider Messsysteme auszunützen. Als generelle Erkenntnis bleibt festzustellen, dass die separate Untersuchung der Besetzungsdynamik einzelner Schwingungsniveaus erst durch die anharmonische Verschiebung höherer Moden möglich wird; damit muss aber die spektrale Auflösung des Messsystems mindestens diesen Verschiebungen entsprechen. Unter diesem Aspekt ist der Einsatz von Femtosekundenimpulsen in Experimenten zur Schwingungsdynamik aufgrund deren intrinsisch hoher Bandbreite unter Umständen kein Fortschritt, sondern, zumindest für relativ schmale, homogen verbreitete Schwingungsbanden eher kontraproduktiv.

### 3.3 Stimulierte Ramanverstärkung als Sonde für molekulare Bewegung

Wie schon in Kap. 3.1.3 angesprochen, kann die stimulierte Ramanstreuung im Bereich kleiner Frequenzdifferenzen (ca.  $\leq 200 \text{ cm}^{-1}$ ) als Sonde für das „thermische Bad“ in Flüssigkeiten eingesetzt werden. Das Messsignal kommt dabei über Beiträge der intermolekularen Polarisierbarkeit<sup>86</sup> zustande; anschaulich ist dies der Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen geschuldet, deren Polarisierbarkeit dadurch je nach der aktuellen räumlichen Anordnung leicht modifiziert wird. Auf diese Weise führt die

statistische Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle (Translation, Rotation) ebenso wie durch Wechselwirkungen induzierte, ansatzweise oszillatorische Bewegungen („Librationen“) zu Ramanstreuung bei kleinen Frequenzdifferenzen; die erhaltenen niederfrequenten Spektren spiegeln natürlich die typische Zeitskala thermischer Fluktuationen ( $< 100$  fs ... einige ps) wieder. Aus diesem Grund werden schon seit langem experimentelle Studien dieser Niederfrequenz-Spektren durchgeführt<sup>80,87</sup>. Basis aller Verfahren ist die schon erwähnte intermolekulare Polarisierbarkeit, die über Ramanstreuung, optischen Kerreffekt und ähnliche Verfahren detektiert wird. Ein grundsätzlicher Vorteil der „stimulated Raman gain“ (SRG) Spektroskopie gegenüber konventioneller Ramanstreuung ist dabei die intrinsische Unterdrückung der starken Rayleighstreuung<sup>80</sup>. Der besondere Reiz der hier vorgestellten Variante auf Basis der eingesetzten ps-Impulse liegt zum einen darin, dass im IRDRS-Experiment unmittelbar auch Niederfrequenz-Spektren ermittelt werden können, zum andern in dem nahezu ideal auf die experimentellen Erfordernisse abgestimmten Kompromiss zwischen Zeit- und Frequenzauflösung der eingesetzten ps-Infrarot-Impulse.



**Abbildung 6:** Spektren der stimulierten Ramanverstärkung an 4 verschiedenen Substanzen, jeweils zum Zeitpunkt des maximalen zeitlichen Überlapps von Anregungs- und Abfrageimpuls.

Direkt aus der gemessenen Intensitätsänderung der Abfrageimpulse kann der Raman-Verstärkungsfaktor  $g(\mathbf{n})$  bestimmt werden (Gl. (3.7)). Der Zusammenhang mit den molekularen Parametern, ausgedrückt durch den differentiellen, depolarisierten Raman-Streuquerschnitt ( $d^2\mathbf{s}/d\mathbf{W} d\mathbf{n}$ ) ist gegeben durch

$$g(\mathbf{n}) = \frac{8\mathbf{p}^3 [\exp(-h\mathbf{Dn}/kT) - 1] N}{n(\mathbf{n}_{p_u})n(\mathbf{n})\hbar n_{p_u} n^2} \cdot \frac{d^2\mathbf{s}}{d\mathbf{W} d\mathbf{n}}, \quad (3.15)$$

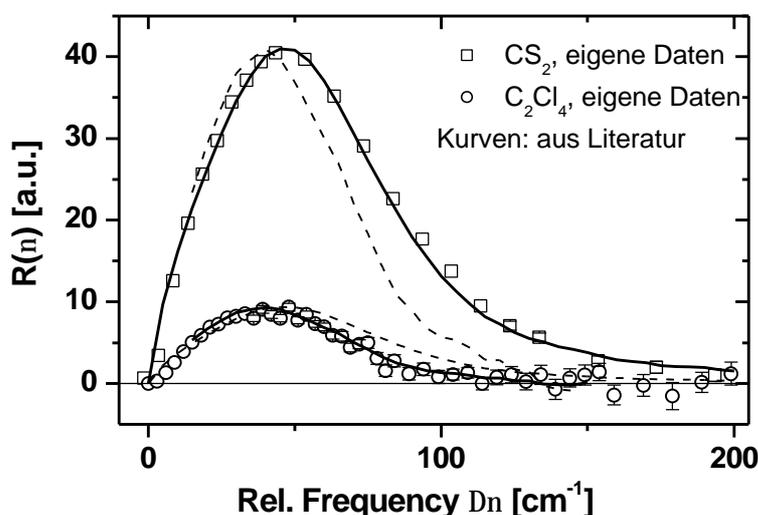
wobei  $\mathbf{Dn} = \mathbf{n} - \mathbf{n}_{p_u}$  die Frequenzdifferenz von Abfrage- und Anregungsimpulsen bezeichnet,  $n(\mathbf{n})$  und  $n(\mathbf{n}_{p_u})$  sind die entsprechenden Brechungsindizes und  $N$  steht für die Anzahldichte der Probenmoleküle. Um die so erhaltenen Ergebnisse mit denen anderer experimenteller Methoden oder theoretischer Verfahren (moleküldynamische Simulatio-

nen) vergleichen zu können, erweist es sich als günstig, die in der Literatur häufig verwendete Definition des reduzierten Ramanspektrums zu verwenden:

$$R(\mathbf{n}) = \Delta \mathbf{n} [1 - \exp(-h\Delta \mathbf{n}/kT)] \cdot S(\mathbf{n}), \quad \text{mit } S(\mathbf{n}) \propto \frac{1}{\mathbf{n}^4} \left( \frac{d^2 \mathbf{s}}{d\Omega d\mathbf{n}} \right) \quad (3.16)$$

Hierbei entspricht  $S(\mathbf{n})$  dem konventionellen, depolarisierten Ramanspektrum; das reduzierte Ramanspektrum  $R(\mathbf{n})$  ist direkt proportional zum Quadrat der mit ihrer Polarisierbarkeit gewichteten Zustandsdichte niederfrequenter Moden in einer Flüssigkeit, die man z.B. aus aktuellen theoretischen Arbeiten auf der Basis des Konzeptes instantaner Normalmoden<sup>88-90</sup> entnehmen kann.

Als Beispiel für die im IRDRS-Experiment erhaltenen Raman-Verstärkungsfaktoren zeigt Abbildung 6 zunächst Originaldaten einiger Substanzen ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{CDCl}_3$ ), die häufig als Lösungsmittel in Studien zur Schwingungsrelaxation verwendet werden. Man erkennt leicht, dass in allen Fällen für negatives  $\mathbf{Dn}$  (d.h. Probefrequenz kleiner als Anregungsfrequenz) Verstärkung, bei negativem  $\mathbf{Dn}$  Abschwächung der Abfrageimpulse zu beobachten ist. Nur im Fall von  $\text{CCl}_4$  ist (bei ca.  $\mathbf{Dn} = \pm 210 \text{ cm}^{-1}$ ) ein Effekt durch die niedrigste Fundamentalschwingung des Moleküls zu beobachten; alle übrigen Intensitätsänderungen im Bereich  $0 \leq |\Delta \mathbf{n}| \leq 150 \text{ cm}^{-1}$  sind durch die Fluktuationen der intermolekularen Polarisierbarkeit verursacht, deren Amplitude offensichtlich von  $\text{CS}_2$  zu  $\text{CCl}_4$  um mehr als ein Größenordnung variiert.



**Abbildung 7:** Auf reduzierte Form  $R(\nu)$  reskalierte Daten der stimulierten Ramanstreuung von  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  (Symbole) im Vergleich mit Literaturdaten (Nr. [88] und [87])

In Abbildung 7 sind die Daten von  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  nochmals dargestellt, allerdings nun in reduzierter Form als  $R(\mathbf{n})$ , um sie mit entsprechenden Ergebnissen aus der Literatur vergleichen zu können. Die Symbole repräsentieren die hier erhaltenen Ergebnisse, die Linien die aus der Literatur entnommenen, jedoch um einen beliebigen Amplitudenfaktor gespreizten Vergleichsspektren. An den beiden gezeigten Beispielen  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  wird zum einen sehr schön deutlich, dass die Übereinstimmung mit den Literaturergebnissen

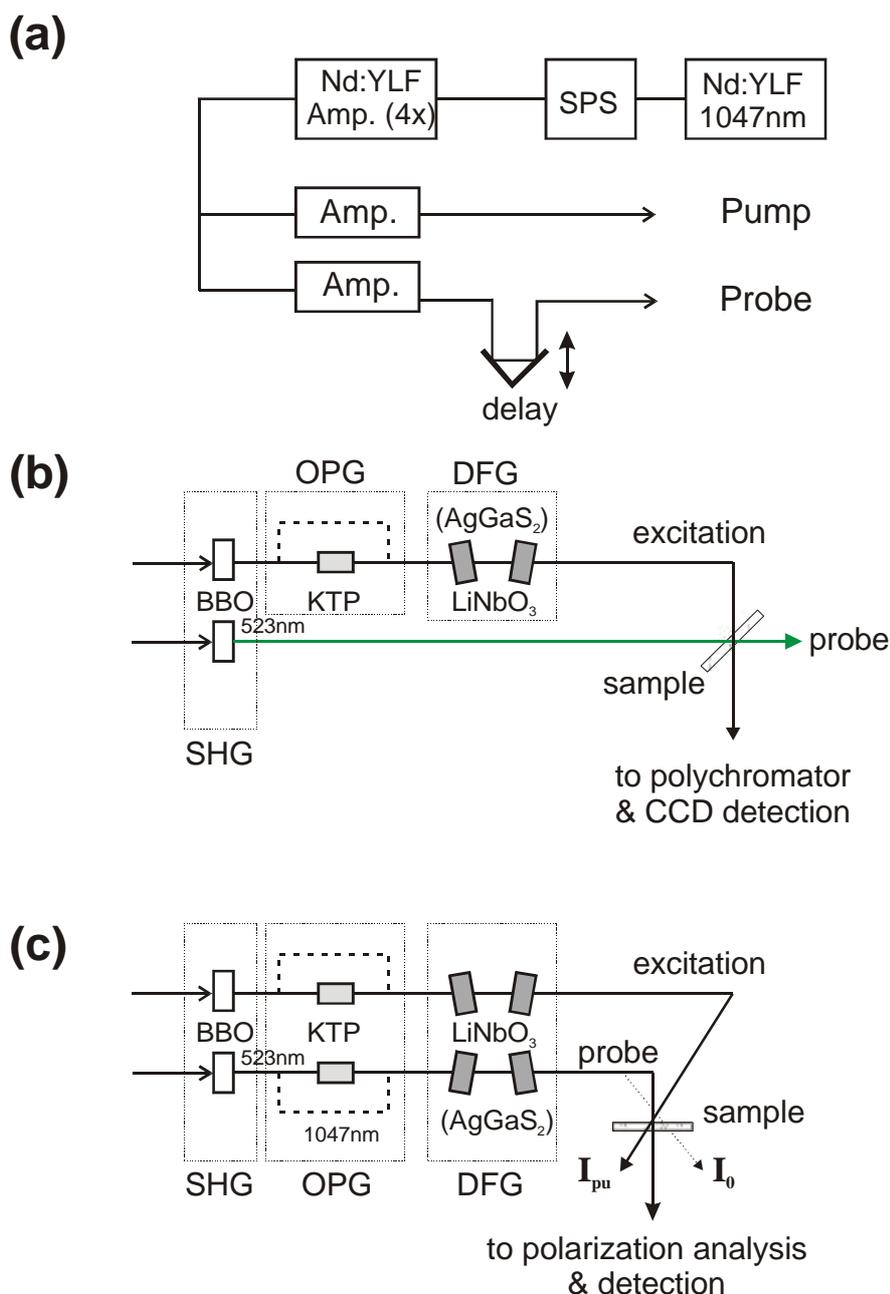
ausgezeichnet ist, zum anderen aber auch die zunächst einander so ähnlich erscheinenden Resultate der beiden Flüssigkeiten deutlich zu unterscheiden sind.

