

Pikosekunden-Infrarotspektroskopie der ultraschnellen Abkühlung nanoskopischer Wassertropfen in Mikroemulsionen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Toralf Patzlaff

geb. am 08.07.1973 in Halle/Saale

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Graener
2. Prof. Dr. A. Blume
3. Prof. Dr. N. Ernsting

Halle/Saale, 19.11.2002

urn:nbn:de:gbv:3-000004609

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000004609>]

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Beschreibung	4
2.1	Doppelresonanz-Spektroskopie	4
2.1.1	Wechselwirkung von Licht und Materie	4
2.1.2	Quantenmechanische Beschreibung der Schwingungsanregung	6
2.1.3	Schwingungsrelaxation und Orientierung	7
2.1.4	Inhomogen verbreiterte Absorptionslinien	9
2.1.5	Der polarisationsaufgelöste Abfrageprozess	9
2.1.6	Definition der Messgrößen	11
2.2	Thermalisierung von Überschussenergie	13
2.2.1	Wärmeleitung in homogenen Flüssigkeiten	14
2.2.2	Numerische Behandlung der Wärmeleitung - Heterogene Systeme	21
3	Experimenteller Aufbau	29
3.1	Überblick	29
3.2	Impulserzeugung und -verkürzung	30
3.3	Impulsverstärkung	32
3.4	Parametrische Frequenzkonversion	34
3.5	Messaufbau	36
4	Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen	40
4.1	Charakterisierung und Präparation	40
4.2	IR-Absorptionsspektrum	43
4.3	Transiente spektrale Veränderungen	48
4.3.1	Überblick	48
4.3.2	Besetzungsinduzierte Beiträge	51
4.3.3	Thermisch induzierte Beiträge	52
4.4	Größenbestimmung der Wasserkerne inverser Mizellen	55

4.4.1	Modellierung - Simulation der Temperaturverläufe	55
4.4.2	Gültigkeitsbereich des Modells	60
4.4.3	Wassertropfengröße als Funktion von μ	67
4.4.4	Einfluss der Polydispersität	71
4.4.5	Lösungsmittelabhängigkeit der Tropfengröße	72
4.5	Diskussion - Modellerweiterungen	74
4.6	Ausblick	86
5	Zusammenfassung	88

1 Einleitung

Spektroskopische Techniken mit ultrakurzen Laserimpulsen haben sich längst als mächtige Werkzeuge zur Untersuchung fundamentaler Probleme in Chemie, Physik und Biologie etabliert. Ihre Bedeutung für die Erforschung der Schwingungs- und Strukturodynamik kondensierter Materie in flüssiger Phase ist besonders hervorzuheben [1]. Die Schwingungsspektroskopie im Allgemeinen ist in der Lage, interne Freiheitsgrade (Schwingungen) und externe Freiheitsgrade (Translation/Rotation) eines Moleküls bzw. Molekülsystems zu beobachten. Zwischen Schwingungsspektrum, molekularer Struktur und intermolekularen Wechselwirkungen besteht eine direkte Verbindung. Die Verwendung ultrakurzer Impulse erlaubt es zudem im Speziellen, die Dynamik flüssiger Systeme, wie intermolekulare Stoßprozesse, die damit verbundene Schwingungsrelaxation und die Orientierungsbewegung einzelner Moleküle zu vermessen. Solche Prozesse finden häufig auf sehr kurzen Zeitskalen statt. Sie zu beobachten erfordert entsprechend kurze Impulse im Femto- bis Pikosekundenbereich.

Ein sehr direkter Weg, um Informationen über die Dynamik flüssiger Systeme zu erhalten, ist die Zeitabhängigkeit der Besetzung molekularer Fundamentalschwingungen zu untersuchen. Dazu wird eine Schwingung selektiv durch einen infraroten Laserimpuls angeregt und dadurch eine Überschussbesetzung in diesem Schwingungszustand generiert. Anschließend wird die zeitliche Entwicklung des Schwingungsspektrums registriert. Für die Abfrage haben Raman-Techniken [2] und Infrarot-Techniken [3–5] weite Verbreitung gefunden. Bei der Infrarot-Technik wird die Frequenz eines infraroten Abfrageimpulses auf die Resonanz eines Schwingungsüberganges eingestellt und die Transmission des Impulses, ein Maß für die Besetzung, mit und ohne Anregung bestimmt. Eine zeitliche Verzögerung des Abfrageimpulses gegenüber der Anregung liefert Informationen über die Dynamik der Transmissionsänderungen und damit Informationen über die Dynamik der dafür verantwortlichen Prozesse. Die Technik der Anregung und Abfrage mit zwei separat in ihrer Frequenz wählbaren Infrarot-Impulsen wird als Infrarot-Doppelresonanz-Spektroskopie - kurz: IR-DRS - bezeichnet.

Ein Anregungs-Abfrage-Experiment wie die IR-DRS ermöglicht durch die Messung von Transmissionsänderungen ein genaues Studium des Transfers von Schwingungsenergie - über intra- und intermolekulare Relaxationskanäle - auf das thermische Bad. Dieses wird jedoch erschwert, wenn gemessene Transmissionsänderungen nicht allein über Besetzungsänderungen diskutiert werden können. Insbesondere gilt das für die Untersuchung der OH-Streckschwingungsbande $\nu(\text{OH})$ in wasserstoffverbrückten Systemen, wie Wasser [6], Alkohole [7] oder Karboxylsäuren [8]. Es ist bekannt, dass Lage und Form der $\nu(\text{OH})$ -Bande eines Moleküls maßgeblich durch Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Molekülen beeinflusst werden. Die Wasserstoffbrücken wiederum koppeln aufgrund ihrer niederenergetischen Lage stark an das thermische Bad. Transmissionsänderungen im Bereich der $\nu(\text{OH})$ -Bande können somit durch Besetzungsänderungen („besetzungsinduziert“)

sowie durch thermische Veränderungen („thermisch induziert“) hervorgerufen werden. Thermische Veränderungen des Systems sind aufgrund der Schwingungsrelaxation eine direkte Folge von Besetzungsänderungen. Das bedeutet, dass beide Effekte sich zeitlich überlagern und zur Gesamtdynamik der Transmissionsänderung der $\nu(\text{OH})$ -Bande beitragen. Zudem sind thermisch induzierte Transmissionsänderungen häufig deutlich größer als besetzungsinduzierte. Beide zu unterscheiden, erfordert einen hohen experimentellen Aufwand, wobei ausgenutzt werden kann, dass bei geeigneter (polarisierter) Anregung Besetzungsbeiträge i.A. anisotrop und thermische Beiträge isotroper Natur sind. Aber auch dann ist eine klare Trennung äußerst schwierig, weshalb bei Untersuchungen zur Schwingungsdynamik an wasserstoffverbrückten Systemen darauf geachtet werden muss, thermische Beiträge zu minimieren. Dies kann beispielsweise durch Verwendung möglichst kurzer Impulse mit relativ kleinen Impulsenergien aber, aufgrund der Kürze der Impulse, großen Intensitäten bei hoher Repetitionsrate geschehen.

In dieser Arbeit ist es gerade die thermische Sensibilität der $\nu(\text{OH})$ -Bande von Wasser, die genutzt wird, um Erkenntnisse über Struktur und Thermodynamik der untersuchten Systeme zu erlangen. Die Formveränderungen der Bande, registrierbar als Transmissionsänderungen, dienen als Sonde für lokale Temperaturänderungen. Untersucht werden Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, thermodynamisch stabile Gemische aus Wasser, einem Tensid (hier AOT) und einem unpolaren Lösungsmittel. In der so genannten L2-Phase solcher Systeme formt das Wasser nanoskalige, sphärische Tropfen, welche von einer Monolage Tensidmoleküle umgeben sind. Diese Aggregate werden als inverse Mizellen bezeichnet, und es ist ihre besondere Struktur, welche sie für eine Vielzahl technologischer Anwendungen prädestiniert [9,10]. Hervorzuheben ist ihr Einsatz als Wirkstofftransporter in der Pharmazie und als Mikroreaktoren für biochemische Reaktionen bzw. zur Synthese metallischer Nanopartikel [11]. Voraussetzung dafür ist allerdings ein genaues Verständnis der Geometrie und strukturellen Stabilität der inversen Mizellen, ihres Phasenverhaltens sowie der Natur des Wassers in ihrem Innern. Die transiente Spektroskopie der Mikroemulsionen mit Hilfe der IR-DRS liefert dazu wichtige Informationen. So bietet die Absorption des resonant zur $\nu(\text{OH})$ -Bande der Wassertropfen eingestrahlten Anregungsimpulses die Möglichkeit, diese lokal und ultraschnell auf Temperaturen nahe des Verdampfungspunktes von Wasser aufzuheizen. Die anschließende Abkühlung als Folge der Wärmeleitung aus den Tropfen in das Lösungsmittel kann auf einer Piko- bis Nanosekunden-Zeitskala beobachtet und analysiert werden. Es wird gezeigt, dass die Beschreibung der Abkühlung mit makroskopischen Konzepten zur Wärmeleitung in flüssigen Systemen erfolgen kann, was u.a. Rückschlüsse auf die Funktion der Tensidhülle für den Wärmeleitungsvorgang gestattet.

In Kapitel 2 dieser Arbeit erfolgt die theoretische Formulierung der physikalischen Prozesse, die für die Thermalisierung der in das System eingebrachten Überschussenergie verantwortlich sind. Im ersten Teil wird ein Gleichungssystem vorgestellt, mit dessen Hilfe sich die Absorption des Anregungsimpulses, die daraus resultierende transiente Schwingungsbesetzung sowie die Schwingungsrelaxation quantitativ

beschreiben lassen. In ihrer Gesamtheit entsprechen diese Prozesse dem Aufheizen der Wassertropfen. Weiterhin wird der Abfrageprozess, d.h. die Bestimmung induzierter Transmissionsänderungen durch einen schwachen Abfrageimpuls, formuliert. Der zweite Teil befasst sich mit der makroskopischen Beschreibung der Wärmeleitung in Lösungen kolloidaler Teilchen. Hier wird zu Beginn ein homogenes System betrachtet und eine analytische Lösung für die Dynamik der Abkühlung einer heißen Kugel angegeben und diskutiert. Anschließend wird ein numerisches Verfahren entwickelt, welches es gestattet, die Wärmeleitung auch in realen Multi-Komponenten-Systemen zu simulieren.