Insgesamt kann die hier demonstrierte Technik also die Niederfrequenz-Spektren von Flüssigkeiten mit der gleichen Qualität liefern wie andere etablierte Methoden, jedoch im gleichen Messsystem, in dem die Relaxationsdynamik der betrachteten Moleküle untersucht wird. Es sei darauf hingewiesen, dass grundsätzlich die Frequenzfaktoren  $\nu_{\text{Pu}} \cdot \nu^2$  im Nenner von Gl. (3.15) für die vorgestellte Methode sogar größere Signalamplituden als Verfahren im sichtbaren Spektralbereich ermöglichen; nur die bislang dort verfügbaren empfindlicheren Detektionsverfahren kompensieren derzeit diesen Vorteil. Besonders attraktiv ist das Verfahren aber insbesondere aufgrund deren Potenzials für zeitaufgelöste Studien: erweitert man den IRDRS-Aufbau um einen dritten abstimmbaren, intensiven Impuls, so kann die SRG-Spektroskopie als Abfrageprozess benutzt werden, um mögliche Veränderungen im Niederfrequenz-Spektrum infolge der Energierelaxation angeregter höherer Schwingungsmoden der Moleküle zu studieren.

Die oben gezeigten Untersuchungen sind zum Fertigstellungszeitpunkt dieser Schrift zwar noch nicht publiziert, aber bereits zur Publikation angenommen worden<sup>91</sup>.

## 4 Verwendete experimentelle Systeme

Alle in Kap. 5 diskutierten Ergebnisse wurden im Wesentlichen mit den beiden nachfolgend vorgestellten, weitgehend identisch aufgebauten Lasersystemen erzielt. Die Technologie dieser aus Einzelkomponenten zusammengestellten Laboraufbauten wurde schon mehrfach dokumentiert, sowohl in einigen Publikationen in Fachzeitschriften



**Abbildung 8:** Experimentelle Aufbauten der IRDRS und TRIARS-Systeme, schematisch; Abk.: SPS – single pulse selector, SHG – second harmonic generation, OPG – optical parametric generation, DFG – difference frequency generation. (a) Basislasersystem; (b) Frequenzkonversion im TRIARS-Aufbau; (c) Frequenzkonversion im IRDRS-Aufbau.

[V,VI,95] als auch sehr ausführlich in den entsprechenden Dissertationen<sup>60,81,92</sup>. Aus diesem Grund werden hier nur ganz knapp die – beiden Aufbauten gemeinsamen – Baugruppen der Impulserzeugung und Frequenzkonversion beschrieben und die erzielten Impulsparameter angegeben. Danach werden in den Kap. 4.1 und 4.2 die unterschiedlichen Messsysteme für den jeweiligen Abfrageprozess, und insbesondere die Definitionen der in Kap. 5 verwendeten Messsignale erläutert.

Beide Systeme basieren auf gepulsten (Wiederholrate ca. 70 Hz) aktiv/passiv modengekoppelten Festkörperlasern (Nd:YLF, blitzlampengepumpt). Mit Hilfe von Kerr-lens Modenkopplung (KLM) und mehreren Nd:YLF-Verstärkereinheiten (s. Abbildung 8a) liefern diese Systeme jeweils simultan 2 Impulse von 4-5 ps Dauer bei einer Wellenlänge von 1047 nm und bis zu 2 mJ Energie. Diese beiden simultan erzeugten Impulse werden dann mit Hilfe optisch-parametrischer Frequenzkonversionsprozesse (Abb. 8b und c) in die erforderlichen Anregungs- und Abfrageimpulse überführt, wobei der Abfrageimpuls jeweils eine mehrfach gefaltete Verzögerungsstrecke durchläuft, durch deren Schrittmotorgetriebene Veränderung die relative Verzögerungszeit zwischen Anregung und Abfrage eingestellt werden kann (maximale relative Verzögerung ca. 4 ns).

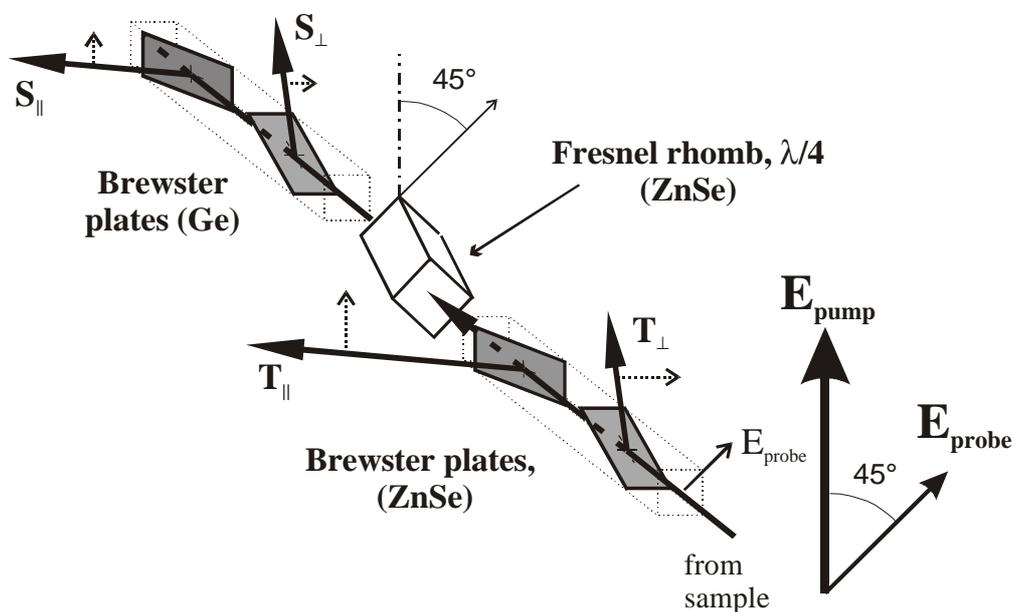
Im IR/Raman-Aufbau (Abbildung 8b) durchläuft der Abfrageimpuls lediglich einen nichtlinearen Kristall (KTP), in dem mit möglichst hoher Konversionseffizienz die 2. Harmonische erzeugt wird; der dabei entstehende Impuls bei 523.5 nm mit bis zu 200  $\mu$ J Energie wird anschließend direkt als Abfrageimpuls für die spontane Ramanstreuung eingesetzt. Für den Anregungsimpuls in beiden Systemen sowie den Abfrageimpuls im IRDRS-Aufbau werden dagegen in einem mehrstufigen Verfahren durchstimmbare IR-Impulse erzeugt (Abbildung 8c). Auch hier wird in Verdopplerkristallen (BBO) die 2. Harmonische erzeugt, allerdings mit geringerer Konversion, und dann in einen KTP-Kristall geleitet, der über Typ-II Phasenanpassung als parametrischer Generator (OPG) arbeitet. Die dort entstehende „Idler“-Wellenlänge (ca. 1200 bis 2000 nm, bzw. 5000 bis 8500  $\text{cm}^{-1}$ ) wird anschließend wieder räumlich und zeitlich mit der verbliebenen Fundamentalen zusammengeführt, um in 2 aufeinander folgenden Kristallen über die Differenzfrequenz-Erzeugung (DFG) bzw. –Verstärkung (OPA) schließlich die für die Experimente benötigten durchstimmbaren IR-Impulse zu generieren. Im OPA werden für Frequenzen von 4000 bis herab zu ca. 2500  $\text{cm}^{-1}$  LiNbO<sub>3</sub>-Kristalle eingesetzt, bei kleineren Frequenzen AgGaS<sub>2</sub>. Letztere sind sehr viel weiter ins Infrarot hinein transparent und ermöglichen daher die Erzeugung von Impulsen bis herab zu mindestens 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Allerdings nimmt dabei die Konversionseffizienz rasch ab, weswegen in der vorliegenden Arbeit nur mit Frequenzen bis ca. 2000  $\text{cm}^{-1}$  gearbeitet wurde.

In jedem Fall werden aber die IR-Impulse bei den verschiedenen Prozessen sukzessive wieder verkürzt, so dass für die Experimente Impulsdauern von rund 2.5 ps im IR, bzw. 4 ps für den grünen Raman-Probeimpuls zur Verfügung stehen. Die IR-Impulse sind nicht bandbreitenbegrenzt, sondern liegen mit ca. 10  $\text{cm}^{-1}$  spektraler Breite um einen Faktor 1.5 bis 2 über der für gaußförmige Impulse zu erwartenden Grenze. Die Energie der Anregungsimpulse liegt bei maximal 30-40  $\mu$ J, die des IR-Abfrageimpulses nach dem OPA bei 10  $\mu$ J; letztere wird durch anschließende Neutraldichtefilter auf deutlich unter 1  $\mu$ J reduziert, um nicht selbst merkliche Schwingungsbesetzung zu bewirken.

## 4.1 Infrarot-Doppelresonanz

Für die IRDRS-Experimente (InfraRed Double Resonance Spectroscopy) werden die beiden Infrarotimpulse mit ZnSe-Linsen nahezu kollinear (Winkel zwischen den Bündeln

ca.  $10^\circ$ ) auf die Probe fokussiert und dort räumlich überlagert. Dazu durchlaufen beide jeweils vorher ein Teleskop zur Bündelaufweitung, um anschließend einen ausreichend kleinen Fokalfokus von ca.  $50\ \mu\text{m}$  zu ermöglichen. Je ein  $\text{MgF}_2$ -Rochon-Polarisator stellt sicher, dass der Pumpimpuls vertikal, der Probeimpuls unter  $45^\circ$  dazu linear polarisiert ist. Zusätzlich wird ein kleiner Teil des Probebündels abgetrennt und durch ein nicht angeregtes Probenvolumen geleitet, und als Referenzintensität (im Folgenden als  $I_0$  bezeichnet) detektiert. Diese Geometrie ermöglicht dann die vollständige Polarisationsanalyse der transmittierten Abfrageimpulse, indem zunächst zwei Komponenten mit linearer Polarisation parallel ( $I_{\parallel}$ ) und senkrecht ( $I_{\perp}$ ) zu der des Anregungsimpulses über Reflexion an Brewsterflächen ( $\text{ZnSe}$ ) abgespalten werden. Die (relative) Gesamtenergie dieser Impulsanteile wird mit  $\text{PbSe}$ -Detektoren gemessen und daraus die relativen Energietransmissionen  $T_{\parallel}$  und  $T_{\perp}$  bestimmt. Indem ein Teil der Pumpimpulse blockiert wird, kann man so schließlich die anregungsbedingten Transmissionsänderungen  $T_{\parallel}/T_0$  und  $T_{\perp}/T_0$  ermitteln. Der an den Brewsterflächen durchgelassene Rest des Abfrageimpulses hat den gleichen Polarisationszustand wie das Originalbündel, lediglich mit auf ca. 30% verringerter Energie. Daher kann dieser Anteil zur Analyse der transienten Phasenänderungen des Abfrageimpulses in der Probe dienen, indem dieser zunächst eine  $1/4$ -Drehung erfährt (realisiert durch einen Fresnel-Rhombus) und dann wieder in parallelen und senkrechten Anteil aufgespalten wird. Die daraus erhaltenen „scheinbaren“ Transmissionen werden nachfolgend mit  $S_{\parallel}$  und  $S_{\perp}$  bezeichnet. Eine schematische, dreidimensionale Darstellung dieser vollständigen Polarisationsanalyse der Abfrageimpulse ist in Abbildung 9 gezeigt.



**Abbildung 9:** Schematisierte räumliche Darstellung der vollständigen Polarisationsanalyse der Abfrageimpulse im IRDRS-Aufbau.

Wie bereits in Kap. 3 erwähnt, ist der Logarithmus der relativen Transmissionänderungen direkt proportional zu den Änderungen der Besetzungsdichten von Schwingungszuständen, und kann im wesentlichen als Änderung der Absorptionskonstanten aufgefaßt werden. Daher werden die Messsignale im Folgenden abgekürzt als  $\Delta a_{\parallel, \perp} = \ln(T_{\parallel, \perp}/T_0)$ . In dieser

Definition führt Ausbleichen einer Absorptionsbande zu einem positiven Signal. Aus diesen beiden Messgrößen lassen sich einfache arithmetische Kombinationen definieren, durch die in vielen Fällen eine vollständige Trennung der Effekte infolge von Schwingungsbesetzung und Orientierungsbewegung der angeregten Moleküle bewerkstelligt werden kann:

$$\Delta \mathbf{a}_{rf} = (\Delta \mathbf{a}_{\parallel} + 2 \cdot \Delta \mathbf{a}_{\perp}) / 3 \quad (4.1)$$

$$R = (\Delta \mathbf{a}_{\parallel} - \Delta \mathbf{a}_{\perp}) / (\Delta \mathbf{a}_{\parallel} + 2 \Delta \mathbf{a}_{\perp}) \quad (4.2)$$

Dabei steht der Index „rf“ für rotationsfrei, da im Falle elektrischer Dipolwechselwirkung alle Einflüsse der Orientierungsbewegung auf das Messsignal verschwinden; die erhaltenen Signale entsprechen unmittelbar denen, die bei Verwendung einer „magischen“ Polarisationsgeometrie ( $54.71^\circ$  zwischen Polarisations Ebene von Pump und Probe) erhalten würden<sup>93,94</sup>. Das reine Rotationssignal  $R$  (gelegentlich auch als induzierter Dichroismus bezeichnet) ergibt, gemessen als Funktion der Verzögerungszeit für eine isolierte Bande direkt die Orientierungskorrelationsfunktion 2. Ordnung.