Die Funktionseinheiten des verwendeten Infrarot-Doppelresonanz-Spektrometers werden in Kapitel 3 erläutert. Ausgehend von der Erzeugung der benötigten Laserimpulse in einem Festkörperlaser-Oszillator wird die praktische Realisierung der Impulsverkürzung und -verstärkung sowie die Frequenzkonversion der Impulse aus dem nah-infraroten in den mittleren infraroten Spektralbereich beschrieben. Das Kernstück der Anlage bildet der eigentliche Messaufbau, der bei vollständiger Polarisationsanalyse des Abfrageimpulses die Messung transient induzierter Transmissionsänderungen und Brechungsindexänderungen gestattet.

Kapitel 4 präsentiert die Ergebnisse der Untersuchungen an Wasser/AOT/Alkan-Mikroemulsionen. Hier werden zuerst die Systeme genauer hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und thermodynamischen Stabilität charakterisiert. Messungen mit konventionellen spektroskopischen Methoden (FT-IR-Spektroskopie) werden vorgestellt und interpretiert. Sie liefern erste Erkenntnisse speziell zum Bindungszustand des Wassers im Innern inverser Mizellen und zur Reaktion der OH-Streckschwingungsbande auf thermische Veränderungen des Systems. Im Anschluss werden die transienten spektralen Veränderungen nach Einstrahlung des Anregungsimpulses analysiert, wobei zwischen besetzungsinduzierten und thermisch induzierten Beiträgen unterschieden wird. Damit wird die Grundlage geschaffen, Temperaturänderungen der Wassertropfen direkt aus den gemessenen Transmissionsänderungen abzuleiten. Die Analyse der Signalverläufe erfolgt mit den in Kapitel 2 dargestellten Formalismen. Nach genauer Diskussion der dafür notwendigen Modellannahmen wird demonstriert, dass die IR-DRS eine neuartige Methode zur strukturellen Charakterisierung von Mikroemulsionen darstellt. So gestattet sie die Größenbestimmung nanoskopischer, flüssiger Aggregate, der Wassertropfen, mit hoher Genauigkeit und bietet eine Alternative zu bereits etablierten, jedoch technologisch sehr aufwendigen Verfahren, wie z.B. der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung. Die abschließende Diskussion und der Ausblick machen deutlich, dass die Möglichkeiten der IR-DRS, angewandt auf inverse Mizellen, noch weit darüber hinaus gehen. Beispielsweise sollte sie die Untersuchung des Phasenverhaltens von inversen Mizellen auf mikroskopischer Ebene erlauben.

2 Theoretische Beschreibung

Wird ein intensiver, ultrakurzer Infrarotimpuls resonant zu einem Schwingungsübergang eines Molekülensembles eingestrahlt, erzeugt er eine transiente Besetzung des angeregten Schwingungszustandes. Dies und die anschließende Relaxation der Überschussbesetzung auf energetisch niedrigere Schwingungsniveaus bzw. deren Umverteilung auf Rotations- und Translationsfreiheitsgrade des Systems, also die Umwandlung in Wärme, führt zu Transmissionsänderungen. Durch einen zweiten Impuls können diese zeit-, frequenz- und polarisationsaufgelöst abgefragt werden, wodurch man Informationen über das Zeitverhalten der beteiligten Umverteilungsprozesse gewinnt. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels erfolgt die theoretische Formulierung des Anregungsprozesses, der Besetzungsdynamik und des Abfrageprozesses. Da in dieser Arbeit in erster Linie thermisch induzierte, isotrope Transmissionsänderungen diskutiert werden, erfolgt die Behandlung stellenweise relativ kurz. Für eine genauere Betrachtung sei auf die Zitate in diesem Abschnitt verwiesen. Im zweiten Teil wird die Umverteilung von Wärme in homogenen und heterogenen, flüssigen Systemen diskutiert. Die dort entwickelten Konzepte sind vielfältig anwendbar. Bezogen auf die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit an Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen dienen sie als Grundlage für die Analyse beobachteter Temperaturverläufe und, damit verbunden, als Basis für die Diskussion der Struktur und Thermodynamik der untersuchten Systeme.

2.1 Doppelresonanz-Spektroskopie

Die theoretische Beschreibung der Infrarot-Doppelresonanz-Spektroskopie (IR-DRS) basiert auf einem halbklassischen Bild. In diesem wird die Ausbreitung der Anregungs- und Abfrageimpulse in Materie aufgrund der hohen Photonendichte klassisch im Wellenbild behandelt, während die Besetzungsdynamik des Systems quantenmechanisch beschrieben wird. Als Ergebnis erhält man ein System gekoppelter Differentialgleichungen - Propagationsgleichung und Ratengleichungen - welches eine nahezu vollständige quantitative Behandlung der Besetzungsdynamik nach Schwingungsanregung gestattet.

2.1.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen und ihre Wechselwirkung mit Materie wird im klassischen Wellenbild durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Für den Zusammenhang zwischen elektrischem Feld \vec{E} und der durch das Feld in einem Medium induzierten Polarisation \vec{P} liefern sie:

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante. Bei hohen Intensitäten des eingestrahlteten Lichtes verlieren \vec{E} und \vec{P} ihre aus der linearen Optik bekannte Proportionalität. Die induzierte Polarisation enthält nun nichtlineare Anteile \vec{P}^{nl} , die man durch eine Entwicklung der Polarisation in Potenzen des elektrischen Feldes beschreiben kann:

$$\begin{aligned} P_i &= \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \\ &= P_i^l + P_i^{nl} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Der lineare Suszeptibilitätstensor $\chi^{(1)}$ kann in isotropen Medien, in Flüssigkeiten, als Skalar betrachtet werden und mit dem Brechungsindex n und dem Absorptionsindex κ in der Form $(1 + \chi^{(1)}) = (n + i\kappa)^2$ ausgedrückt werden. Der $\chi^{(2)}$ -Term in der Entwicklung beschreibt 3-Photonen-Prozesse, wie z.B. Summen- und Differenzfrequenzerzeugung und Frequenzverdopplung. In Flüssigkeiten (allgemein in Medien mit vorhandener Inversionssymmetrie) verschwindet dieser Term, wie auch alle weiteren Terme mit geraden Entwicklungskoeffizienten ($\chi^{(4)}, \dots$). Zu den $\chi^{(3)}$ -Prozessen zählen u.a. die Frequenzverdreifung, stimulierte Streuprozesse, der optische Kerr-Effekt und die Vier-Wellen-Mischung. Terme höherer Ordnung können bei den im Experiment verwendeten Intensitäten vernachlässigt werden, so dass sich die folgenden Betrachtungen ausschließlich auf den $\chi^{(3)}$ -Anteil der nichtlinearen Polarisation beziehen.

Die eingestrahlteten Lichtimpulse und die induzierte nichtlineare Polarisation lassen sich als Pakete ebener Wellen mit einem oszillierenden Anteil und einer komplexen Amplitudenfunktion behandeln. Sie sollen in x-Richtung propagieren und in z-Richtung linear polarisiert sein ($E = E_z$):

$$\vec{E}(x, t) = \frac{1}{2} (E(x, t)e^{i(kx - \omega t)} + c.c.) \quad (2.3)$$

$$\vec{P}^{nl}(x, t) = \frac{1}{2} (P^{nl}(x, t)e^{i(kx - \omega t)} + c.c.) \quad (2.4)$$

Mit diesen Ansätzen und der üblichen Annahme, dass sich die Amplitudenfunktionen innerhalb einer Wellenlänge nur wenig ändern („slowly varying envelope approximation“ [12]) gelangt man unter Berücksichtigung einer lokalen Feldkorrektur [13] zu einer linearisierten Wellengleichung für die Amplitudenfunktionen:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\alpha_{nr}}{2} \right) E = i \frac{\omega}{2cn\epsilon_0} \frac{n^2 + 2}{3} P^{nl} \quad (2.5)$$

Der Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient $\alpha_{nr} = \frac{2\omega\kappa}{c}$ beschreiben die nichtresonante Wechselwirkung zwischen eingestrahltetem Feld und Medium. Alle resonanten Anteile sind in P^{nl} zusammengefasst, sie werden im folgenden Abschnitt aus einer mikroskopischen Betrachtung der Schwingungsanregung hergeleitet.

2.1.2 Quantenmechanische Beschreibung der Schwingungsanregung

Für die Beschreibung der resonanten Anregung eines Schwingungsüberganges ist es in den meisten Fällen ausreichend, ein Zwei-Niveau-System zu betrachten, da Mehrfachanregungen aufgrund der anharmonischen Verschiebung höherer Schwingungsübergänge vernachlässigt werden können. Zustand $|0\rangle$ entspricht dabei dem Grundzustand des Systems und Zustand $|1\rangle$ dem ersten angeregten Zustand. Die Wechselwirkung des eingestrahlten Feldes mit dem Schwingungsübergang kann als Störung des Systems behandelt und der Hamiltonoperator wie folgt definiert werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{p}E_{loc} \cos(\theta) \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnet \hat{H}_0 den Hamiltonoperator des ungestörten Systems, während $E_{loc} \cos(\theta)$, die lokale Feldkomponente in Richtung des induzierten Dipolmoments, die Störung beschreibt. \hat{p} ist der Dipoloperator. Der Winkel θ bezeichnet damit den Winkel zwischen dem induzierten Dipolmoment und der Polarisationsrichtung (z-Richtung) des elektrischen Feldes. Die Orientierungsbewegung der Moleküle wird unabhängig von der Schwingungsanregung behandelt; θ wird zunächst als konstant angenommen.

Unter Zuhilfenahme des Dichtematrixformalismus [14,15] und der Berücksichtigung intermolekularer inelastischer und elastischer Wechselwirkungen, beschrieben durch Dämpfungsterme mit den Zeitkonstanten T_1 (Energierelaxation) und T_2 (Phasenrelaxation) ist es möglich, einen Ausdruck für die nichtlineare Polarisation herzuleiten [13]. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Anregungsfrequenz sehr nah bei der Übergangsfrequenz liegt, was für eine effiziente Besetzung ohnehin notwendig ist, und dass die Phasenrelaxationszeit T_2 wesentlich kleiner als die zeitliche Dauer der verwendeten Laserimpulse ist. Letzteres ist bei den verwendeten Impulsen mit Impulsdauern von ca. 3 ps im Allgemeinen erfüllt. Man erhält:

$$P^{nl}(\theta) = i \frac{p_{01}^2}{\hbar} \frac{n^2 + 2}{3} E \cos(\theta) (\rho_0(\theta) - \rho_1(\theta)) \frac{T_2}{1 - i\Delta\omega T_2} \quad (2.7)$$

$\rho_i(\theta)$ (genauer: $\rho_i(\theta, x, t)$) bezeichnet die Besetzungszahldichten der Moleküle im Grundzustand ($i = 0$) bzw. im angeregten Zustand ($i = 1$). Aufgrund der Teilchenzahlerhaltung gilt: $\rho = \rho_0 + \rho_1$. p_{01} ist das Übergangsdipolmatrixelement, und $\Delta\omega = \omega - \omega_{01}$ entspricht der Differenz zwischen Anregungs- und Übergangsfrequenz. Setzt man den gewonnenen Ausdruck für die nichtlineare Polarisation in die linearisierte Wellengleichung (2.5) ein und führt dabei eine Projektion auf die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes aus, so erhält man die Propagationgleichung für den Anregungsimpuls durch die Probe. Durch Addition mit der konjugiert komplexen Gleichung erhält man eine Differentialgleichung für die Intensität I :

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_{nr} \right) I = I \sigma_{01} \mathcal{L} \left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma} \right) \int_{4\pi} (\rho_0(\theta) - \rho_1(\theta)) \cos^2(\theta) d\Omega \quad (2.8)$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\sigma_{01} = \frac{p_{01}^2 \omega_{01} T_2 (n^2 + 2)^2}{9 \hbar c n \epsilon_0}$$

$$I(x, t) = \frac{1}{2} c n \epsilon_0 |E(x, t)|^2$$

$$\mathcal{L}\left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma}\right) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma}\right)^2} \quad \text{mit} \quad \Gamma = \frac{1}{T_2}$$

σ_{01} bezeichnet den Spitzenwirkungsquerschnitt für die Infrarotabsorption; aufgrund der nicht erfolgten Rotationsmittelung ist er um den Faktor 3 größer als der aus konventionellen Schwingungsspektren ermittelte Wert. \mathcal{L} beschreibt eine Lorentzlinie der Halbwertsbreite Γ (HWHM); sie steht für die Form einer nur durch Phasenrelaxation homogen verbreiterten Absorptionslinie. Dies impliziert die Voraussetzung, dass die Energielaxation, beschrieben durch T_1 , sehr viel langsamer erfolgt als die reine Phasenrelaxation.

Weiterhin liefert der Dichtematrixformalismus folgende Ratengleichungen für die Besetzungsdichten der zwei bei der Anregung beteiligten Niveaus:

$$\frac{\partial \rho_0(\theta)}{\partial t} = -\frac{I \sigma_{01}}{\hbar \omega} \cos^2(\theta) \mathcal{L}\left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma}\right) (\rho_0(\theta) - \rho_1(\theta)) + \frac{\rho_1}{T_1} \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \rho_1(\theta)}{\partial t} = +\frac{I \sigma_{01}}{\hbar \omega} \cos^2(\theta) \mathcal{L}\left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma}\right) (\rho_0(\theta) - \rho_1(\theta)) - \frac{\rho_1}{T_1} \quad (2.10)$$

Die Gleichungen (2.8), (2.9) und (2.10) stellen eine vollständige Beschreibung der durch Infrarotabsorption induzierten Besetzungsänderungen in einem 2-Niveau-System nicht-rotierender Moleküle dar. In einem realen Molekülsystem sind jedoch im Allgemeinen weitere Schwingungsniveaus an der Relaxation der Überschussenergie beteiligt. Dies und die bisher nicht berücksichtigte Orientierungsbewegung der Moleküle machen eine Erweiterung des Modells notwendig.

2.1.3 Schwingungsrelaxation und Orientierung

Die stoßinduzierte Relaxation der Besetzung des angeregten Niveaus direkt in den Grundzustand bzw. deren direkte Umverteilung auf thermische Freiheitsgrade (Translation, Rotation) des angeregten Moleküls bzw. der umgebenden Moleküle ist für die in dieser Arbeit untersuchten Molekülschwingungen sehr unwahrscheinlich [16]. Der Energieabstand zwischen den angeregten Fundamentalschwingungen und den thermischen Moden ist zu groß. Stattdessen erfolgt die Relaxation schrittweise über Schwingungszwischenniveaus, soweit diese existieren und der Übergang „erlaubt“ ist, und nur die überschüssige Energie, im einfachsten Fall $\mathcal{E}_{ji} = \hbar(\omega_{0j} - \omega_{0i})$, wird auf Translation/Rotation übertragen. Die zusätzlichen Schwingungsniveaus werden nicht direkt vom Anregungsimpuls, sondern nur

indirekt durch Relaxation aus anderen Niveaus besetzt, was eine Erweiterung des 2-Niveau-Modells sehr einfach macht. Weiterhin müssen thermisch aktivierte Rückprozesse berücksichtigt werden, also Übergänge aus energetisch niedrigeren in energetisch höhere Moden. Dabei ist die Rate für einen Aufwärtsprozess ($i \rightarrow j$) um den Boltzmann-Faktor kleiner als die für den entsprechenden Abwärtsprozess ($j \rightarrow i$): $\frac{1}{\tau_{ij}} = \frac{1}{\tau_{ji}} e^{-\varepsilon_{ji}/k_B T}$ („detailliertes Gleichgewicht“). Schließlich muss beachtet werden, dass die Moleküle nicht starr im Raum orientiert sind, sondern dass sich die durch den linear polarisierten Anregungsimpuls aufgeprägte Anisotropie in der Verteilung der Übergangsdipolmomente i.A. auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden in den isotropen Zustand zurückentwickelt. In vielen Fällen lässt sich diese Orientierungsbewegung mit dem Konzept der Rotationsdiffusion beschreiben [17].

Unter Berücksichtigung obiger Überlegungen erhält man folgendes Ratengleichungssystem für ein Molekülensemble mit $(n+1)$ Schwingungsmoden, einschließlich Grundzustand, und einem resonant angeregten Übergang:

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = -\frac{I\sigma_{01}}{\hbar\omega} \cos^2(\theta) \mathcal{L} \left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma} \right) (\rho_0 - \rho_1) + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\rho_i}{\tau_{i0}} - \frac{\rho_0}{\tau_{0i}} \right) - \hat{D} \hat{L}^2 \rho_0(\theta) \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = +\frac{I\sigma_{01}}{\hbar\omega} \cos^2(\theta) \mathcal{L} \left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma} \right) (\rho_0 - \rho_1) + \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\rho_i}{\tau_{i1}} - \frac{\rho_1}{\tau_{1i}} \right) - \hat{D} \hat{L}^2 \rho_1(\theta) \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} = \sum_{i \neq j} \left(\frac{\rho_i}{\tau_{ij}} - \frac{\rho_j}{\tau_{ji}} \right) - \hat{D} \hat{L}^2 \rho_j(\theta) \quad \text{für } j=2, \dots, n \quad (2.13)$$

Der letzte Term in den Gleichungen beschreibt die Rotation, dabei bezeichnen \hat{L} den quantenmechanischen Drehimpulsoperator des Moleküls und \hat{D} einen Diffusionstensor. Letzteren kann man durch Wahl eines molekülfesten Koordinatensystems diagonalisieren, wobei die Diagonalelemente dann die Drehbewegung um die jeweilige Molekülachse beschreiben [18]. Im Grenzfall isotroper Rotationsdiffusion kann er als skalare Diffusionskonstante D behandelt werden.

Für die numerische bzw. analytische Behandlung von Anregung und Relaxation ist es angebracht, das Ratengleichungssystem (2.11)-(2.13) und die Propagationsgleichung (2.8) auf eine Form ohne explizite Abhängigkeit vom Winkel θ zu bringen. Dazu entwickelt man unter Ausnutzung der Symmetrie der Anregung und unter Annahme isotroper Rotationsdiffusion die Besetzungsdichten $\rho_i(\theta, x, t)$ in eine Reihe von Legendre-Polynome und führt eine Projektion auf die Richtungen parallel und senkrecht zur Polarisation des Anregungsimpulses aus, d.h. man drückt die Besetzungsdichte durch die effektive Konzentration der parallel bzw. senkrecht orientierten Moleküle aus [19–22]:

$$\rho_i(\theta, x, t) \rightarrow (N_i^{\parallel}(x, t), N_i^{\perp}(x, t)) \quad (2.14)$$

Die Lösung des so erhaltenen Differentialgleichungssystems ohne explizite Winkelabhängigkeit gestaltet sich nun deutlich einfacher. Eine analytische Lösung ist

allerdings aufgrund der Inhomogenität, die der Anregungsterm darstellt, nur für einige Spezialfälle möglich, beispielsweise für Systemzeiten lange nach Durchgang des Anregungsimpulses ($t \gg t_p =$ zeitliche Dauer des Anregungsimpulses) [23]. Im Allgemeinen muss das Gleichungssystem numerisch behandelt werden.

2.1.4 Inhomogen verbreiterte Absorptionslinien

Die Beschreibung bezog sich bisher ausschließlich auf die Betrachtung von homogen verbreiterten Schwingungsübergängen und ist auch nur für solche korrekt. Sie lässt sich ansatzweise jedoch auch auf die Diskussion inhomogen verbreiteter Absorptionslinien, wie beispielsweise die OH-Streckschwingungsbande wasserstoffverbundener Systeme, übertragen. In diesen wird die Schwingungsfrequenz der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung durch die Stärke der Wasserstoffbrücken bestimmt. Letztere hängt von der Bindungslänge und dem Bindungswinkel ab und damit von der lokalen Struktur. Die gesamte Bande kann als spektrale Überlagerung von bei verschiedenen Frequenzen absorbierenden strukturellen Subensembles und somit als inhomogen verbreitert aufgefasst werden. Jedem dieser Subensembles wird eine individuelle Frequenzpositionen und eine quasihomogene Linienbreiten zugeordnet. Die Besetzungsdichte des inhomogen verbreiterten Übergangs ergibt sich als das Integral über die Besetzungsdichten aller Subensembles. Zur Beschreibung der Anregung müssen die Ratengleichungen sowie die Propagationsgleichung für jedes Subensemble separat formuliert werden. Das resultierende Gleichungssystem muss simultan für alle die Subensembles gelöst werden, deren spektraler Überlapp mit dem Anregungsimpuls nicht vernachlässigt werden kann. Auf diese Weise lassen sich dann auch solche, in der transienten Spektroskopie an inhomogen verbreiterten Absorptionsbanden häufig diskutierte spektrale Effekte wie Lochbrennen und kohärente Kopplungsartefakte beschreiben [24]. Erfolgt die Besetzungsumverteilung zwischen den einzelnen strukturellen Subensembles, auch als Strukturrelaxation bzw. spektrale Diffusion bezeichnet [25], beliebig schnell, die Zeitauflösung experimenteller Untersuchungsmethoden berücksichtigend, so ist eine Unterscheidung lokaler Strukturen nicht möglich. Näherungsweise kann in diesem Fall die gesamte Bande als homogen verbreitert aufgefasst werden.