In [II] konnte gezeigt werden, dass auch dann wenn man die vom Anregungsimpuls erzeugten Absorptionsänderungen über die Reflektivität  $R$  in einer Geometrie der abgeschwächten Totalreflexion misst, bei geeigneter Wahl der experimentellen Parameter der Logarithmus  $\ln(R/R_0)$  (Bedeutung analog zur Transmission) in guter Näherung proportional zur transienten Besetzung von Schwingungszuständen ist. Dies gilt im allgemeinen bei nicht zu hoher Absorptionskonstante der Probe und einen Einfallswinkel in einem gewissen Mindestabstand zum Grenzwinkel der Totalreflexion. Diese Ergebnisse stellen eine wesentliche Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten der IRDRS dar.

Zur Bestimmung der transienten Brechungsindex-Änderungen  $(\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp})$  werden auch die Signale nach dem  $I/4$  Fresnel-Rhombus benötigt; für eine Probe der Dicke  $d$  ergibt sich bei der Abfragewellenlänge  $I$  der folgende Zusammenhang:

$$(\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp}) = \frac{I}{2p d} \arcsin \left( \frac{S_{\perp} - S_{\parallel}}{2\sqrt{T_{\parallel}T_{\perp}}} \right) \quad (4.3)$$

Durch die Verwendung des Fresnel-Rhombus, der über innere Reflexion weitgehend wellenlängenunabhängig eine Phasenverschiebung um eine viertel Wellenlänge bewirkt, gilt Gl. (4.3) im gesamten nutzbaren Frequenzbereich; insbesondere wird unter dieser Voraussetzung auch der größtmögliche Unterschied zwischen  $S_{\parallel}$  und  $S_{\perp}$  erzeugt, d.h. die bestmögliche Messgenauigkeit erreicht. Aber auch für den allgemeinen Fall eines beliebigen phasenverschiebenden Elementes kann natürlich  $(\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp})$  aus den Messsignalen bestimmt werden<sup>60</sup>.

Die Vielzahl unterschiedlicher Informationen über die Moleküldynamik, die in den in Gl. (4.1) – (4.3) definierten Messsignalen enthalten sind und damit simultan aus einer einzigen Messung ermittelt werden können, macht die IRDRS natürlich besonders attraktiv für Untersuchungen, wie sie in dieser Arbeit zusammengestellt sind. Hinzu kommt die durch messtechnische Weiterentwicklung mittlerweile erreichte Genauigkeit des hier eingesetzten Aufbaus: Absorptionsänderungen können mit einer Absolutgenauigkeit von  $\leq 5 \cdot 10^{-4}$  bestimmt werden, Brechungsindexvariationen mit  $\leq 10^{-6}$ . In dieser Hinsicht ist die IRDRS dem nachfolgend beschriebenen IR/Raman-Experiment klar überlegen, weswegen genaue

Bestimmungen von Relaxationzeiten bzw. -raten immer mit dem ersteren Aufbau durchgeführt wurden. Um dagegen das Relaxationsverhalten eines Systems vollständig aufzuklären, und insbesondere auch die tiefer liegenden Schwingungsmoden dabei mit einbeziehen zu können, ist die Raman-Abfrage die bessere Alternative.

## 4.2 Infrarot-Raman-Experiment

Auch im TRIARS-Experiment (**T**ime **R**esolved **I**ncoherent **A**ntistokes **R**aman **S**pectroscopy) werden Anregungs- und Abfrageimpulse auf die gleiche Stelle einer Probe fokussiert, allerdings in einer 90°-Geometrie (vgl. Abbildung 8b). Beobachtet wird die unter 90° gestreute Intensität des Abfrageimpulses; durch Verwendung einer angepassten Abbildungsoptik und eines Monochromators mit einer empfindlichen CCD-Kamera (gekühlt mit flüssigem Stickstoff) als Detektor kann, bei geeignetem Beugungsgitter, das komplette Schwingungs- bzw. Ramanstreupektrum (d.h. der Bereich von 0 bis ca. 4000 cm<sup>-1</sup>, auf den für alle bekannten Moleküle die Fundamentalschwingungsmoden begrenzt sind) simultan erfasst werden. Die starke Rayleighstreuung muss dabei durch ein Notchfilter unterdrückt werden, um ausreichend lange Integrationszeiten für die wenigen zu detektierenden Antistokesphotonen zu ermöglichen.

Auf der vom experimentellen Standpunkt her besonders interessanten Antistokes-Seite etwa sind auch bei einer typisch zu 10% angeregten CH-Streckschwingung in einer Probe nur wenige Photoelektronen pro Sekunde bei der entsprechenden Frequenzverschiebung von ca. 3000 cm<sup>-1</sup> zu registrieren. Da aber die Messung prinzipiell untergrundfrei ist, kann mit Messzeiten von typisch 1 min pro Verzögerungszeitpunkt bei guter Justierung des Experimentes eine vollständige Übersicht über die Besetzungsrelaxationsvorgänge erhalten werden. Wenn man zusätzlich die registrierten Stokespektren mit heranzieht, lassen sich die Messergebnisse direkt auf (relative) Schwingungsbesetzungen  $Dn_i = N_i/N_{ges}$  umrechnen:

$$\frac{N_i}{N_{ges}} = \frac{(n_{pr} - n_i)^4}{(n_{pr} + n_i)^4} \frac{1}{(1 - \exp(hn_i/k_B T))} \cdot \frac{I_i^{AS}}{I_i^{St}} \quad (4.4)$$

Hierbei bedeutet  $n_i$  die Frequenz der i-ten Schwingungsmode,  $N_i$  die Anzahldichte derjenigen Moleküle, auf denen  $n_i$  angeregt ist.  $N_{ges}$  ist die Anzahldichte aller in der Probe vorhandenen Moleküle des untersuchten Typs. Der Exponentialausdruck im Nenner beschreibt die thermische Besetzungsverteilung, wie sie sich durch die Gleichgewichtstemperatur der Probe (vor der Einwirkung des Anregungsimpulses) einstellt. In der Praxis müssen bei den registrierten Streuintensitäten noch experimentell bedingte Faktoren, in erster Linie Frequenzabhängigkeiten von z.B. Detektorempfindlichkeit oder Reflektivität des Gitters etc., berücksichtigt werden. Für die Zeitabhängigkeit der Besetzung einer einzelnen Mode ist dies zwar nicht von Bedeutung, wohl aber wenn man, wie in [95] gezeigt, die zeitliche Entwicklung der Summe aller Überschuss-Schwingungsquanten ermitteln und als Zusatzinformation zum Verständnis des Relaxationsschemas nutzen will.

Fasst man nun die transienten Änderungen der Besetzung nach einem Anregungsimpuls so auf, als wären sie durch eine „Schwingungstemperatur“  $T_S$  verursacht, so kann man  $N_i/N_{ges}$  durch den Boltzmannfaktor  $\exp(-hn_i/k_B T_S)$  ersetzen und erhält einen Ausdruck, der das Verhältnis von Stokes- zu Antistokes-Intensität mit  $T_S$  verknüpft. D.h., es kann die Schwingungstemperatur für alle beobachteten Moden als Funktion der Verzögerungszeit

ermittelt werden, und beispielsweise die interne Equilibrierung der Schwingungsmoden untereinander verfolgt werden. Ein Beispiel für die Anwendung dieser Darstellungsart wird in Kap. 5.2.1 vorgestellt. Dabei ist natürlich immer zu berücksichtigen, dass die solchermaßen definierte Schwingungstemperatur keinesfalls der Gleichgewichtstemperatur entspricht.

## 5 Ergebnisse

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die theoretischen und methodischen Grundlagen dieser Arbeit zusammengefasst wurden, sollen nun die in den Originalarbeiten veröffentlichten Ergebnisse in knapper Form unter Bezug auf die vorher gemachten Definitionen in einen Zusammenhang gestellt werden. Dabei richtet sich die Reihenfolge wie bereits erwähnt nicht unbedingt nach der Chronologie der Publikationen, sondern nach dem physikalischen Zusammenhang der untersuchten Phänomene. Zur besseren Lesbarkeit enthält dieses Kapitel wie die vorangegangenen Abschnitte einige wenige, besonders wichtige Abbildungen aus den Originalarbeiten (meist in komprimierter oder leicht modifizierter Form), sowie einige ergänzende Abbildungen von neuen, bislang noch nicht veröffentlichten Ergebnissen.

Anschaulich (aber natürlich stark vereinfacht) ausgedrückt begleitet das folgende Kap. 5 die Infrarot-Photonen der eingestrahnten Laserimpulse dabei, wie sie zunächst von einem Flüssigkeitsmolekül absorbiert und dann sukzessive in immer kleinere „Stücke“ zerlegt werden, bis sich schließlich ein neues thermisches Gleichgewicht in der Probe eingestellt hat.

Dieses Kapitel faßt dazu die Erkenntnisse aus den Originalarbeiten [III-V], [VII-X] und [XII] sowie einige noch unveröffentlichte Ergebnisse zusammen; die mehr methodisch angelegten Publikationen [I], [II], [VI] und [XI], die ja bereits in den Kapiteln 3 und 4 näher diskutiert wurden, werden im Folgenden zwar nicht explizit erwähnt, stehen aber natürlich in engem Sinnzusammenhang mit den übrigen, da sie eine unverzichtbare Basis für den erzielten Erkenntnisfortschritt bilden.

### 5.1 Dissipation von Überschuss-Schwingungsenergie

Dieser erste Teil widmet sich der Frage, auf welchen Wegen und mit Hilfe welcher Prozesse die Energiequanten hochfrequenter Schwingungsmoden von kleinen Molekülen in Quanten niedrigerer Energie aufgeteilt werden, oder anders ausgedrückt, welche Kanäle die Schwingungsrelaxation eines bestimmten Moleküls in der Flüssigkeit im Detail dominieren. Grundsätzlich sind solche Informationen über einzelne Relaxationsschritte experimentell nur dann zugänglich, wenn die am Prozess beteiligten Schwingungsmoden spektroskopisch aufgelöst werden können, also bei hinreichend unterschiedlichen Frequenzen liegen; zusätzlich muss aus messtechnischen Gründen entweder ein relativ hoher Raman-Streuquerschnitt oder eine ausreichende Infrarot-Aktivität plus Anharmonizität vorliegen, damit wie oben diskutiert eine Bestimmung der transienten Besetzungsdichten überhaupt möglich ist.

Ein Typ von Molekülen, der bei überschaubarem Schwingungsspektrum diesen Anforderungen gerecht wird, sind die sogenannten Haloforme  $\text{CHX}_3$ , wobei  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  oder  $\text{I}$  sein kann. Bei Raumtemperatur sind nur  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  flüssig. Von den 9 Normalmoden dieser Moleküle bleiben aufgrund der doppelten Entartung der symmetrischen Schwingungstypen 6 spektroskopisch eindeutig unterscheidbare Absorptions- bzw. Ramanbanden übrig. Dies sind die bei ca.  $3000 \text{ cm}^{-1}$  angesiedelte CH-Streckschwingung  $\nu_1$ , die deutlich niederfrequente CH-Biegeschwingung  $\nu_4$  (im Bereich um  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ), und die energetisch noch tiefer liegenden, jeweils symmetrischen und antisymmetrischen CX-Streck- und Biegeschwingungen  $\nu_2, \nu_5, \nu_3$  und  $\nu_6$  (die genauen Werte der Fundamentalfre-

quenzen der in dieser Arbeit hauptsächlich diskutierten Moleküle  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CDBr}_3$  sind in Tabelle 2 zusammengefasst). Alle Moden besitzen einen ausreichenden Raman-Streuerquerschnitt, so dass ihre Besetzung nach IR-Anregung mit Hilfe spontaner (Anti-Stokes) Ramanstreuung bis ins neue thermische Gleichgewicht verfolgt werden kann, was im Fall von Chloroform vor wenigen Jahren erstmals demonstriert wurde<sup>95</sup>.

**Tabelle 2:** Schwingungsfrequenzen aller Fundamentalmoden von  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CDBr}_3$ , nach steigender Frequenz geordnet.