2.1.5 Der polarisationsaufgelöste Abfrageprozess

Bei der IR-DRS werden die durch den Anregungsimpuls hervorgerufenen Besetzungsänderungen (und damit Transmissionsänderungen) durch einen zweiten infraroten Abfrageimpuls detektiert. Der Abfrageimpuls soll dabei eine möglichst geringe Intensität besitzen, so dass durch ihn selbst hervorgerufene Besetzungsänderungen vernachlässigt werden können. Er sollte in der Frequenz separat durchstimmbar sein, um neben dem ursprünglich angeregten beliebige weitere Schwingungsübergänge innerhalb des experimentell zugänglichen Frequenzbereiches abfragen zu können. Die Durchstimmbarkeit ermöglicht zusammen mit einer varia-

blen zeitlichen Verzögerung zwischen Anregung und Abfrage die Messung transienter Spektren zu bestimmten Zeitpunkten bzw. zeitaufgelöste Untersuchungen an bestimmten Frequenzpositionen. Durch geeignete Wahl der linearen Polarisation des Abfrageimpulses lassen sich die effektiven Besetzungen der einzelnen Schwingungszustände parallel und senkrecht zur Anregung bestimmen. Daraus erhält man Informationen über die Orientierungsbewegung der Moleküle bzw. allgemein, Informationen über die Anisotropie der nichtlinearen Polarisation.

Der durchstimmbare Abfrageimpuls kann die Besetzungen eines beliebigen durch Relaxation besetzten Schwingungsüberganges ij messen. Dessen induziertes Dipolmoment schließt einen Winkel γ (zwischen 0 und 90°) mit dem Übergangsdipol der ursprünglich angeregten Schwingung ein. Die von der zur Polarisationsrichtung des Anregungsimpulses parallelen bzw. senkrechten Komponente des Abfrageimpulses registrierten Besetzungsdichten lassen sich wie folgt ausdrücken [19]:

$$\tilde{N}_i^{\parallel}(x, t) = P_2(\cos \gamma) N_i^{\parallel}(x, t) + \frac{\sin^2 \gamma}{2} \left(N_i^{\parallel}(x, t) + 2N_i^{\perp}(x, t) \right) \quad (2.15)$$

$$\tilde{N}_i^{\perp}(x, t) = P_2(\cos \gamma) N_i^{\perp}(x, t) + \frac{\sin^2 \gamma}{2} \left(N_i^{\parallel}(x, t) + 2N_i^{\perp}(x, t) \right) \quad (2.16)$$

Die Propagation der beiden Komponenten des Abfrageimpulses durch die Probe wird durch zu (2.8) analoge Gleichungen beschrieben. Man erhält:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_{nr} \right) I^{\parallel} = -I^{\parallel} \sum_{i < j} \sigma_{ij} \mathcal{L} \left(\frac{\omega - \omega_{ij}}{\Gamma_{ij}} \right) \Delta \tilde{N}_{ij}^{\parallel} \quad (2.17)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_{nr} \right) I^{\perp} = -I^{\perp} \sum_{i < j} \sigma_{ij} \mathcal{L} \left(\frac{\omega - \omega_{ij}}{\Gamma_{ij}} \right) \Delta \tilde{N}_{ij}^{\perp} \quad (2.18)$$

Dabei sind I^{\parallel} und I^{\perp} die Intensitäten des parallel bzw. senkrecht polarisierten Impulsanteils, σ_{ij} , ω_{ij} und Γ_{ij} bezeichnen Wirkungsquerschnitt, Zentralfrequenz und Linienbreite des Übergangs zwischen den Schwingungszuständen i und j des Systems. $\Delta \tilde{N}_{ij}^{\parallel, \perp}$ steht für die Differenz der projizierten Besetzungsdichten: $\Delta \tilde{N}_{ij}^{\parallel, \perp} = \tilde{N}_i^{\parallel, \perp} - \tilde{N}_j^{\parallel, \perp}$.

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass durch den Anregungsimpuls in der Probe Änderungen des Brechungsindex induziert werden, entweder durch induzierte Absorptionsänderungen (Kramers-Kronig-Relation) oder durch eine Ausrichtung der Moleküle im elektrischen Feld des Anregungsimpulses (optischer Kerr-Effekt). Diese Brechungsindexänderungen führen allgemein zu einer Anisotropie der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Abfrageimpulses. Die beiden Polarisationskomponenten des Impulses besitzen nach dem Durchgang durch die Probe eine relativ zueinander geänderte Phasenlage des elektrischen Feldes, welche experimentell bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 3.5). Da sich die Diskussion des Abfrageprozesses jedoch auf die Messung von Transmissionen bezieht, ist die Phasenlage der Impulsanteile irrelevant und die Beschreibung der Propagation über die Intensitäten zulässig.

Über eine Transformation des Gleichungssystems (Ratengleichungen, Propagationsgleichung) in ein mit dem Anregungsimpuls mitbewegtes Koordinatensystem und unter der Annahme, dass der Abfrageimpuls selbst die Besetzungen nur unmerklich ändert, gelangt man durch Lösen der Propagationsgleichungen (2.17) bzw. (2.18) zu der eigentlichen Messgröße *Transmission* der Probe bei der Frequenz ω zum Zeitpunkt t_D (Zeit zwischen Anregung und Abfrage) [18]:

$$T^{\parallel,\perp}(\omega, t_D) = \exp \left(-l\alpha_{nr} - l \sum_{i<j} \sigma_{ij} \mathcal{L} \left(\frac{\omega - \omega_{ij}}{\Gamma_{ij}} \right) \Delta \tilde{N}_{ij}^{\parallel,\perp}(t_D) \right) \quad (2.19)$$

Hier bezeichnet l die Probenlänge, $\Delta \tilde{N}_{ij}$ entspricht einem über die gesamte Länge l gemittelten Wert der Differenz der Besetzungsdichten. Ausdruck (2.19) gilt streng genommen nur für deltaförmige Abfrageimpulse. Bei der numerischen Behandlung von Anregung und Abfrage ist es jedoch leicht möglich, der realen zeitlichen Form der Impulse, in dieser Arbeit werden gaußförmige Impulse angenommen, Rechnung zu tragen. Im Grenzfall des thermischen Gleichgewichtes ($t_D \rightarrow \pm\infty$, Besetzung ausschließlich des Grundzustandes) geht (2.19) über in das Lambert-Beersche Gesetz für die Kleinsignaltransmission $T_0(\omega)$:

$$T_0(\omega) = e^{-\alpha_0 l} \quad \text{mit} \quad \alpha_0(\omega) = \alpha_{nr}(\omega) + \sum_j \sigma_{0j} \mathcal{L} \left(\frac{\omega - \omega_{0j}}{\Gamma_{0j}} \right) \frac{N_{ges}}{3} \quad (2.20)$$

Die Absorptionskonstante α_0 ist nicht von der Polarisation des Lichtes abhängig und kann aus konventionellen Infrarotspektren ermittelt werden. N_{ges} entspricht der Gesamtteilchenzahldichte des betrachteten Molekülensembles.

Im Weiteren werden nur noch relative Transmissionsänderungen betrachtet, gegeben durch den Quotienten T/T_0 . In diesem entfällt der zeitunabhängige Anteil der Absorption α_{nr} , und nur die zeitabhängige Besetzungsdifferenz eines betrachteten Schwingungsüberganges trägt zum Signal bei. Der Logarithmus der relativen Transmissionsänderung ist dann direkt proportional zur Besetzungsdifferenz der für den abgefragten Übergang relevanten Niveaus:

$$\ln \left(\frac{T^{\parallel,\perp}(\omega, t_D)}{T_0(\omega)} \right) = -l \sum_{i<j} \sigma_{ij} \mathcal{L} \left(\frac{\omega - \omega_{ij}}{\Gamma_{ij}} \right) \Delta \tilde{N}_{ij}^{\parallel,\perp}(t_D) \quad (2.21)$$

Die Indizes \parallel und \perp beziehen sich wieder auf die entsprechende Komponente des Abfrageimpulses bzw. auf die entsprechende Projektion der Besetzungen. Im Spezialfall der isolierten Abfrage eines Schwingungsüberganges aus einem angeregten Zustand i ist $\ln(T/T_0)$ direkt proportional zur transienten Besetzung N_i des betreffenden Niveaus ($N_j = 0$).

2.1.6 Definition der Messgrößen

Die im Abfrageprozess ermittelten Transmissionsänderungen enthalten häufig Informationen sowohl über die Schwingungsrelaxation als auch über die Orientie-

rungsbewegung der Moleküle. Aufgrund der Polarisationsauflösung der Abfrage ist es jedoch möglich, diese Informationen zu separieren. Man definiert:

$$\Delta\alpha^{\parallel}(\omega, t_D) = \ln\left(\frac{T^{\parallel}(\omega, t_D)}{T_0(\omega)}\right), \quad \Delta\alpha^{\perp}(\omega, t_D) = \ln\left(\frac{T^{\perp}(\omega, t_D)}{T_0(\omega)}\right) \quad (2.22)$$

und damit folgende Kombinationen:

$$\Delta\alpha_{rf}(\omega, t_D) = \frac{1}{3}(\Delta\alpha^{\parallel}(\omega, t_D) + 2\Delta\alpha^{\perp}(\omega, t_D)) \quad (2.23)$$

$$\Delta\alpha_{ani}(\omega, t_D) = \Delta\alpha^{\parallel}(\omega, t_D) - \Delta\alpha^{\perp}(\omega, t_D) \quad (2.24)$$

$$R(\omega, t_D) = \frac{3\Delta\alpha_{rf}}{\Delta\alpha_{ani}} \quad (2.25)$$

$\Delta\alpha_{rf}$ ist eine von der Orientierung der angeregten Moleküle unabhängige Größe (rf: *rotationsfrei*), sie beschreibt damit die reine Besetzungsrelaxation. Allerdings tragen zusätzlich auch alle isotropen Transmissionsänderungen, wie z.B. eine thermische Bandenverschiebung, zum Signal bei. Das „anisotrope“ Signal $\Delta\alpha_{ani}$ wird sowohl von den Besetzungen als auch der Orientierung des betrachteten Schwingungsüberganges beeinflusst. Jedoch entfallen hier alle isotropen Beiträge. Beispielsweise kann $\Delta\alpha_{ani}$ für die Diskussion der beobachteten Transmissionsänderungen hinzugezogen werden, wenn eine starke thermische Bandenverschiebung besetzungsbedingte Signalbeiträge überdeckt oder wenn Kohärenzeffekte als Ursprung vermutet werden. Außerdem wird aufgrund der Orientierungssensitivität des Signals eine Zuordnung verschiedener sich überlagernder spektraler Effekte erleichtert (bei unterschiedlicher Orientierung der entsprechenden Übergangsdipole). Der *induzierte Dichroismus* R ist von der Besetzungsrelaxation unabhängig und beschreibt die Rotationsdiffusion der Moleküle, wobei große isotrope Signale, die im Nenner zu R beitragen, das Signal beeinflussen können. Beispielsweise können sie zu einer scheinbaren Verkürzung der über R bestimmten Orientierungszeiten führen [18], was die Diskussion dann sehr schwierig macht.

Im Spezialfall, dass die an einer bestimmten Frequenzposition gemessenen Änderung der Transmission nur von der Besetzung eines einzigen Zustandes abhängt, dabei Anregungs- und Abfragedipol die gleiche Richtung haben ($\gamma = 0$) und unter Voraussetzung isotroper Rotationsdiffusion ($\hat{D} = D$) kann man zeigen, dass $\Delta\alpha_{rf}$ bzw. R direkt die Energierelaxationszeit T_1 bzw. die Reorientierungszeit $\tau_R = 6D$ des beobachteten Überganges wiedergeben [26]:

$$\Delta\alpha_{rf}(t) \propto \frac{1}{3}e^{-\frac{t}{T_1}}, \quad R(t) = \frac{2}{5}e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad \text{für } t \gg t_p \quad (2.26)$$

Sind die gesuchten Zeitkonstanten deutlich größer als die Dauer der Anregung t_p , so kann man sie also aus dem Verlauf von $\Delta\alpha_{rf}(t)$ bzw. $R(t)$ direkt ermitteln.

Praktisch ist dies oftmals nicht der Fall ist, weshalb dann auf eine „indirekte“ Ermittlung durch numerische Simulation des vorgestellten Differentialgleichungssystems zurückgegriffen werden muss.

2.2 Thermalisierung von Überschussenergie

Die Equilibrierung der Besetzungsenergie molekularer Schwingungen in Flüssigkeiten erfolgt im Allgemeinen schrittweise über strahlungslose Prozesse, da die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission im infraroten Spektralbereich sehr gering ist (Fluoreszenzlebensdauern von einigen μs). Für die konkrete experimentelle Situation der IR-DRS kann man diese Equilibrierung grob in drei Schritte unterteilen, welche auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden:

1. stoßinduzierte Umverteilung der Schwingungsenergie auf Translations- und Rotationsfreiheitsgrade des angeregten Moleküls bzw. seiner nächsten Nachbarn (bestimmt durch die Schwingungslebensdauern, i.a. innerhalb einiger Femtosekunden bis Pikosekunden)
2. Umverteilung der Wärmeenergie innerhalb des angeregten Volumens (einige Pikosekunden bis einige Nanosekunden)
3. Temperatenausgleich mit der Umgebung/Messzelle hin zum thermischen Gleichgewicht (einige Millisekunden)

Schritt 1 beinhaltet alle intra- und intermolekularen, teilweise isoenergetischen Schwingungs-Schwingungs-Transferprozesse (V-V), verbunden mit dem Transfer der Überschussenergie auf Freiheitsgrade von Translation/Rotation (V-T/R). Dafür ursächlich sind Wechselwirkungen des angeregten Moleküls mit den es umgebenden Molekülen. Die Umgebungsmoleküle können, abhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeit, Moleküle desselben Stoffes sein oder Moleküle eines Lösungsmittels. Schritt 1 muss mikroskopisch betrachtet werden; einen Überblick über verschiedene physikalische Konzepte zur qualitativen Beschreibung dieser Wechselwirkungen geben [27–30], eine quantitative Beschreibung kann mit dem in Abschnitt 2.1 dieses Kapitels diskutierten Ratengleichungssystem erfolgen. Schritt 2 beschreibt die Ausbildung eines quasistationären thermischen Gleichgewichts innerhalb des Anregungs-/Abfragevolumens. Dabei wird die in das System eingebrachte Anregungsenergie gleichmäßig auf das gesamte untersuchte Flüssigkeitsvolumen verteilt, ausgehend von den direkt (schwingungs-) angeregten Molekülen und ihrer nächsten Nachbarn. Wie gezeigt werden wird, kann dieser Schritt für bestimmte Systeme rein makroskopisch über Wärmeleitprozesse beschrieben werden. Schritt 3 entspricht der Abkühlung des angeregten Volumens hin zur Umgebungstemperatur (Raumtemperatur). Diese Rückkehr zum thermischen Gleichgewicht erfolgt innerhalb weniger Millisekunden und kann auf der Zeitskala des Experiments (bis 3 ns) nicht beobachtet werden. Sie erfolgt häufig jedoch schnell genug, um im Zeitfenster zwischen zwei Anregungsimpulsen (im hier verwendeten IR-DRS-Experiment

beträgt dieses ≈ 14 ms) als abgeschlossen angesehen werden zu können.

Das IR-DRS-Experiment gestattet die Bestimmung der Lebensdauern molekularer Fundamentalschwingungen und ermöglicht die experimentelle Überprüfung damit verbunder Konzepte zum Schwingungsenergie transfer (Schritt 1). In dieser Arbeit richtet sich das Augenmerk der Untersuchungen allerdings hauptsächlich auf den Wärmeenergieausgleich innerhalb des gesamten angeregten Volumens (Schritt 2) und auf den Informationsinhalt der dabei beobachteten spektralen und zeitlichen Messsignalverläufe. Als vornehmlich für den Ausgleich verantwortlicher Prozess ergab sich die Wärmeleitung, deren grundsätzliche Konzepte für flüssige Systeme im Folgenden vorgestellt und auf geeignete Modellsysteme übertragen werden sollen.

2.2.1 Wärmeleitung in homogenen Flüssigkeiten

Betrachtet werden soll eine homogene, ruhende Flüssigkeit (keine Konvektion) ohne innere Wärmequellen. Nach dem Energieerhaltungssatz muss die Änderung des Wärmeinhalts eines bestimmten Volumens dieser Flüssigkeit pro Zeiteinheit gleich dem gesamten Wärmestrom durch die Oberfläche des betrachteten Volumens sein. Dies kann wie folgt geschrieben werden:

$$\rho c_p dV \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad (2.27)$$

Hier bezeichnen ρ und c_p die Dichte bzw. die spezifische Wärmekapazität des Mediums bei konstantem Druck, T ist die Temperatur im Volumen. Die Wärmestromdichte \vec{j} ist gegeben durch (Fourier-Ansatz):

$$\vec{j} = -\lambda \text{grad} T \quad (2.28)$$

Sie ist proportional zu einem Temperaturgefälle und folgt seiner Richtung. Der Proportionalitätsfaktor λ ist ein Materialparameter, die Wärmeleitfähigkeit. Die betrachteten Temperaturänderungen werden als klein angenommen, weshalb man die Temperaturabhängigkeiten der Stoffparameter ρ , c_p und insbesondere λ vernachlässigen kann, sie werden als konstant angesehen. Durch Einsetzen von (2.28) in (2.27) gelangt man zu einer Differentialgleichung für die Wärmeleitung in einer ruhenden Flüssigkeit, der Wärmeleitungsgleichung; sie beschreibt vollständig die zeitliche und örtliche Ausbreitung einer Temperaturstörung:

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = \chi \Delta T(\vec{r}, t) \quad (2.29)$$

χ wird als Temperaturleitwert oder Wärmediffusivität bezeichnet und ist gegeben durch: $\chi = \frac{\lambda}{\rho c_p}$. Um eine analytischen Lösung herzuleiten, sollen im Weiteren ausschließlich Wärmeleitungsvorgänge in isotropen Flüssigkeiten betrachtet werden, in denen sich die Wärme in Form von Kugelwellen ausgehend von einem heißen

Ursprung ausbreitet. Es ist deshalb sinnvoll, (2.29) in eine entsprechende Form (radiale Symmetrie, Ortskoordinate r) zu überführen:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, t) = \frac{\chi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rT(r, t)) \quad (2.30)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung setzt voraus, dass die Anfangstemperaturverteilung im gesamten Raum bekannt ist (gegeben: $T(r, t = 0) = T_0(r)$). Weiterhin wird ein unbegrenztes Medium angenommen, so dass auf die Angabe von Randbedingungen verzichtet werden kann. Die gesuchte Funktion $T(r, t)$ wird nun in Fourier-Integrale bezüglich der Koordinaten entwickelt und die Entwicklungskoeffizienten über die Anfangsbedingung bestimmt. Auf diese Weise erhält man [31]:

$$T(r, t) = \frac{1}{2r\sqrt{\pi\chi t}} \int_0^\infty T_0(r') \left(e^{-\left(\frac{r-r'}{2\sqrt{\chi t}}\right)^2} - e^{-\left(\frac{r+r'}{2\sqrt{\chi t}}\right)^2} \right) r' dr' \quad (2.31)$$

Diese Formel gibt die gesamte räumliche Temperaturverteilung zu einem beliebigen Zeitpunkt aus der gegebenen Anfangsverteilung an.