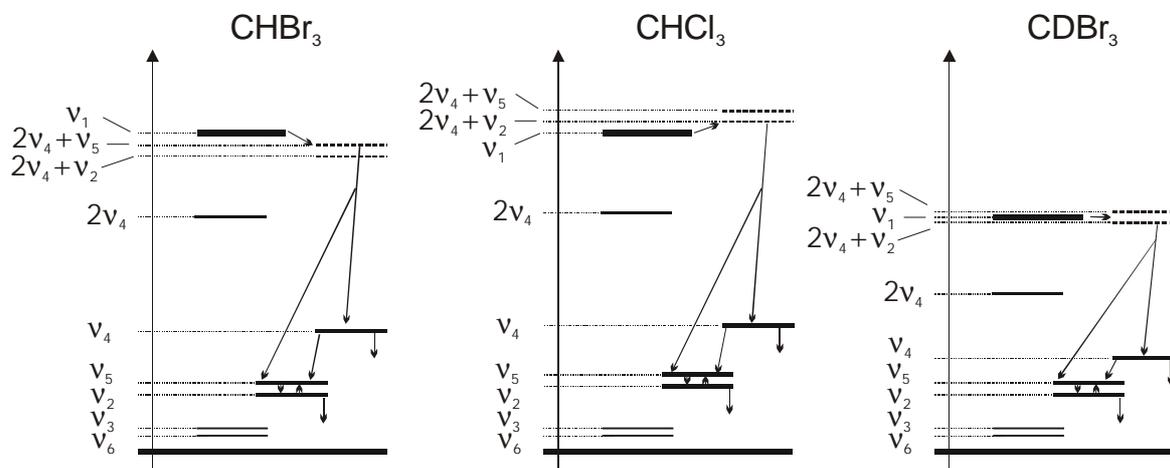
Schwingungsmode	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
	$\text{CHBr}_3$	$\text{CDBr}_3$	$\text{CHCl}_3$
$\nu_6$ (asymm. C-Br(Cl) Biege)	154	154	261
$\nu_3$ (symm. C-Br(Cl) Biege)	223	224	365
$\nu_2$ (symm. C-Br(Cl) Streck)	539	521	667
$\nu_5$ (asymm. C-Br(Cl) Streck)	655	635	760
$\nu_4$ (C-H(D) Biege)	1145	851	1216
$\nu_1$ (C-H(D) Streck)	3020	2252	3018

In den hier zusammengefassten Arbeiten steht Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) im Mittelpunkt, bei dem aufgrund einer im Vergleich zu Chloroform ca. doppelt so langen CH-Streckschwingungslebensdauer besonders genaue Messungen der Relaxationsraten möglich sind. Durch die Kombination beider experimentellen Techniken (IR/IR und IR/Raman) für Untersuchungen an reinem und deuteriertem Bromoform sowie entsprechender Isotopenmischungen ist es gelungen, das Relaxationsschema vollständig aufzuklären, und quasi isoenergetischen, intermolekularen Transfer von Schwingungsenergie eindeutig zu beweisen [III,V,VII]. Auf Basis dieser genauen Kenntnis der Relaxationsprozesse konnte eine erstmals systematisch untersuchte Intensitätsabhängigkeit der Relaxationszeit als nicht-exponentielle Relaxation durch Beteiligung der langlebigen Besetzung auf den tief liegenden Moden erklärt werden [IX]. Letzteres konnte ausgenutzt werden, um mit sehr hoher Genauigkeit die Temperaturabhängigkeit der CH-Besetzungsrelaxation von Bromoform zu messen [XII]. Die in diesem Zusammenhang gewonnenen neuen Erkenntnisse sind für den Test und die Weiterentwicklung bestehender theoretischer Modellierungen der Flüssigkeitsdynamik von großer Bedeutung.

### 5.1.1 Relaxationswege von Chloroform und Bromoform

Die beiden bei Raumtemperatur flüssigen Haloforme  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CHCl}_3$  sind seit vielen Jahren Gegenstand von zeitaufgelösten Untersuchungen mit dem Ziel, die Schwingungsrelaxation dieser „Modellsubstanzen“ aufzuklären.<sup>96-102</sup> Meist wurden in diesen Studien nicht die reinen Substanzen, sondern verdünnte Lösungen in anderen, im Infraroten weitgehend transparenten Lösungsmitteln spektroskopiert. Es wurden so eine ganze Reihe von Einzelinformationen zusammengetragen, die jedoch bis vor wenigen Jahren kein geschlossenes Gesamtbild darstellten, und nicht selten auch widersprüchlich interpretiert wurden. Erst mit der bahnbrechenden Arbeit von Graener et al.<sup>95</sup> konnte erstmals die Zeitabhängigkeit der Besetzung aller Schwingungsmoden einer reinen Flüssigkeit

(Chloroform) nach CH-Anregung experimentell beobachtet und durch ein schlüssiges Modell der ablaufenden Relaxationsschritte erklärt werden. Die aus den Experimenten gezogenen Schlussfolgerungen wurden erst kürzlich durch eine theoretische Arbeit in allen Einzelheiten bestätigt.<sup>103</sup> Für die vorliegende Arbeit wurden als Basis für die weiterführenden Fragestellungen in analoger Weise Bromoform und d-Bromoform analysiert [V, VII].



**Abbildung 10:** Energieniveauschemata von  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDBr}_3$ ; die Pfeile symbolisieren die bekannten Relaxationsschritte, die dick gestrichelten Niveaus bezeichnen jeweils die energetische Lage der wahrscheinlichen Akzeptorzustände.

Die Ergebnisse für die verschiedenen Moleküle zeigen wie erwartet einige Ähnlichkeiten, interessanterweise aber auch charakteristische Unterschiede, die einige generelle Aussagen über Schwingungsrelaxationsprozesse zulassen. Abbildung 10 fasst die Energieniveauschemata von  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CDBr}_3$  zusammen; zusätzlich ist für jedes Molekül die energetische Lage der beiden der CH-Streckschwingung nächst gelegenen möglichen Akzeptorzustände ( $2v_4 + v_2$  bzw.  $2v_4 + v_5$ ) mit eingezeichnet (dick gestrichelte Linien). Die aus den Experimenten identifizierten ersten Relaxationsschritte sind jeweils durch die Pfeile dargestellt, wobei die Daten nicht erlauben zu entscheiden, ob hierbei die Schwingungsquanten des jeweiligen Akzeptorzustandes zunächst alle auf dem ursprünglich angeregten Molekül verbleiben oder z.B. eines der  $v_4$ -Quanten sofort auf ein Nachbarmolekül übertragen wird. Unabhängig von dieser Frage liefern die Experimente zunächst einmal die interessante Erkenntnis, dass in allen Fällen ein einziger Prozess der die Rate bestimmende Schritt ist, alle anderen denkbaren Akzeptorzustände also zu deutlich geringeren Übergangswahrscheinlichkeiten führen. Diese Aussage wurde kürzlich für Chloroform auch aus theoretischen Rechnungen bestätigt.<sup>103</sup> Eine weitere Gemeinsamkeit aller 3 Moleküle ist, dass die CH(D)-Streckschwingung in 2 Quanten der CH(D)-Biegeschwingung  $v_4$  und ein Quant einer C-Cl bzw. C-Br-Streckschwingung  $v_2$  bzw.  $v_5$  „zerlegt“ wird. Letztere stehen in einem Umverteilungs-Gleichgewicht, das sich mit einer Zeitkonstanten von ca. 10 ps einstellt. Dennoch lässt sich aus den IR/Raman-Daten eindeutig erkennen, dass bei  $\text{CHCl}_3$  die Besetzung von  $v_2$  schneller ansteigt, bei  $\text{CHBr}_3$  dagegen die von  $v_5$ ; für  $\text{CDBr}_3$  ist keine eindeutige Aussage möglich. Dieser zunächst vielleicht überraschende Unterschied heißt nichts anderes als dass in jedem Fall der Pfad dominiert, bei dem die Energiedifferenz zwischen CH(D)-Streckschwingung und Akzeptorzustand am kleinsten ist (siehe Abbildung 10). Zieht man dazu noch die für die 3 Fälle gemessenen Relaxationszeiten bzw. -raten in Betracht ( $\text{CHCl}_3$ : 26 ps,  $\text{CHBr}_3$ : 51 ps,

CDBr<sub>3</sub>: 24 ps), so sieht man dass die Relaxationsraten  $(T_1)^{-1}$  eindeutig mit den relativen Energieabständen zwischen CH-Streckschwingung und Akzeptorzustand korreliert sind, und die Frage, ob die Energiedifferenz (das „Phonon“) dem thermischen Bad entnommen oder zugeführt wird, im wesentlichen keine Rolle spielt. Diese Gesamtsituation lässt den Schluss zu, dass die quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeiten einschließlich aller Symmetrieargumente für die eigentlichen Schwingungsquanten in allen 3 Fällen sehr ähnlich sind, und die gemessenen Unterschiede bei den Relaxationsraten vor allem durch die unterschiedlichen Energiedifferenzen verursacht sind. Diese Erkenntnis wird in der in Kap. 2.1 vorgestellten Beschreibung durch die Zustandsdichte  $r$  der Phononen des thermischen Bades realisiert, und passt somit ausgezeichnet zu den Niederfrequenz-Spektren (Kap. 3.3) bzw. molekulardynamischen Simulationen, die jeweils bei  $Dn = 100 \text{ cm}^{-1}$  ein deutlich kleineres  $r$  als bei  $Dn = 50 \text{ cm}^{-1}$  nahelegen.

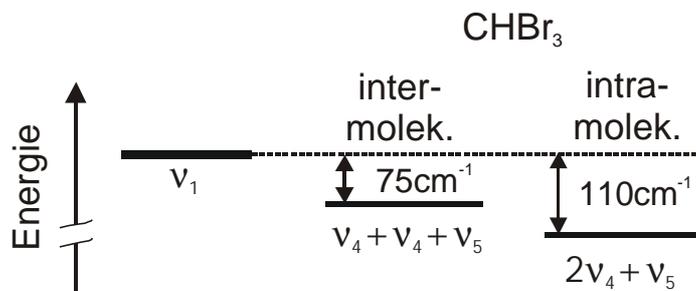
Natürlich liefern auch andere theoretische Beschreibungen wie etwa das IBC-Modell eine starke Abhängigkeit vom thermischen Bad, und prognostizieren insbesondere ebenfalls qualitativ richtig die Zunahme der Relaxationsrate mit abnehmender Energiefehlpassung von Anfangs- und Endzustand eines Relaxationsschrittes. Wenn daher im Folgenden nur noch auf die in Kap. 2.1 dargestellte Beschreibung Bezug genommen wird, so geschieht dies ausdrücklich immer mit dem impliziten Zusatz, dass auch die anderen theoretischen Modelle zur Diskussion herangezogen werden könnten; die Beschränkung auf die Formulierung von Kenkre et al.<sup>53</sup> ist der Meinung des Autors geschuldet, dass die dort geprägten Begriffe eine besonders knappe und prägnante Diskussion ermöglichen.

Im weiteren Verlauf der Relaxation sind sich die drei Substanzen wieder relativ ähnlich: die beiden CBr- bzw. CCl-Streckschwingungen  $\nu_2$  bzw.  $\nu_5$  sind deutlich langlebiger als die CH(D)-Moden, und relaxieren jeweils mit einer gemeinsamen effektiven Zeitkonstanten von ca. 600 ps (CBr) bzw. ca. 200 ps (CCl). Die beiden energetisch am tiefsten liegenden (und daher schon im Gleichgewicht signifikant thermisch besetzten) Schwingungen  $\nu_3$  bzw.  $\nu_6$  zeigen jeweils einen sehr langsamen Besetzungszuwachs, der eher noch langsamer als die Relaxation der darüber liegenden vonstatten geht und daher sehr wahrscheinlich nicht unmittelbar Teil eines spezifischen Relaxationsprozesses ist, sondern schlicht durch die erhöhte Proben temperatur durch die bereits relaxierte Energie zustande kommt.<sup>95</sup>

## 5.1.2 Intermolekularer Energietransfer

Im voran gegangenen Abschnitt wurde die Frage ausgespart, ob bei den im Detail vorgestellten Relaxationsschritten die einzelnen Schwingungsquanten innerhalb des ursprünglich angeregten Moleküls verbleiben, der Energietransfer also intramolekular erfolgt, oder ob auf intermolekularen Pfaden Schwingungsquanten auf umgebende Moleküle übertragen werden. Dies ist im allgemeinen aus den experimentellen Ergebnissen reiner Substanzen nicht unmittelbar abzuleiten, da ein angeregtes Schwingungsquant zur Transmissionsänderung in völlig gleicher Weise beiträgt, egal ob es sich auf dem zunächst angeregten oder einem benachbarten Molekül befindet (nur die gemessene Orientierungsrelaxationszeit könnte beeinflusst werden, jedoch sind die Mechanismen mit den hier verwendeten Messverfahren nicht zu unterscheiden). Der oben diskutierte erste Relaxationsschritt würde nun grundsätzlich eine solche Unterscheidungsmöglichkeit bieten, denn es macht infolge der Anharmonizität der Molekülpotentiale natürlich einen signifikanten spektroskopischen Unterschied, ob die beiden  $\nu_4$ -Quanten auf dem selben oder zwei verschiedenen Molekülen lokalisiert sind. Abbildung 11 veranschaulicht die unterschiedliche energetische Lage des Akzeptorzustandes für die beiden Situationen, d.h.

einen (teilweise) intermolekularen und den rein intramolekularen Relaxationsschritt. Wegen des sehr kleinen Raman-Streuerquerschnittes der  $n_4$ -Schwingung konnte jedoch diese Information nicht eindeutig aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitet werden. Aber die genaue Analyse der Daten, insbesondere die im Raman-Fall mögliche Betrachtung der pro CH-Streckschwingung bei der Relaxation besetzten tieferen Schwingungen gibt deutliche Hinweise darauf, dass der erste Schritt intramolekular erfolgt, zumindest in Bezug auf  $n_4$ .