Eine analytische Lösung des Ausdruckes (2.31) ist nur für wenige, einfache Temperaturverteilungen $T_0(r)$ möglich. Von diesen kommt der realen, im Experiment beobachteten Situation am nächsten das Modell einer einzelnen, heißen Kugel mit dem Radius R , deren Temperatur zum Zeitpunkt $t = 0$ um T_0 größer ist als die Temperatur ihrer Umgebung (welche beliebig gewählt werden kann). Praktisch entspräche dies beispielsweise einer niedrig konzentrierten Dispersion kleiner, sphärischer Molekül- oder Metallcluster in einem Lösungsmittel mit gleichem Temperaturleitwert bei idealem Wärmekontakt. Die Anfangstemperaturverteilung lässt sich dann ansetzen in der Form:

$$T_0(r) = \begin{cases} T_0 & \text{für } r \leq R \\ 0 & \text{für } r > R \end{cases} \quad (2.32)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (2.31) ein und führt die Integration durch, so erhält man die Lösung:

$$T(r, t) = \left(\frac{1}{r} \sqrt{\frac{\chi t}{\pi}} (\exp(-\psi_+^2) - \exp(-\psi_-^2)) + \frac{1}{2} (\operatorname{erf}(\psi_+) + \operatorname{erf}(\psi_-)) \right) T_0 \quad (2.33)$$

wobei folgende Abkürzungen gelten:

$$\psi_+(r, t) = \frac{R+r}{2\sqrt{\chi t}} \quad \text{und} \quad \psi_-(r, t) = \frac{R-r}{2\sqrt{\chi t}} \quad (2.34)$$

Mit $\operatorname{erf}(x)$ wird die Gauß'sche Fehlerfunktion bezeichnet, definiert als:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \quad (2.35)$$

Die genaue Betrachtung der Lösung (2.33) liefert zwei interessante Erkenntnisse. Zum Ersten sieht man sofort, dass die Anfangstemperatur T_0 der Kugel lediglich einen Skalierungsfaktor für die Amplitude darstellt. Das heißt, die zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils ist von dieser völlig unabhängig, wobei noch einmal angemerkt sein soll, dass eine Temperaturinvarianz der Wärmediffusivität angenommen wurde. Zum Zweiten erkennt man, dass die Geschwindigkeit der Thermalisierung durch das Verhältnis R^2/χ bestimmt wird. Dieser Ausdruck besitzt die Dimension einer Zeit und kann als Relaxationszeit für den Wärmeleitvorgang (*thermische Relaxationszeit*) betrachtet werden. Unter der Bedingung: $R^2/\chi = \text{const.}$ bedarf eine Änderung von χ einer entsprechenden Änderung von R^2 , und umgekehrt, um identische Temperaturentwicklungen zu erhalten. Weiterhin erlaubt sie die Abschätzung der Zeitdauer für den Temperatureausgleich eines Volumens der Ausdehnung R mit seiner Umgebung. Übertragen auf die in der Einleitung zu diesem Abschnitt skizzierten Schritte 2 und 3 der Thermalisierung von Überschussenergie im IR-DRS-Experiment ergibt dies für Schritt 2 ($R =$ wenige Nanometer) Zeiten im Pikosekundenbereich und für Schritt 3 ($R =$ einige Mikrometer = Fokallradius) Zeiten im Millisekundenbereich (bei $\chi = 0,1 \text{ nm}^2/\text{ps}$).

Abb. 1 zeigt die mit (2.33) berechnete zeitliche Entwicklung des Profils einer Anfangstemperaturverteilung: $R = 8,0 \text{ nm}$, $T_0 = 10 \text{ K}$ ($t = 0 \text{ ps}$, durchgezogene Linie). Als Temperaturleitwert wurde hier $\chi = 0,1 \text{ nm}^2/\text{ps}$ gewählt, was einen mittleren Wert für typische Flüssigkeiten darstellt. In der Literatur findet man beispielsweise für Wasser: $\chi = 0,146 \text{ nm}^2/\text{ps}$, für Ethanol: $\chi = 0,086 \text{ nm}^2/\text{ps}$, für Octan: $\chi = 0,082 \text{ nm}^2/\text{ps}$ oder für Tetrachlorkohlenstoff: $\chi = 0,073 \text{ nm}^2/\text{ps}$. Die Abbildung macht deutlich, wie die Wärme aus der Kugel heraus in die Umgebung strömt, wobei sich der Prozess mit zunehmender Zeit immer mehr verlangsamt; der Temperaturgradient an der Grenzschicht wird immer kleiner. Zudem vermittelt die Darstellung einen Eindruck, welcher Raumbereich zu welchem Zeitpunkt eine merkliche Temperaturveränderung erfährt. Dies hilft bei der Diskussion der Gültigkeit der in der Berechnung gemachten Einteilchenbetrachtung im Bezug auf die konkrete experimentelle Situation. In dieser hat man es selbstverständlich mit einer Verteilung von Teilchen zu tun, welche, abhängig von ihrem Abstand, ab einem bestimmten Zeitpunkt thermisch wechselwirken, so dass Abweichungen von dem berechneten Temperaturverlauf zu erwarten wären.

Einen genauen Eindruck über den zeitlichen Verlauf des Temperatureausgleichs vermittelt exemplarisch Abb. 2. Die Kurven zeigen die Entwicklung der mittleren Temperatur innerhalb der Kugel $T_R(t)$, d.h. Ausdruck (2.33) wurde über das gesamte Kugelvolumen integriert:

$$T_R(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 T_R(r, t) dr \quad (2.36)$$

Diese Betrachtungsweise ist vernünftig, da in der Praxis i.A. keine lokale Unterscheidung der Teilchen eines Stoffes innerhalb des Kugelvolumens möglich ist, und somit das „Temperatursignal“ jedes Teilchens in das Messsignal eingeht. Die Be-

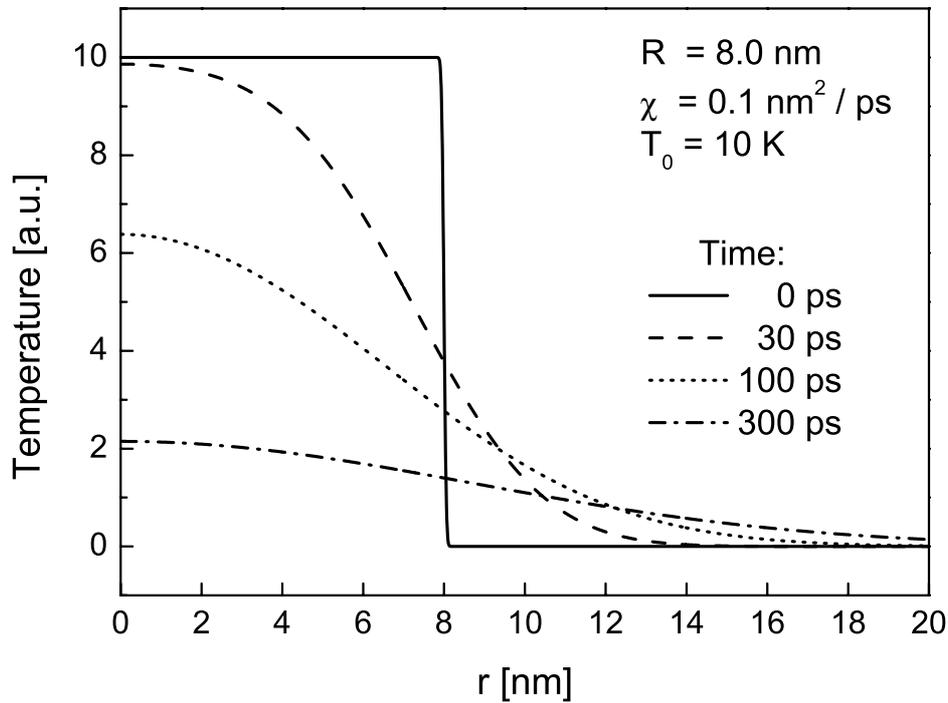


Abbildung 1: Mit (2.33) berechnete zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils $T(r)$. Die Ausgangssituation ($t = 0$ ps) ist eine gleichmäßig um 10 K erwärmte Kugel mit Radius 8,0 nm (durchgezogene Linie).

trachtung wurde auf die ersten 3 ns der Abkühlung beschränkt, angelehnt an den experimentell erfassbaren Zeitbereich. Als Anfangstemperaturerhöhung T_0 wurde 1 K gewählt. Im oberen Teil der Abbildung wurde bei konstantem χ der Radius variiert, im unteren Teil bei konstantem Radius der Temperaturleitwert. Offensichtlich, verdeutlicht durch die halblogarithmische Darstellung im oberen Teil, ist der zeitliche Verlauf nicht-exponentiell. Man erkennt zudem sofort, dass sowohl eine Vergrößerung des Radius als auch eine Erniedrigung des Temperaturleitwertes den Wärmeleitprozess verlangsamen.

Häufig unterliegen die Aggregate in realen kolloidalen Systemen einer Größenverteilung. Es stellt sich diesbezüglich die Frage, in welcher Art sich der gemittelte zeitliche Temperaturverlauf eines solchen polydispersen Systems verändert im Vergleich zu einem monodispersen System und in welcher Größenordnung die Abweichungen zu erwarten wären. Von praktischer Bedeutung ist dies vor allem im Hinblick auf die Detektierbarkeit einer möglichen Polydispersität unter Berücksichtigung der experimentellen Genauigkeit. Die analytische Lösung (2.33) liefert dazu wichtige Erkenntnisse:

Betrachtet wird eine gaußförmige Teilchenzahlverteilung $N(R)$. Die Breite der Ver-

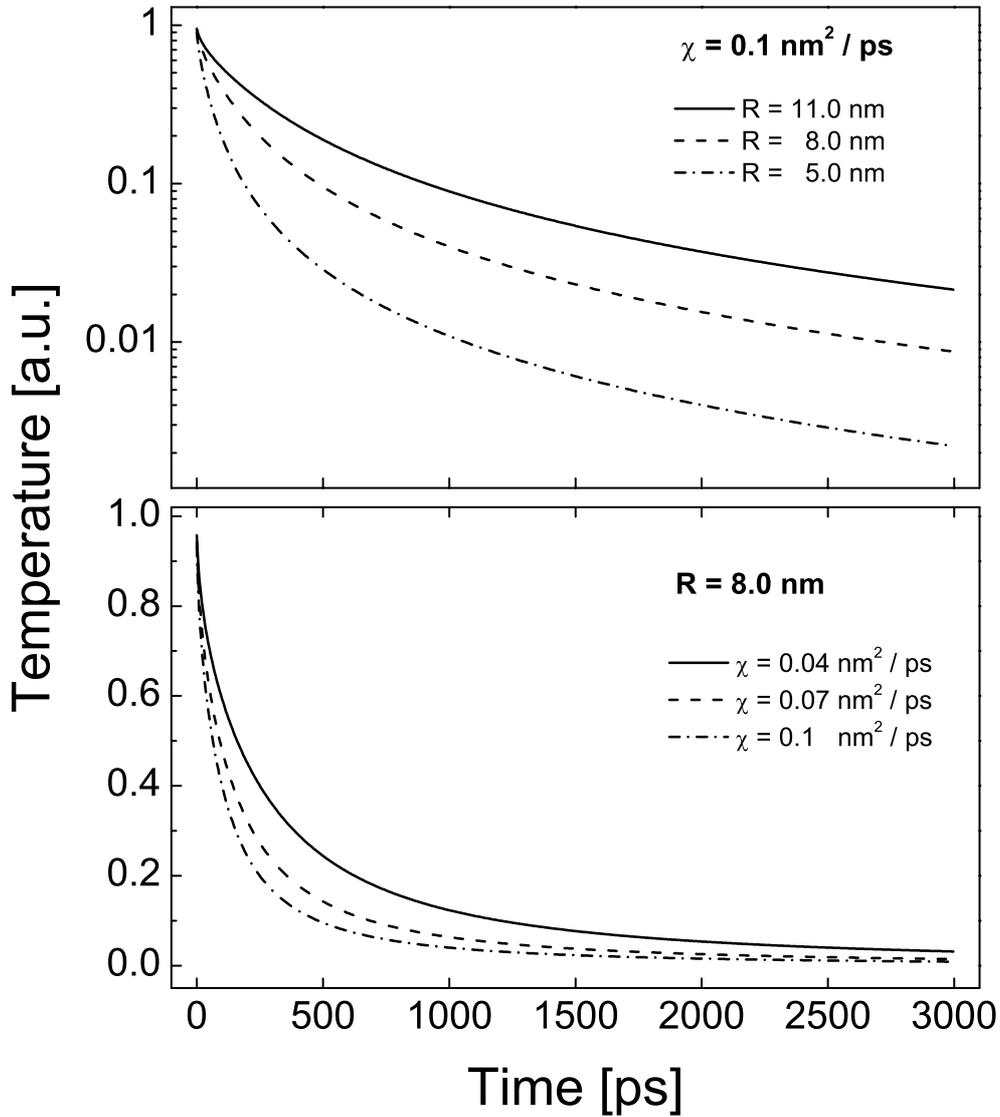


Abbildung 2: Mit (2.33) und (2.36) berechnete Temperaturverläufe (mittlere Temperatur im Kugelinnern). Im oberen Teil wurde bei konstantem Temperaturleitwert der Radius variiert, im unteren bei konstantem Radius der Temperaturleitwert. Man beachte die halblogarithmische Darstellung im oberen Teil.