**Abbildung 11:** Energie-Fehlanpassung des Akzeptorniveaus für den ersten Relaxationsschritt der CH-Streckschwingung ( $\nu_1$ ) von Bromoform für den Fall eines inter- oder intramolekularen Prozesses.

Um also der fundamentalen und bis dato ungeklärten Frage nachzugehen, ob intermolekularer, Zustands-spezifischer Transfer von Schwingungsenergie ein effizienter Kanal zur Energiedissipation ist oder die umgebenden Moleküle in erster Linie nur als – unspezifisches – thermisches Bad wirken, müssen spezielle experimentelle Bedingungen realisiert und deren Ergebnisse detailliert ausgewertet werden. Unter diesem Aspekt wurden die in [V] und [VII] veröffentlichten Experimente geplant, in denen Isotopenmischungen von Bromoform und d-Bromoform untersucht wurden. Durch die Deuterierung verschieben sich die Frequenzen von  $\nu_1$  und  $\nu_4$  sehr stark, während alle übrigen (CBr-) Schwingungen nahezu unverändert bleiben (vgl. Abbildung 10). Beobachtet man unter diesen Umständen die Besetzung der CBr-Streckschwingungen im IRDRS-Experiment über deren Kombinationston mit  $\nu_1$  (jeweils ca.  $10\text{-}15\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben gegen den Fundamentalübergang), so lässt sich ein intermolekularer Transfer eindeutig nachweisen, falls z.B. Besetzung auf den CBr-Streckschwingungen der CDBr<sub>3</sub>-Moleküle nach Anregung von CHBr<sub>3</sub> auftaucht (und umgekehrt). Genau dieser Nachweis ist in [V] und [VII] gelungen; eine selbstkonsistente Auswertung aller experimentellen Informationen auf der Basis eines geeigneten Ratengleichungsmodells ergab als dominierenden Prozess eine intermolekulare Umverteilung zwischen den CBr-Streckschwingungen beider Isotopen mit einer Umverteilungszeit von  $25\pm 15$  ps. Als Zusatzinformation wurde hierbei die Lebensdauer des Obertones  $2n_4$  von CHBr<sub>3</sub> zu 3 ps bestimmt. Diese Mode liegt ziemlich exakt bei der gleichen Frequenz wie die CD-Streckschwingung von CDBr<sub>3</sub> und muss daher bei der Auswertung entsprechend berücksichtigt werden. Es gab jedoch keine Hinweise darauf, dass zwischen diesen beiden Energieniveaus merklicher intermolekularer Energietransfer stattfindet. Hintergrund dürften die unterschiedlichen Symmetrien der Wellenfunktionen dieser beiden Zustände sowie die relativ geringe Übergangswahrscheinlichkeit infolge der größeren Anzahl von zu ändernden Quantenzahlen sein. Aus der detaillierten Auswertung von transienten Stokes-Differenzspektren nach Anregung der CH-Streckschwingung [III] konnten deutliche Hinweise auf einen ähnlich effizienten intermolekularen Energietransfer

zwischen den CCl-Streckschwingungen in flüssigem, reinem Chloroform erarbeitet werden.

Da der relativ effiziente Transfer zwischen den CBr- bzw. CCl-Streckschwingungen trotz deren Energiefehlانpassung von ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  geschieht, kann angenommen werden, dass ein wahrhaft isoenergetischer intermolekularer Transfer noch deutlich schneller erfolgen kann und damit wesentlichen Anteil am Relaxationsgeschehen hat. In einer reinen Substanz kann, wie bereits erwähnt, diese Information mit den hier eingesetzten spektroskopischen Methoden prinzipiell nicht gewonnen werden. Eine Idee, wie die Information aus einer Serie von Experimenten an geeigneten binären Mischungen dennoch erarbeitet werden kann, wird im Ausblick (Kap. 6) diskutiert.

### 5.1.3 Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit der Relaxation

Der vorangegangene Abschnitt hat gezeigt, dass es erst auf der Basis einer detaillierten Kenntnis des Relaxationsschemas von Flüssigkeitsmolekülen möglich wird, mit Hilfe gezielter Experimente weiterführende Informationen über die Natur einzelner Relaxationskanäle (hier z.B. die Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularen Prozessen mit Hilfe von verschiedenen Isotopen) zu erarbeiten. Im Folgenden wird nun erläutert, dass auf der gleichen Basis eine Abhängigkeit der gemessenen Schwingungslebensdauern von der Anregungsintensität schlüssig erklärt werden kann, und dieses Wissen wiederum eine besonders genaue Messung anderer Abhängigkeiten, hier als Beispiel die Abhängigkeit von der Proben temperatur, ermöglicht.

Der Schlüssel zum Verständnis für den Einfluss der Anregungsintensität auf die gemessene CH-Streckschwingungslebensdauer liegt beim Bromoform in der langlebigen Besetzung auf den tief liegenden CBr-Schwingungen (Relaxationszeit mehrere 100 ps, d.h. deutlich länger als CH-Lebensdauer) einerseits, und dem ersten Relaxationsschritt andererseits, bei dem ein CBr-Streckschwingungsquant entsteht. Wie in [IX] ausführlich diskutiert, ist die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Relaxationsschritt erhöht (in harmonischer Näherung um einen Faktor 2), wenn auf dem Akzeptormolekül bereits ein CBr-Quant angeregt ist, in dieser Quantenzahl also eine Veränderung von 1 nach 2 (statt von 0 nach 1) auftritt. Mit zunehmender Pumpintensität steigt aber die Dichte angeregter Moleküle und damit die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül mit noch angeregtem CH-Quant ( $n_l$ ) sich in der Nachbarschaft eines Moleküls befindet, das von einem schon vorher erfolgten Relaxationsprozess ein CBr-Streckschwingungsquant trägt. Dem in [V,VII] nachgewiesenen intermolekularen Transfer zufolge kann letzteres auch auf das CH-angeregte Molekül selbst übertragen werden. Damit sind in jedem Fall an dem Relaxationsschritt für  $n_l$  auch Prozesse mit der erhöhten Übergangswahrscheinlichkeit beteiligt. Dies bewirkt eine im Laufe der Zeit zunehmende Beschleunigung der Relaxation, die dann nicht mehr als einfach exponentielles Abklingen zu beschreiben ist. Die korrekte Lösung für die Zeitabhängigkeit der Besetzung lautet in diesem Fall [IX]:

$$\Delta a_{rf}(t) = - \frac{s_{12} N \ell n_1^0 g}{\exp [gt/T_1] + [g - 1]}. \quad (5.1)$$

Dabei bedeutet  $s_{12}$  den Absorptions-Wirkungsquerschnitt für den ( $v = 1 \rightarrow v = 2$ ) Übergang der CH-Streckschwingung,  $N$  die gesamte Anzahl dichte von Molekülen in der Probe,  $\ell$  deren Länge;  $T_1$  bezeichnet die „wahre“ Schwingungslebensdauer (Grenzwert für niedrige Anregungsenergie dichte), und  $g$  ist ein Effizienzfaktor, der im wesentlichen die Zahl der pro relaxiertem CH-Streckschwingungsquant besetzten CBr-Streckschwingungen

beschreibt. Misst man nun die CH-Lebensdauer von Bromoform als Funktion der Anregungsenergiedichte, so findet man mit zunehmender Energiedichte ein charakteristisches Sättigungsverhalten für die Maximalamplitude der beobachteten Absorptionzunahme, sowie eine Beschleunigung von deren Abklingverhalten. Mit diesen Informationen kann die Amplitude jeder Messung aus der Serie eindeutig auf relative Maximalbesetzung  $n_1^0$  umskaliert werden, so dass schließlich auf Basis von Gl. (5.1) die „wahre“ Relaxationsrate bzw. Lebensdauer  $T_1$  für jeden einzelnen Messpunkt berechnet werden kann. Tatsächlich findet man experimentell, dass dieses  $T_1$  im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Anregungsintensität ist. Passt man die Messkurven fälschlicherweise mit einfach exponentiellem Abklingen an, so erhält man stattdessen stark abnehmende Relaxations-Zeitkonstanten (bei der in [IX] verwendeten Maximalintensität von 50% der Sättigungsenergiedichte mehr als 20% Abnahme). Dieser Effekt erklärt sehr schön die zum Teil recht unterschiedlichen, eindeutig außerhalb aller Unsicherheiten voneinander abweichenden, Lebensdauern der CH-Streckschwingungen von Haloformen, die in der Vergangenheit publiziert worden sind (z.B. von  $< 30$  ps bis 50 ps im Fall von Bromoform<sup>97,100,102,V</sup>).

Die obigen Erkenntnisse haben noch einen erfreulichen „Nebeneffekt“: misst man die CH-Relaxation wiederholt mit verschiedenen Intensitäten, so kann man eine Reihe statistisch unabhängiger Werte für die wahre Relaxationsrate (also deren Grenzwert für niedrige Anregungsenergien) berechnen, dabei noch zusätzlich vom guten Signal/Rausch-Verhältnis der Messungen bei hohen Intensitäten profitieren, und damit schließlich durch Mittelung aller erhaltenen Messungen Daten mit hoher Messgenauigkeit erhalten. Genau dieses Verfahren wurde kürzlich vom Autor verwendet, um die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsrelaxation von Bromoform zu bestimmen [XII]. Dabei stellte sich heraus, dass ausgehend von Raumtemperatur (298 K) eine Temperaturerhöhung um 60 K nur eine relativ schwache Beschleunigung der Schwingungsrelaxation um ca. 7% bewirkt. Diese Änderung ist deutlich kleiner als es z.B. die Besetzungsfaktoren in Gl. (2.4) erwarten lassen. Damit kann, in der gewählten theoretischen Beschreibung, gefolgert werden, dass sich entweder die Zustandsdichte der niederfrequenten Flüssigkeitsmoden oder das Kopplungs-Matrixelement durch die erhöhte Temperatur um mehr als 10% verringern. Um diese Fragen definitiv zu entscheiden, wären – derzeit noch nicht verfügbare – genaue Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit der niederfrequenten Zustandsdichte von Bromoform nötig.

Eine interessante Zusatzinformation konnte bei den in [XII] berichteten Experimenten aus der Auswertung der Orientierungskorrelationszeiten gewonnen werden: da diese sich als völlig unabhängig von der Besetzungsdichte der CH-Streckschwingung herausstellten, ist offensichtlich die nicht-oszillatorische Bewegung in der Flüssigkeit auch bei relativ hoher Besetzungsdichte von 20% noch ungestört von den Molekülschwingungen. Dies ist ein zusätzlicher Beleg dafür, dass die oben erläuterte Methode, aus Messungen bei hoher Anregungsdichte die Relaxationsrate für den Grenzfall kleiner Anregungsenergien zu bestimmen, korrekte Ergebnisse liefert. Zudem wird damit auch die Anwendbarkeit des theoretischen Modells<sup>53</sup> bekräftigt.

## 5.2 Thermalisierung der dissipierten Energie

Die im Kap. 5.1 zusammengefassten Ergebnisse haben sich mit dem Problem befasst, wie schnell und mit welchen spezifischen Prozessen die in hochfrequenten Molekülschwingungen steckende Energie in kleinere Quanten zerlegt, also auf molekulare Bewegungen

geringeren Energieinhaltes verteilt wird. Am Ende dieser Relaxationsvorgänge steht ein neues thermisches Gleichgewicht, mit einer erhöhten Temperatur infolge der absorbierten und im Anregungsvolumen dissipierten Laserimpulsenergie. Damit stellt sich zum einen die Frage, in welcher Weise die relaxierte, aber zunächst in der unmittelbaren Umgebung der primär angeregten Moleküle deponierte Energie thermalisiert und sich im gesamten Anregungsvolumen verteilt. Zum anderen ist aber auch dann noch kein Gleichgewicht erreicht, da nun makroskopisch das erhitzte Anregungsvolumen eine thermische Ausdehnung durchführen muss und sich schließlich durch Wärmeleitung wieder abkühlt, bis der Temperaturgradient abgebaut ist. Zu all den genannten Prozessen, die auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, konnten mittels zeitaufgelöster Laserexperimente interessante neue Ergebnisse gewonnen werden. Die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Arbeiten werden im Folgenden wiedergegeben. Als erstes werden in Kap. 5.2.1 Untersuchungen an reinem Chloroform vorgestellt [IV], die sich praktisch lückenlos an die Ergebnisse zur Schwingungsrelaxation in Haloformen anschließen. Dabei stehen die makroskopischen Effekte mit ihren vergleichsweise langsamen Zeitskalen (Nano- bis Millisekunden) im Mittelpunkt. Danach wendet sich Kap. 5.2.2 der mikro- bzw. nanoskopischen Situation in einem anderen Typ von Proben, den sogenannten Mikroemulsionen, zu. Hier werden Wasser-Nanotröpfchen als ultraschnelles, optisch auszulesendes Thermometer eingesetzt, und damit die Thermalisierung (Zeitskala Piko- bis Nanosekunden) innerhalb des Anregungsvolumens studiert [VIII,X]. Interessanterweise stellt sich bei all diesen Untersuchungen heraus, dass das makroskopische Konzept der Wärmeleitung bis herab zu molekularen Distanzen verwendbar ist.

### 5.2.1 Thermalisierung in Chloroform

Für die Untersuchungen zur Thermalisierung der relaxierten Schwingungsenergie in reinen Flüssigkeiten wurde Chloroform ausgewählt, da es eine Reihe von günstigen Voraussetzungen für diese Experimente bietet. Zunächst war das Relaxationsverhalten durch die erwähnten IR/Raman-Experimente vollständig bekannt<sup>95</sup>; insbesondere ist die Thermalisierung der Schwingungsenergie innerhalb 1 ns vollständig abgeschlossen. Zudem lässt sich aus der Ramanstreuung, genauer dem Verhältnis von Antistokes- zu Stokes-Streuung die Proben temperatur ermitteln (vgl. Kap. 4.2); in den ersten ca. 500 ps nach der Anregung ist dies natürlich keine Gleichgewichts- sondern eine „Schwingungstemperatur“. Aus der entsprechenden Auswertung eines zeitaufgelösten Experiments konnte gefolgert werden, dass nach 1 Nanosekunde alle noch besetzten Schwingungsmoden die gleiche Temperatur haben, sich also ein diesbezügliches Gleichgewicht eingestellt hat. Die ermittelte Temperatur von etwas über 340 K liegt eindeutig über dem Siedepunkt von Chloroform (ca. 334 K); in der Tat kann man unter diesen Bedingungen die Bildung kleiner Bläschen in der Küvette beobachten. Bleibt also die Frage, auf welcher Zeitskala die dazu nötige Volumenausdehnung und Verdampfung stattfindet, und ob der Konkurrenzprozess der Wärmediffusion in die „kalte“ Probe außerhalb des erhitzten Fokallvolumens hierbei eine Rolle spielt.

Zur zeitaufgelösten Messung der Expansionseffekte wurde ausgenutzt, dass bei Volumenausdehnung in erster Näherung der Brechungsindex proportional zur Dichte abnimmt und daher eine vom räumlichen Anregungsprofil bestimmte, transiente Gradientenindex-Linse entsteht. Damit kann durch ein angepasstes cw-Laserbündel die Volumenausdehnung über dessen geometrische Veränderung bei Durchgang durch das Anregungsvolumen detektiert werden. Konkret wurde ein He-Ne-Laser bei 632.8 nm Wellenlänge in das Anregungsvolumen fokussiert und nach Durchgang durch die Probe

mit einer Linse auf eine schnelle Silizium-Photodiode (Anstiegszeit 200 ps, Detektorfläche  $0.04 \text{ mm}^2$ ) fokussiert, die aufgrund ihrer geringen Größe zugleich als Apertur wirkt. Das Signal von dieser Photodiode wurde mit einem 500 MHz Digital-Oszilloskop registriert. Wie in [IV] im Detail beschrieben, kann aus diesen Experimenten eine Reihe wichtiger Erkenntnisse abgeleitet werden:

- (1) Während der ersten 200 ns nach der Anregung tritt keine messbare Volumenausdehnung auf; es ist also unter allen Umständen korrekt, für die transienten Pump-Probe-Experimente dieser Arbeit von einer konstanten Dichte (isochore Zustandsänderung) auszugehen, da dort die maximale Verzögerungszeit bei 4 ns liegt.
- (2) Die Volumenexpansion erfolgt auf einer typischen Zeitskala von 10 bis 100  $\mu\text{s}$ , auch dann wenn die Temperaturerhöhung groß genug ist, um eine Blasenbildung, also Verdampfen zu ermöglichen.
- (3) Der langsamste Prozess ist schließlich die Wärmeleitung, die den räumlichen Temperatur- (und damit auch Dichte-) Gradienten mit einer Zeitkonstanten von ca. 5 ms ausgleicht. Diese Zeit ist voll kompatibel mit der Vorstellung von Wärmediffusion aufgrund eines Temperaturgradienten mit einer charakteristischen Länge von 20  $\mu\text{m}$ . Letzteres entspricht recht gut den experimentell verwendeten Bündelradien im Fokus des Anregungsimpulses.

Die gemachten Aussagen gelten analog für alle Flüssigkeiten mit ähnlichen Absorptionskonstanten (CH-Streckschwingung von reinem Chloroform:  $\alpha \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ ) und Wärmeleitungsparametern. Geht man dagegen zu Materialien mit deutlich stärkerer Absorption wie z.B. Wasser (OH-Streckschwingungsbande:  $\alpha \approx 12000 \text{ cm}^{-1}$ ), so können wesentlich höhere Temperatur- und Druckänderungen entstehen. Auch die Blasenbildung kann in diesem Fall deutlich schneller (innerhalb von weniger als  $1 \mu\text{s}^{104}$ ) auftreten. Für Experimente an solchermaßen stark absorbierenden Proben müssen also, zumal bei kurzen Schwingungsdauern, thermische (bzw. Druck-) Effekte in jedem Fall in die Analyse der untersuchten Moleküldynamik einbezogen werden. Für alle hier untersuchten Flüssigkeiten, insbesondere die in Kap. 5.1 diskutierten reinen Haloforme spielen diese Effekte im allgemeinen keine Rolle, nicht zuletzt wegen der in [XII] gefundenen schwachen Abhängigkeit der CH-Schwingungsrelaxation von Bromoform von der Proben temperatur.

## 5.2.2 Ultraschnelle Kühlung inverser Mizellen

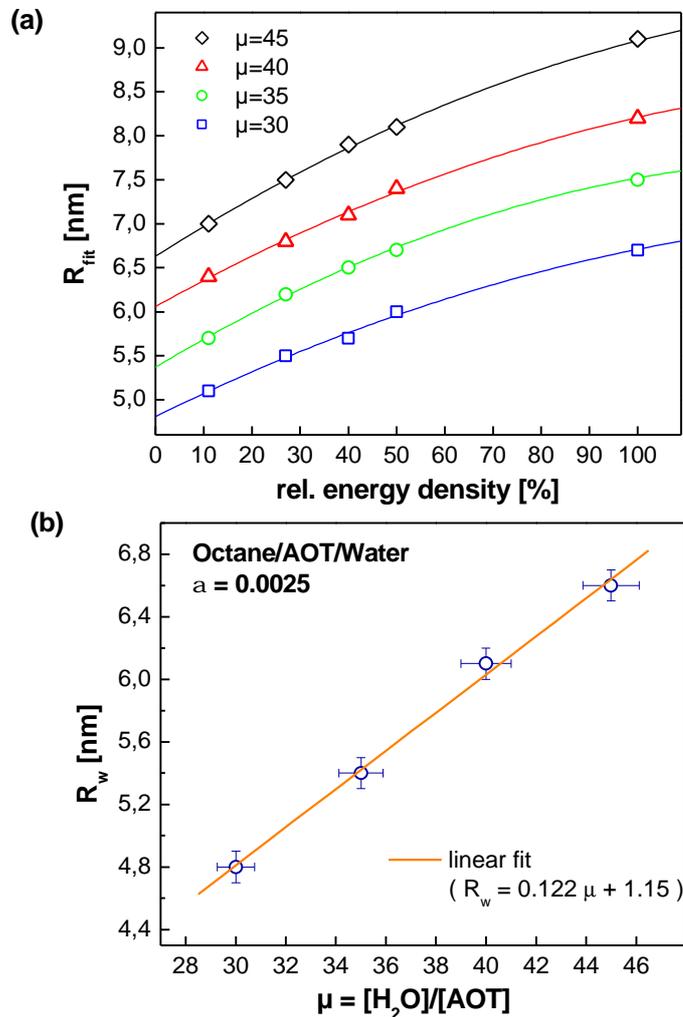
In Mikroemulsionen lassen sich die im vorigen Abschnitt makroskopisch als langsamster Prozess beobachteten Wärmeleitungsphänomene sehr schön auf einer sehr viel kleineren Längenskala (Nanometer) studieren. Eine Mikroemulsion ist allgemein ein ternäres Gemisch aus einer hydrophilen, einer hydrophoben und einer amphiphilen Substanz, dem sogenannten Tensid, das eine Mischbarkeit der eigentlich miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten vermittelt. Je nach Zusammensetzung und Temperatur bilden sich verschiedenste Mikro- der Nanostrukturen aus<sup>105</sup>. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde speziell eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion ausgesucht, bei der – wie der Name schon impliziert – Wasser als Minoritätsphase kleine, nur wenige Nanometer große, von einer Monolage Tensidmolekülen umschlossene Tröpfchen, sogenannte inverse Mizellen bildet. Alle hier diskutierten Ergebnisse wurden an Mischungen aus Oktan,  $\text{H}_2\text{O}$  und AOT (Natriumdioctyl-sulfosuccinat) erzielt. Diese Kombination hat einige für die durchgeführten Experimente sehr günstige Eigenschaften:

- (1) Bei niedrigen Wasserkonzentrationen bilden sich kugelförmige Wassertröpfchen, sogenannte inverse Mizellen, deren Größe in relativ weiten Konzentrationsbereichen linear vom Teilchenzahlverhältnis  $\mu = [\text{AOT}]/[\text{H}_2\text{O}]$  abhängt.
- (2) Die OH-Streckschwingungsbande des Wassers ist spektral von den Banden sowohl von Oktan als auch AOT klar getrennt; insbesondere hat AOT als ionisches Tensid keine eigenen OH-Gruppen.
- (3) Die Schwingungsrelaxation der OH-Streckschwingung von Wasser und die daran anschließende Thermalisierung der relaxierten Energie geschieht innerhalb von 1 ps,<sup>106-110</sup> d.h. bei Verwendung der hier eingesetzten Impulse von 2.5 ps Dauer kann eine instantane, selektive Aufheizung der Wasserkerne der inversen Mizellen durch die IR-Anregungsimpulse realisiert werden.
- (4) Aufgrund des Wasserstoffbrücken-Netzwerkes im flüssigen Wasser reagiert dessen OH-Streckschwingungsbande sehr empfindlich auf Temperaturveränderungen; speziell findet man im Spektralbereich zwischen 3150 und 3350  $\text{cm}^{-1}$  einen linearen Zusammenhang zwischen Temperaturerhöhung  $DT$  und der resultierenden Absorptionsänderung  $Da$ , d.h. ein IR-Abfrageimpuls in diesem Bereich kann als ultraschnelles Thermometer für die Temperatur in den Wassernanotröpfchen eingesetzt werden.