teilung ist durch den Polydispersitätsindex $\gamma = \sigma/R_{av}$ gegeben; dabei bezeichnet $\sigma = \sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}$ die Standardabweichung und $R_{av} = \langle R \rangle$ den mittleren Radius.

Mit C als Normierungskonstante lässt sich schreiben:

$$N(R) = Ce^{-\frac{(R-R_{av})^2}{2\sigma^2}}. \quad (2.37)$$

Für die Rechnungen wurde die Verteilung bei vorgegebenem σ und R_{av} jeweils in fünf Werte diskretisiert, die Temperaturverläufe für jeden Radius berechnet und diese, entsprechend gewichtet aufaddiert. Als mittlerer Radius wurde stets 8,0 nm gewählt, zudem $\chi = 0,1 \text{ nm}^2/\text{ps}$ und $T_0 = 1 \text{ K}$. Der so ermittelte Temperaturverlauf für die Verteilung T_{Dist} wurden mit einem monodispersen Referenzverlauf, d.h. mit einem Temperaturverlauf unter Annahme eines konstanten Radius (Referenzradius) verglichen. Im oberen Teil (a) von Abb. 3 ist das Ergebnis der Rechnungen für eine Verteilung konstanter Breite ($\gamma = 0,2$) gezeigt, deren Temperaturverlauf in Bezug gesetzt wurde (Differenzbildung) zu vier verschiedenen monodispersen Verläufen ($R = 8,2, 8,8, 7,8, 7,6 \text{ nm}$). Wie zu erkennen, sind Größe und zeitlicher Verlauf der Abweichungen signifikant. Zudem zeigt sich, dass die geringsten Abweichungen nicht bei Vergleich mit einem Referenzverlauf mit $R = R_{av}$ beobachtet werden, sondern bei einem etwas kleineren Referenzradius (hier: $R = 7,8 \text{ nm}$). Diese Erkenntnis wurde bei den im unteren Teil (b) von Abb. 3 dargestellten Rechnungen berücksichtigt. Hier wurden drei Gauß-Verteilungen mit unterschiedlichen Breiten (30, 20, 10 %) betrachtet. Für jede dieser Verteilungen wurde ein Referenzverlauf gerechnet und der Referenzradius dahingehend optimiert, dass die Abweichungen minimal waren. Die Abbildung zeigt, dass sich mit zunehmender Polydispersität die Abweichungen vom monodispersen Referenzverlauf vergrößern und gleichzeitig sich der „optimierte“ Referenzradius im Vergleich zum mittleren Radius immer weiter verkleinert. Die Variation des Referenzradius erfolgte hier in „experimentell vertretbaren“ Schritten von 0,1 nm - für eine Diskussion der Genauigkeit der Radienbestimmung mit der IR-DRS sei auf den experimentellen Teil dieser Arbeit verwiesen. Ohnehin blieb festzustellen, dass eine feinere Variation keine nennenswerte weitere Verkleinerung der Abweichungen ergab.

Die Betrachtungen wurden für verschiedene mittlere Radien und für verschiedene Temperaturleitwerte wiederholt. Dabei zeigte sich, dass sowohl eine Radienänderung als auch eine Änderung von χ lediglich ein zeitliches Strecken bzw. Stauchen der Kurvenverläufe zur Folge hatte, bei gleichbleibenden Amplitudenverhältnissen. Nimmt man Abweichungen unter 0,5 Prozent als nicht unterscheidbar an, so ergibt sich, dass erst ab Polydispersitäten $> 15\%$ eine Detektion dieser möglich sein sollte und dies bei einer Anpassung der Messkurven zu berücksichtigen wäre. Alternativ könnten Abweichungen von einer Anpassung mit konstantem Radius als Hinweis auf eine Radienverteilung solcher Größenordnung gewerten werden.

Zusätzlich sei erwähnt, dass für die in dieser Arbeit untersuchten Mikroemulsionssysteme häufig eine *schiefe* Radienverteilung angenommen wird [32,33], eine so genannte Schulz-Verteilung (auch Flory-, Gamma-Verteilung). Sie hat die Form:

$$N(R) = \left(\frac{z+1}{R_{av}}\right)^{z+1} R^z \exp\left[-\left(\frac{z+1}{R_{av}}R\right)\right] \frac{1}{\Gamma(z+1)}, \quad z > -1, \quad (2.38)$$

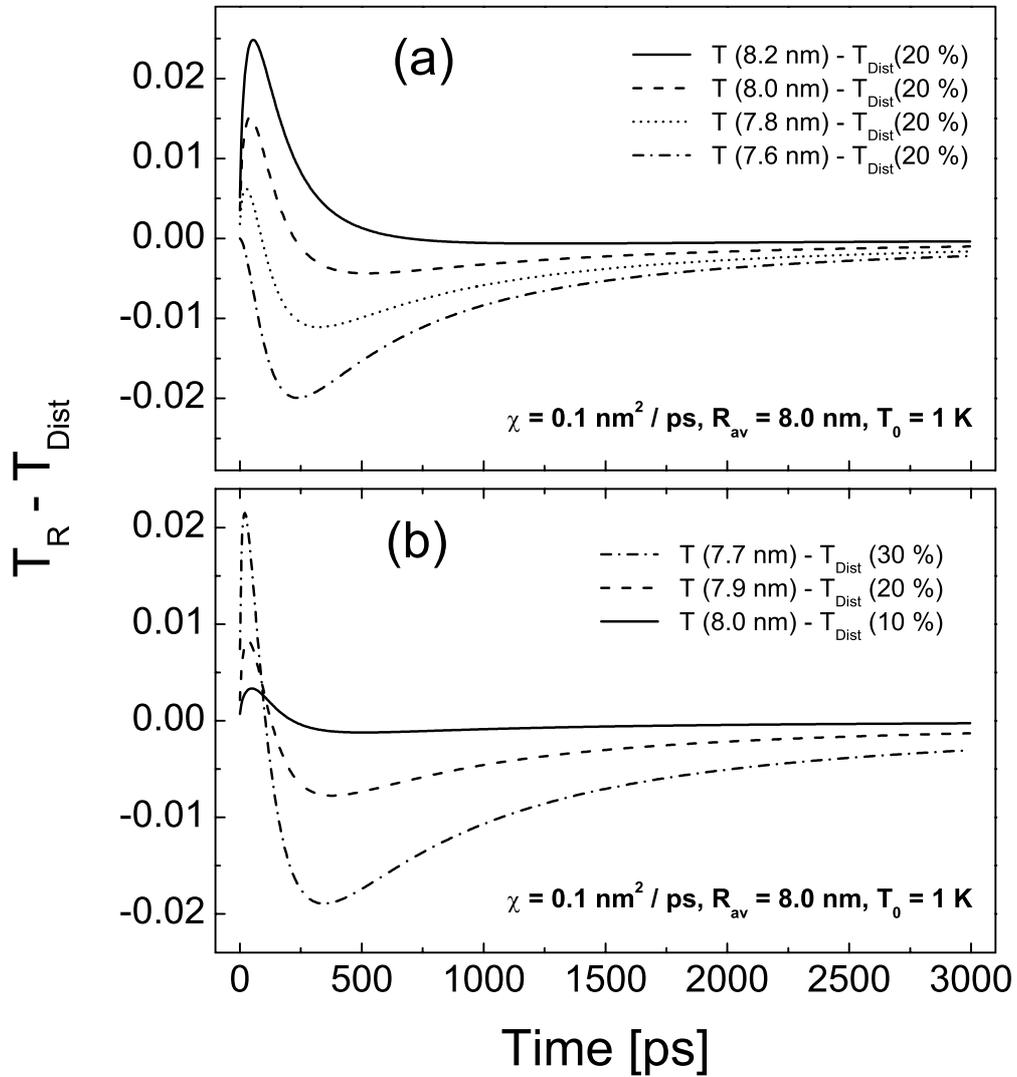


Abbildung 3: Einfluß einer System-Polydispersität (Radienverteilung) auf den Temperaturverlauf. Dargestellt ist die Abweichung (Differenz) des gemittelten Temperaturverlaufes eines polydispersen Systems der Breite σ/R_{av} von einem (monodispersen) Referenzverlauf, gerechnet mit einem konstanten Radius. Als Anfangstemperaturerhöhung wurde für alle Verläufe $T_0 = 1 \text{ K}$ gewählt. Der obere Teil (a) bezieht sich auf die Betrachtung einer Gauß-Verteilung konstanter Breite (20%) bei Variation des Referenzverlaufes. Im unteren Teil (b) werden Gauß-Verteilungen unterschiedlicher Breite betrachtet im Vergleich zu einem Referenzverlauf mit „optimiertem“ Referenzradius. Für weitere Erläuterungen sei auf den Text verwiesen.

mit $1/\sqrt{z+1} = \sigma/R_{av}$. Der mittlere Radius R_{av} entspricht dem Schwerpunktradius der Verteilung. Für große z , also kleine Polydispersitäten tendiert die Schulz-Verteilung zu einer Gauß-Verteilung. Die Analyse der Abweichungen erfolgte analog zu der obigen. Hier zeigte sich, dass im Fall einer Schulz-Verteilung der „optimierte Radius“ jeweils dem Radius im Maximum der Verteilung entsprach. Zudem konnte festgestellt werden, dass die Abweichungen bei gleicher Polydispersität für eine Schulz-Verteilung geringer ausfielen als bei einer Gauß-Verteilung, was bedeutet, dass eine Schulz-Verteilung der Radien noch schwerer von einem monodispersen System zu unterscheiden ist.