Unter Ausnutzung dieser Eigenschaften wurden mit Hilfe der IRDRS ps-Temperatursprung-Experimente an Wasser/AOT/Oktan-Mikroemulsionen durchgeführt und analysiert [VIII,X]. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind die folgenden:

- (a) Nach dem Temperatursprung durch den Anregungsimpuls beobachtet man einen nichtexponentiellen Abfall der Temperatur der Wasser-Nanotröpfchen, der umso langsamer vonstatten geht, je größer  $\mu$  und damit der Tröpfchenradius ist. Das Abklingverhalten kann nahezu perfekt durch Wärmeleitung beschrieben werden; es zeigt sich, dass als Modell ein einzelnes kugelförmiges Wassertröpfchen mit Radius  $R$  in einer unendlich ausgedehnten Oktan-Umgebung ausreichend ist. Erst zu sehr späten Zeiten (nach ca. 1 ns) werden kleine Abweichungen beobachtet, die dadurch verursacht sind, dass die sich ausbreitenden Temperaturprofile der einzelnen Tröpfchen ihre jeweiligen nächsten Nachbarn erreichen. Insgesamt kann damit aus einer Serie von Experimenten an Proben mit unterschiedlichem  $\mu$  der jeweilige Tröpfchenradius aus einer Anpassung der Messkurven mit einer numerischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung mit  $R$  als einzig freiem Parameter bestimmt werden.
- (b) Die Berücksichtigung der monomolekularen AOT-Hülle der inversen Mizellen ändert die Qualität der Anpassung nicht, solange guter Wärmekontakt (Wärmeleitfähigkeit gleich oder besser wie Oktan) angenommen wird, bei schlechterem Kontakt werden die Anpassungen schlechter. Daraus kann geschlossen werden, dass AOT einen sehr effizienten Wärmeübergang zwischen Wasser und Öl ermöglicht.
- (c) Obwohl die Maximaltemperatur der Wasserkerne unmittelbar nach dem Temperatursprung bei bis zu 100°C liegt (und damit weit oberhalb des Stabilitätsbereiches der Mikroemulsionen im thermischen Gleichgewicht), beobachtet man keinerlei Hinweise auf eine Entmischung. Offensichtlich überstehen die inversen Mizellen also die nur für einige 100 ps vorhandenen hohen Temperaturen unbeschadet, d.h. die Dissoziations- bzw. Restrukturierungsprozesse der Mikroemulsion geschehen offenbar auf einer deutlich langsameren Zeitskala von zumindest Nanosekunden. Diese Erkenntnis ist für technologische Anwendungen von Mikroemulsionen sehr interessant: denkt man z.B. an den Einsatz von inversen Mizellen als Nanoreaktoren, so könnten durch Aufhei-

zung mit ultrakurzer IR-Impulsen wohldefinierte Temperaturen für ultrakurze Zeitintervalle hergestellt werden, und so chemische oder biologische Reaktionen in wässriger Lösung unter Umständen sehr exakt gesteuert werden.



**Abbildung 12:** (a) Aus Anpassungen an zeitaufgelöste Messungen an Wasser/AOT/Oktan-Mikroemulsionen erhaltene Tröpfchenradien, als Funktion der relativen Anregungsenergiedichte; (b) aus (a) extrapolierte Werte für die Radien des Wasserkerns der inverser Mizellen als Funktion von  $\mu$ .

Einige Zusatzerkenntnisse wurden kürzlich durch neue, noch unveröffentlichte Experimente erarbeitet: Variiert man die Höhe des anfänglichen Temperatursprungs  $DT$  (also die Anregungsenergiedichte), und passt wieder alle erhaltenen Messkurven durch die Wärmeleitungsgleichung unter Verwendung der Gleichgewichtsparameter an, so ergibt sich eine scheinbare Zunahme der ermittelten Tröpfchenradien mit zunehmender Anfangstemperatur (Abbildung 12 a). Diese Zunahme kann nicht durch eine Volumenausdehnung erklärt werden, da diese für die gegebene Situation weniger als 1% beträgt; auch die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Parameter der Wärmeleitung (Dichte  $r$ , Wärmekapazität  $c$ , Wärmeleitfähigkeit  $I$ ) erklärt den Effekt nicht annähernd.

Für eine verlässliche Größenbestimmung der Wasserkerne von inversen Mizellen muss man sich daher auf die Messungen bei kleinen  $DT$  bzw. die Extrapolation der in Abbildung 12 a gezeigten Abhängigkeiten auf  $DT \rightarrow 0$  beziehen. Die solchermaßen erhaltenen Werte für  $R$  (Abbildung 12 b) sind im Einklang mit der Literatur wiederum direkt proportional zu  $\mu$ , und erlauben es damit, aus dem Vergleich mit einer geometrischen Betrachtung die Kopfgruppenfläche<sup>105</sup>  $A_H$  von AOT zu ermitteln. Für die gezeigten Daten ergibt sich  $A_H = 0.72 \text{ nm}^2$ .

Für die Verlangsamung der Temperatur-Relaxation mit zunehmender Anfangstemperatur läßt sich eine plausible, qualitative Erklärung finden: im Gleichgewicht entspricht die Anordnung der AOT-Moleküle in der Hülle der inversen Mizelle naturgemäß einem Energieminimum; jede Temperaturerhöhung stellt aber einen Nichtgleichgewichtszustand dar, auf den das System reagiert, um die Konfiguration zum neuen Energieminimum des angestrebten neuen Gleichgewichtszustandes zu erreichen. Im Extremfall hoher Temperaturen entspräche das neue Gleichgewicht der völligen Auflösung der AOT-Hülle. Die beginnenden Prozesse der Restrukturierung der Hülle der Mizelle verbrauchen aber einen Teil der thermischen Energie, der zunächst für die Wärmeleitung nicht mehr zur Verfügung steht. Erst wenn im Rahmen der Abkühlung die AOT-Monolage sukzessive wieder in die Anfangskonfiguration zurück kehrt, wird die gespeicherte (potentielle) Energie wieder frei und in den Prozess der Wärmeleitung einbezogen. Insgesamt trägt dieser Prozess ganz klar zu einer Verlangsamung der Temperaturabnahme bei. Inwieweit sich auf Basis dieser Idee eine quantitativ richtige Beschreibung finden lässt, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen.

Abschließend kann man die oben erhaltene Erkenntnis aufgreifen, dass das makroskopische Konzept der Wärmeleitung abgesehen von den eventuellen strukturellen Veränderungen auch auf der Nanometerskala uneingeschränkt verwendbar ist, und daran die Frage anknüpfen, ob dieses Konzept auch bis zu molekularen Längenskalen herab gültig bleibt. Als Vergleichsgröße eignet sich am besten der Parameter  $R^2/(4c^2)$  (wobei  $c = l/rc$ ), der so etwas wie eine charakteristische Zeitkonstante des Temperaturverlaufes darstellt. Für die oben beschriebenen Mikroemulsionen ergibt sich z.B. bei einem Tröpfchenradius von  $R = 10 \text{ nm}$  ein Wert von 250 ps. Betrachtet man nun in gleicher Weise zeitaufgelöste Experimente an flüssigem Wasser<sup>111,107</sup>, so kann man ein einzelnes, zunächst schwingungsangeregtes Molekül, das im Mittel innerhalb weniger als 1 ps seine Schwingungsenergie an die unmittelbaren Nachbarn abgegeben hat, als heiße „Kugel“ ansehen. Geht man vereinfachend davon aus, dass die gesamte Schwingungsenergie auf das ursprünglich angeregte Molekül und die erste Schale seiner nächsten Nachbarn verteilt ist (eine analoge Betrachtung für gelöste Farbstoffmoleküle erwies sich als sehr brauchbar<sup>112</sup>), so lässt sich als Radius der Anfangs-Temperaturverteilung der aus Röntgenstreudaten<sup>113</sup> bekannte Abstand nächster Nachbarn von 0.28 nm in flüssigen Wasser bei Raumtemperatur annehmen. Eingesetzt in  $R^2/(4c^2)$  mit  $c = 0.146 \text{ nm}^2/\text{ps}$  für  $\text{H}_2\text{O}$  ergibt dies einen Wert von 135 fs, der sehr gut mit den in Ref. [107] publizierten Ergebnissen kompatibel ist. Auch wenn die endgültige Klärung der Anwendbarkeit der makroskopischen Beschreibung von Wärmeleitung auch auf die Längenskalen sehr kleiner Moleküle zukünftigen gezielten Experimenten vorbehalten bleiben muss, ist doch die obige Diskussion ein deutlicher Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird mit zeitaufgelösten IR/IR- und IR/Raman- Pump-Probe-Experimenten eine Reihe neuer Erkenntnisse über elementare Energietransferprozesse in Flüssigkeiten gewonnen. Neben verschiedenen methodischen Weiterentwicklungen insbesondere der Infrarot-Doppelresonanz-Spektroskopie sind vor allem folgende Ergebnisse von Bedeutung:

- Detaillierte Aufklärung der Schwingungsrelaxation von Haloformen;
- Nachweis und Identifikation einzelner Prozesse des intermolekularen Transfers von Schwingungsenergie;
- Beobachtung und Erklärung der Intensitätsabhängigkeit der Relaxation der CH-Streckschwingung von Bromoform;
- Präzise Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Relaxation der CH-Streckschwingung von Bromoform;
- Beobachtung der Thermalisierung von absorbiertem Laserimpuls-Energie auf Zeitskalen von Piko- bis Millisekunden am Beispiel Chloroform;
- Beobachtung der Thermalisierung nach Laser-induziertem Temperatursprung an Wasser-Nanotröpfchen (inverse Mizellen) in Mikroemulsionen.

Aus dem erzielten Erkenntnisfortschritt ergeben sich naturgemäß auch verschiedene Ansatzpunkte für weiter führende Untersuchungen; es seien hier nur zwei Beispiele exemplarisch genannt:

- Bereits bearbeitet wird die Frage, wie sehr der intermolekulare Energietransfer vom relativen Energieabstand der beteiligten Molekülzustände abhängt; besonders interessant ist hier, wie in Kap. 5 schon erwähnt, das Problem der wahrhaft isoenergetischen Übertragung von Schwingungsquanten zwischen Molekülen. Erste Ergebnisse an binären Mischungen von Chloroform und Bromoform, die anstelle der (nicht unterscheidbaren) Frequenzlage die unterschiedliche Relaxationsdynamik von deren CH-Streckschwingungen als „Messsonde“ ausnützen, deuten darauf hin, dass dieser Prozess mit hoher Effizienz stattfindet.
- Noch in Planung ist der Aufbau eines experimentellen Systems, mit dem die in Kap 3.3 vorgeschlagenen Drei-Impuls-Experimente mit stimulierter Ramanverstärkung als Abfrageprozess realisiert werden können. Auf der Basis heute kommerziell erhältlicher Lasersysteme mit ca. 1 ps Impulsdauer und 1 kHz Impulsfolgefrequenz (oder mehr) sollten Untersuchungen diesen Typs mit, gegenüber den hier gezeigten ersten Daten, deutlich besserer Messgenauigkeit und dem optimalem Kompromiss zwischen Zeit- und Frequenzauflösung möglich sein.

## 7 Literatur

- <sup>1</sup> J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*, (Butterworth, London 1982).
- <sup>2</sup> P.L. Luisi, B.E. Straub, Ed., *Reverse Micelles* (Plenum, New York 1984).
- <sup>3</sup> A.H. Zewail, *Femtochemistry -- Ultrafast Dynamics of The Chemical Bond*, Vol. I and II, World Scientific, New Jersey, Singapore (1994).
- <sup>4</sup> A.H. Zewail (ed.), *The Chemical Bond - Structure and Dynamics*, Academic Press, Boston (1992)
- <sup>5</sup> A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000)
- <sup>6</sup> M. Gutmann, D. M. Willberg, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **97**, 8048 (1992).
- <sup>7</sup> E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, and A. H. Zewail, *Nature* **355**, 66 (1992).
- <sup>8</sup> E. W.-G. Diau, J. L. Herek, Z. H. Kim, and A. H. Zewail, *Science* **279**, 847 (1998).
- <sup>9</sup> D.H. Paik, T.M. Bernhardt, N.J. Kim and A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **115**, 612 (2001).
- <sup>10</sup> A. Tramer, Ed., *Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems* (Woodbury, New York 1996).
- <sup>11</sup> T. Elsaesser, S. Mukamel, M.M. Murnane, N.F. Scherer, *Ultrafast Phenomena XII*, Springer, Berlin 2000).
- <sup>12</sup> S. Schmidt, T. Arlt, P. Hamm, C. Lauterwasser, U. Finklele, G. Drews and W. Zinth, *Biochim. et Biophys. Acta* **1144**, 385-390 (1993).
- <sup>13</sup> S. Schmidt, T. Arlt, P. Hamm, H. Huber, T. Nägele, J. Wachtveitl, M. Meyer, H. Scheer, W. Zinth, *Chemical Physics Letters* **223**, 116 (1994).
- <sup>14</sup> P. Hamm, W. Zinth, *J. Phys. Chem.* **99**, 13537 (1995).
- <sup>15</sup> R. Huber, J.E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl *J. Phys. Chem. B* **106**, 6494-6499 (2002).
- <sup>16</sup> K. Stock, T. Bizjak, and S. Lochbrunner, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 409 (2002).
- <sup>17</sup> S.A. Kovalenko, N.P. Ernsting, J. Ruthmann, *J. Chem. Phys.* **106**, 3504 (1997).
- <sup>18</sup> S.A. Kovalenko, R. Schanz, V.M. Farztdinov, H. Hennig, and N.P. Ernsting, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 312 (2000).
- <sup>19</sup> Q. Liu, J.-K. Wang, and A. H. Zewail, *Nature* **364**, 427 (1993).
- <sup>20</sup> M. Chachisvilis, I. Garcia-Ochoa, A. Douhal, and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 153 (1998).
- <sup>21</sup> C. Lienau and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **100**, 18629 (1996)
- <sup>22</sup> S. Spörlein, H. Carstens, H. Satzger, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, P. Tavan, W. Zinth, and J. Wachtveitl, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **99**, 7998, 2002.
- <sup>23</sup> W. Zinth, S. Spörlein, H. Carstens, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, P. Tavan and J. Wachtveitl, *Ultrafast Phenomena* (2002), in press.

- <sup>24</sup> A.J. Lock, H.J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **117**, 8021 (2002).
- <sup>25</sup> R. Laenen, K. Simeonidis, A. Laubereau, *Bull. Chem. Soc. Japan* **75**, 925 (2002).
- <sup>26</sup> D.D. Dlott, *Chem. Phys.* **266**, 146 (2001).
- <sup>27</sup> L.K. Iwaki, D.D. Dlott, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9101 (2000).
- <sup>28</sup> I. Hartl, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4218 (2000).
- <sup>29</sup> J. Stenger, D. Madsen, P. Hamm, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, *Phys. Rev. Lett.* **8702**, 027401 (2001).
- <sup>30</sup> C.M. Cheatum, M.M. Heckscher, D. Bingemann, F.F. Crim, *J. Chem. Phys.* **115**, 7086 (2001).
- <sup>31</sup> M.A.F.H. van den Broek, H.J. Bakker, *Chem. Phys.* **253**, 157 (2000).
- <sup>32</sup> R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6482 (1998).
- <sup>33</sup> S. Woutersen, U. Emmerichs, H.K. Nienhuys, H.J. Bakker, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1106 (1998).
- <sup>34</sup> K.L. Ngai, C.M. Roland, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4437 (1997).
- <sup>35</sup> H. Graener, G. Seifert and A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2092 (1991).
- <sup>36</sup> H. Graener and G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **98**, 36 (1993).
- <sup>37</sup> H. Graener, G. Seifert and A. Laubereau, *Chem. Phys.* **175**, 193 (1993).
- <sup>38</sup> G. Seifert, H. Graener, *J. Phys. Chem.* **98**, 11827 (1994).
- <sup>39</sup> G. Seifert, H. Graener, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* **47**, 397, (1999).
- <sup>40</sup> G. Seifert, T. Patzlaff, H. Graener, *Chem. Phys. Lett.* **333**, 248 (2001).
- <sup>41</sup> G. Seifert, T. Patzlaff and H. Graener, *J. Mol. Liquids* **102**, 227 (2002).
- <sup>42</sup> A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3<sup>rd</sup> Ed., (John Wiley & Sons, New York 1989).
- <sup>43</sup> D.W. Oxtoby, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 77 (1981).
- <sup>44</sup> C. Zener, *Phys. Rev.* **37**, 556 (1931); *ibid.* **38**, 277 (1931)
- <sup>45</sup> J.M. Jackson and N.F. Mott, *Proc. R. Soc. A* **137**, 703 (1932)
- <sup>46</sup> L.D. Landau and E.A. Teller, *Phys. Z. SowjUn.* **10**, 34 (1936)
- <sup>47</sup> F.F. Herzfeld and F.O. Rice, *Phys. Rev.* **31**, 691 (1928)
- <sup>48</sup> K.F. Herzfeld and T.A. Litovitz, *Absorption and dispersion of ultrasonic waves* (Academic Press, New York 1959)
- <sup>49</sup> T.L. Cottrell and J.C. McCoubrey, *Molecular Energy Transfer in Gases* (Buttersworth, London 1961)
- <sup>50</sup> R.N. Schwartz, Z.I. Slawsky and K.F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* **20**, 1592 (1952)
- <sup>51</sup> D.W. Miller and S.A. Adelman, *Int. Rev. Phys. Chem.* **13**, 359 (1994)
- <sup>52</sup> J.T. Yardley, *Introduction to Molecular Energy Transfer* (Academic Press, New York 1980).
- <sup>53</sup> V.M. Kenkre, A. Tokmakoff and M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **101**, 10618 (1994)

- <sup>54</sup> J. Chesnoy and G.M. Gale, *Ann. Phys. Fr.* **9**, 893 (1984)
- <sup>55</sup> P. Moore, A. Tokmakoff, T. Keyes, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **103**, 3325 (1995).
- <sup>56</sup> Y.R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics* (Wiley & Sons, Chichester 1984).
- <sup>57</sup> R. Menzel, *Photonics* (Springer, Berlin 2001).
- <sup>58</sup> M.D. Levenson, S.S. Kano, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy* (Academic Press, San Diego 1988).
- <sup>59</sup> A. Laubereau, W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 607 (1978).
- <sup>60</sup> G. Seifert, Dissertation, Universität Bayreuth 1994.
- <sup>61</sup> A. Schwanhäuber, M. Eckardt, L. Robledo, M. Betz, H. Lutz, S. Trumm, A. Leitenstorfer, A. Seilmeier, G.H. Döhler, *Physica B* **314**, 273 (2002).
- <sup>62</sup> S.R. Schmidt, A. Seilmeier, H.C. Liu, *J. Appl. Phys.*, **91**, 5545 (2002).
- <sup>63</sup> T.A. Heimer, E.J. Heilweil, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10990 (1997).
- <sup>64</sup> E. Dupont, M. Gao, H.C. Liu, Z.R. Wasilewski, A. Shen, M. Zaluzny, S.R. Schmidt, A. Seilmeier, *Phys. Rev. B* **61**, 13050 (2000).
- <sup>65</sup> S. Schmidt, J. Kaiser, A. Seilmeier, *Physica E* **7**, 179 (2000).
- <sup>66</sup> S. Chen, X.Y. Hong, J.R. Hill, D.D. Dlott, *J. Phys. Chem.* **99**, 4525 (1995).
- <sup>67</sup> J. Baier, P. Pösch, G. Jungmann, H.W. Schmidt, A. Seilmeier, *J. Chem. Phys.* **114**, 6739 (2001).
- <sup>68</sup> A Tokmakoff, B. Sauter, A.S. Kwok, M.D. Fayer, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 412 (1994).
- <sup>69</sup> H.J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **98**, 8496 (1993).
- <sup>70</sup> T. Dahinten, J. Baier, A. Seilmeier, *Chem. Phys.* **232**, 239 (1998).
- <sup>71</sup> T.P Dougherty, E.J. Heilweil, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 19 (1994).
- <sup>72</sup> R.A. Crowell, G.R. Holtom, X.S. Xie, *J. Phys. Chem.* **99**, 1840 (1995).
- <sup>73</sup> D.A. Long, *Raman Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York 1977).
- <sup>74</sup> R. Zürl, H. Graener, *Appl. Phys. B* **66**, 213 (1998).
- <sup>75</sup> E.P. Ippen, C.V. Shank, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 92 (1974).
- <sup>76</sup> G. Seifert, H. Graener, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chemistry* **47**, 397 (1999).
- <sup>77</sup> R. Righini, *Science* **262**, 1386 (1993).
- <sup>78</sup> T. Wróz, J. Kubicki, R. Naskrecki, *Opt. Commun.* **96**, 302 (1993).
- <sup>79</sup> J. Etchepare, G. Grillon, R. Muller, A. Orszag, *Opt. Commun.* **34**, 269 (1980).
- <sup>80</sup> M.A.F. Scarparo, J.H. Lee, J.J. Song, *Opt. Lett.* **4**, 193 (1981).
- <sup>81</sup> K. Weidlich, Dissertation, Universität Halle 1996.
- <sup>82</sup> D. Zimdars, A. Tokmakoff, S. Chen, S.R. Greenfield, M.D. Fayer, T.I. Smith, H.A. Schwettmann, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2718 (1993).
- <sup>83</sup> J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, P. Hamm, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 256 (2002).

- <sup>84</sup> J.E. Rothenberg, D. Grischkowsky, A.C. Balant, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 552 (1984).
- <sup>85</sup> G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, (Oxford University Press, New York 1997).
- <sup>86</sup> C.J. Fecko, J.D. Eaves, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **117**, 1139 (2002).
- <sup>87</sup> A. Idrissi, S. Longelin, F. Sokolic, *J. Phys. Chem. B* **105**, 6004 (2001).
- <sup>88</sup> X. Ji, H. Ahlborn, B. Space, P.B. Moore, Y. Zhou, S. Constantine, L.D. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **112**, 4186 (2000).
- <sup>89</sup> G. Goodyear, R.M. Stratt, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 3098.
- <sup>90</sup> P. Moore, A. Tokmakoff, T. Keyes, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **103**, 3325 (1995).
- <sup>91</sup> G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.*, accepted for publication (2003).
- <sup>92</sup> R. Zürl, Dissertation, Universität Halle 1998.
- <sup>93</sup> H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **172**, 435 (1990).
- <sup>94</sup> G.R. Fleming, J.M. Morris, G.W. Robinson, *Chem. Phys.* **17**, 91 (1976).
- <sup>95</sup> H. Graener, R. Zürl, M. Hofmann, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1745 (1997).
- <sup>96</sup> W.G. Rothschild, G.J. Rosasco, R.C. Livingston, *J. Chem. Phys.* **62**, 1253 (1975).
- <sup>97</sup> H. Graener, A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 100 (1983).
- <sup>98</sup> H. Graener, R. Dohlus, A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 306 (1987).
- <sup>99</sup> H. Graener, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 110 (1990).
- <sup>100</sup> H.J. Bakker, P.C.M. Planken, L. Kuipers and A. Lagendijk, *J. Chem. Phys.* **94**, 1730 (1991).
- <sup>101</sup> W.G. Rothschild, R.M. Cavagnat, *J. Chem. Phys.* **99**, 8922 (1993).
- <sup>102</sup> M.A.F.H. van den Broek, H.J. Bakker, *Chem. Phys.* **253**, 157 (2000).
- <sup>103</sup> E.L. Sibert, R. Rey, *J. Chem. Phys.* **116**, 237 (2002).
- <sup>104</sup> K.L. Vodop'yanov, *Sov. Phys. JETP* **70**, 114 (1990).
- <sup>105</sup> M.P. Pileni (Ed.), *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*, (Elsevier, Amsterdam 1989).
- <sup>106</sup> S. Woutersen, U. Emmerichs, H.J. Bakker, *Science* **278**, 658 (1997).
- <sup>107</sup> A.J. Lock, S. Woutersen, H.J. Bakker, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1238 (2001).
- <sup>108</sup> R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2622 (1998).
- <sup>109</sup> G.M. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1068 (1999).
- <sup>110</sup> J. Deak, S.T. Rhea, L.K. Iwaki, D.D. Dlott, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4866 (2000).
- <sup>111</sup> H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2092 (1991).
- <sup>112</sup> S.A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N.P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* **115**, 3256 (2001).
- <sup>113</sup> F. Franks (Ed.), *Water, a Comprehensive Treatise* (Plenum, New York 1972).

# Lebenslauf

von

**Dr. Gerhard Seifert,**

geboren am 15. Februar 1964 in Marktredwitz  
verheiratet, 1 Kind (geb. 2002)

Wohnungen:

Lohäcker 14, 95615 Marktredwitz;  
Schillerplatz 1, 06198 Salzmünde

## Bildungsweg:

1970 - 1974	Grundschule in Marktredwitz
1974 - 1983	Otto-Hahn-Gymnasium Marktredwitz, Allgemeine Hochschulreife im Juni 1983
10/1983 - 12/1984	Grundwehrdienst in Naila
11/1984 - 07/1990	Studium an der Universität Bayreuth, Studienrichtung Technische Physik; Abschluß: Diplom-Physiker
01/1994	Promotion in Physik bei Prof. Dr. A. Laubereau, Thema der Dissertation: „Pikosekunden-Infrarotspektroskopie an kleinen Molekülen in flüssiger Phase“

## Berufstätigkeit:

08/1990 - 03/1995	wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl Experimentalphysik III der Universität Bayreuth
04/1995 - 10/1995	Postdoktoranden-Stipendium im Graduiertenkolleg „Nichtlineare Spektroskopie und Dynamik“ an der Universität Bayreuth
11/1995 - 10/1997	wissenschaftlicher Mitarbeiter, Fachgruppe Optik des Fachbereiches Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
seit 11/1997	wissenschaftlicher Assistent an gleicher Stelle

Halle (Saale), den 22.01.2003

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Halle (Saale), den 22. Januar 2003