2.2.2 Numerische Behandlung der Wärmeleitung - Heterogene Systeme

Die Annahmen, die zu der analytischen Lösung (2.33) geführt haben erweisen sich in der Praxis bei der Untersuchung der Wärmeleitung in realen Systemen häufig als nicht haltbar. Insbesondere gilt dies für die vorausgesetzte Konstanz des Temperaturleitwertes, räumlich (Stoffunabhängigkeit) wie auch zeitlich (Temperaturunabhängigkeit). Werden heterogenen Systeme mit ähnlicher Struktur - heiße Kugeln des Stoffes 1 in einem kalten Lösungsmittel des Stoffes 2 - betrachtet, so lässt sich ein Teil der für den homogenen Fall gewonnenen Erkenntnisse ganz allgemein auf diese übertragen. Dies betrifft in erster Linie die Betrachtungen zur Geschwindigkeit der Thermalisierung sowie zum Einfluss der Polydispersität. Eine exakte Beschreibung des Wärmetransports ist jedoch nur unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Temperaturleitwerte sowie gegebenenfalls der Grenzschicht beider Komponenten möglich. Eine analytische Lösung des Problems ist in diesem Fall nicht möglich, es kann jedoch numerisch behandelt werden.

Wieder ausgehend von einer heißen Kugel mit Radius R eines Stoffes mit dem Temperaturleitwert χ_1 , die umgeben ist von einem Lösungsmittel mit dem Temperaturleitwert χ_2 wird dazu das gesamte System ausgehend vom Mittelpunkt der Kugel in ein System äquidistanter Kugelschalen der Dicke Δr zerlegt und der Wärmestrom durch die Oberfläche jeder Kugelschale berechnet (siehe Abb. 4, links). Die daraus resultierende Änderung des Wärmehaltes der Schale kann in eine Temperaturänderung überführt werden. Kombiniert man (2.27) und (2.28) unter Ausnutzung des Gaußschen Integralsatzes so ergibt sich diese zu:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\lambda}{\rho c_p dV} \left[\left(\frac{dT}{dr} A \right) \Big|_r - \left(\frac{dT}{dr} A \right) \Big|_{r+\Delta r} \right] \quad . \quad (2.39)$$

dV bezeichnet das Volumen der Kugelschale und A die innere bzw. äußere Oberfläche. Unter der Näherung $dT/dr \approx \Delta T/\Delta r$ und $dT/dt \approx \Delta T/\Delta t$ ist es mit diesem Ansatz problemlos möglich, für jeden Zeitschritt Δt die Temperaturänderung ΔT in jeder Kugelschale des betrachteten Raumbereiches zu berechnen. Allgemein

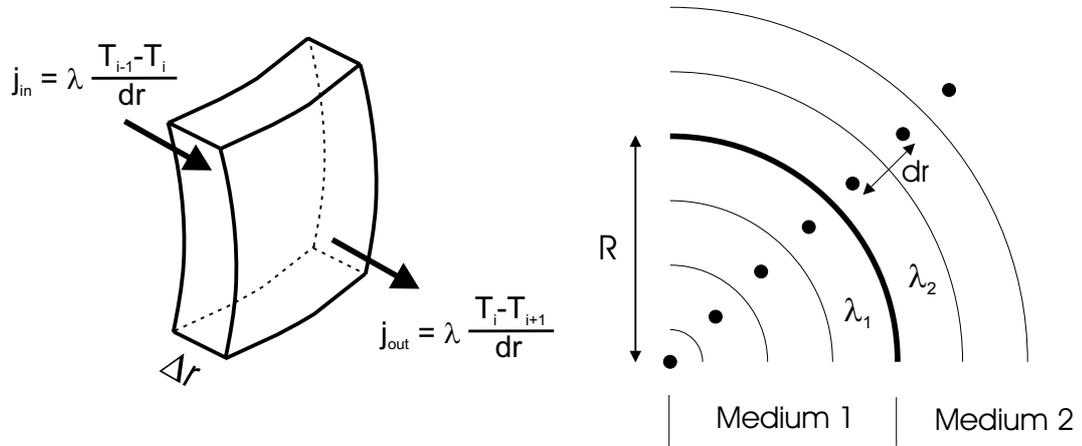


Abbildung 4: Veranschaulichung der numerischen Berechnung der Wärmeleitung in einem System äquidistanter Kugelschalen der Dicke Δr und des Abstandes dr ($\equiv \Delta r$). Links: Wärmestromdichten beim Durchgang durch die Oberfläche einer Kugelschale der Temperatur T_i . Der Wärmestrom folgt stets der Richtung des Temperaturgefälles. Rechts: Behandlung eines Zwei-Komponenten-Systems mit der Grenzfläche bei R .

ergibt dies für die i -te Schale ($i \neq 0$):

$$\Delta T_i = \frac{4\pi\chi_i}{V_i} \Delta r \left[\left(i - \frac{1}{2} \right)^2 (T_{i-1} - T_i) - \left(i + \frac{1}{2} \right)^2 (T_i - T_{i+1}) \right] \Delta t \quad (2.40)$$

V_i ist wieder das Volumen der i -ten Schale und χ_i deren Temperaturleitwert. Für die 0-te Schale (Kugel) reduziert sich dieser Ausdruck unter Nichtberücksichtigung des ersten Produktes in der eckigen Klammer. Weiterhin ist für die letzte Kugelschale des betrachteten Raumbereiches der Wärmestrom aus der Schale unbekannt. Die Temperatur dieser Schale kann jedoch einfach auf Null festgesetzt werden, solange sichergestellt ist, dass im gesamten betrachteten Zeitbereich noch keine Wärme bis zu dem Ort der letzten Schale vorgedrungen ist. Praktisch bedeutet dies, dass im Prinzip das Ortsfeld nur genügend groß gewählt werden muss. Die Gültigkeit des numerischen Verfahrens wurde überprüft, indem damit Temperaturverläufe für ein homogenes System ($\chi_1 = \chi_2 = \chi$) berechnet und diese mit Verläufen aus der analytischen Lösung bei gleichem R und χ verglichen wurden.

Da ein Zwei-Komponenten-System betrachtet werden soll, muss die Grenzschicht und der Wärmefluss durch diese gesondert behandelt werden. Wie auf der rechten Seite von Abb. 4 schematisch dargestellt, kann man den Fluss durch die Schalenoberflächen innerhalb der beiden Medien mit der jeweiligen Wärmeleitfähigkeit λ_i beschreiben, wobei Ausdruck (2.40) Gültigkeit besitzt. Am Übergang von Medium

1 zu Medium 2 (dicke Linie) erfährt die Wärmeleitfähigkeit jedoch einen Sprung. Die Wärmeleitung durch die Grenzfläche lässt sich behandeln wie die Wärmeleitung durch zwei Wände identischer Dicke $dr/2$, aber unterschiedlichem λ . Das Reziproke der resultierenden Wärmeleitfähigkeit λ_b ergibt sich dann einfach als der Mittelwert der Reziproken von λ_1 und λ_2 , was sich schreiben lässt als:

$$\lambda_b = 2 \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (2.41)$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass sich die Flächeninhalte der Kugelflächen bei R und $R \pm dr/2$ nur wenig unterscheiden, mit anderen Worten, dass $dr \ll R$ gilt. Mit der so definierten Wärmeleitfähigkeit lässt sich der Wärmestrom durch die Grenzschicht berechnen:

$$\frac{\Delta Q_b}{\Delta t} = \lambda_b \frac{4\pi R^2}{\Delta r} (T_l - T_r) \quad (2.42)$$

($T_l, T_r \dots$ Temperatur links und rechts der Grenzschicht, $T_l > T_r$). Die Wärmeänderung der Kugelschale links und rechts der Schicht wird anschließend mit den entsprechenden Materialparametern ρ und c_p in eine Temperaturänderung umgerechnet.

Abb. 5 zeigt numerisch berechnete Zeitverläufe der mittleren Temperatur einer Kugel ($R = 8,0 \text{ nm}$) für zwei unterschiedliche Zwei-Komponenten-Systeme und für homogene Systeme der einzelnen Komponenten. Die Bezeichnung „Wasser/Octan“ entspricht dem Modell einer Wasserkugel in einer Octanumgebung, „Octan/Wasser“ entsprechend umgekehrt. Die Wahl der betrachteten Komponenten (Wasser, Octan) ist angelehnt an die in Kapitel 4 untersuchten Mikroemulsionssysteme. Für die Berechnung wurden folgende Gleichgewichtsparameter verwendet, für Wasser: $\lambda = 0,61 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$, $c_p = 4,185 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, für Octan: $\lambda = 0,128 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, $\rho = 0,699 \text{ g/cm}^3$, $c_p = 2,23 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Anzumerken ist, dass auch im Fall eines Zwei-Komponenten-Systems die Anfangstemperaturerhöhung T_0 lediglich die Skalierung der Amplitude bestimmt, jedoch den zeitlichen Verlauf unbeeinflusst lässt, wenn man voraussetzt, dass die Materialparameter temperaturinvariant sind bzw. nur eine schwache Temperaturabhängigkeit aufweisen. Deshalb wurde T_0 hier ohne Beschränkung der Allgemeinheit mit 1 K festgelegt.

Man sieht, dass wie zu erwarten die Thermalisierung in reinem Wasser (Punkt-Linie) schneller erfolgt als in reinem Octan (Strich-Linie), da der Temperaturleitwert $\chi (= \lambda/c_p\rho)$ von Wasser größer ist. Interessant zu sehen ist allerdings, dass im Vergleich zu den homogenen Systemen der Temperatursausgleich in einem Wasser/Octan-System (durchgezogene Linie) deutlich langsamer erfolgt und in einem Octan/Wasser-System (Strich-Punkt-Linie) deutlich schneller. Dies lässt sich verstehen, wenn man beachtet, dass bei gegebener Temperatur der Energieinhalt eines Volumenelementes bestimmt ist durch das Produkt aus spezifischer Wärmekapazität und Dichte. Bei gleicher Temperatur ist somit der Energieinhalt eines Wasservolumens größer als der eines Octanvolumens ($V = \text{const.}$) bzw., eine

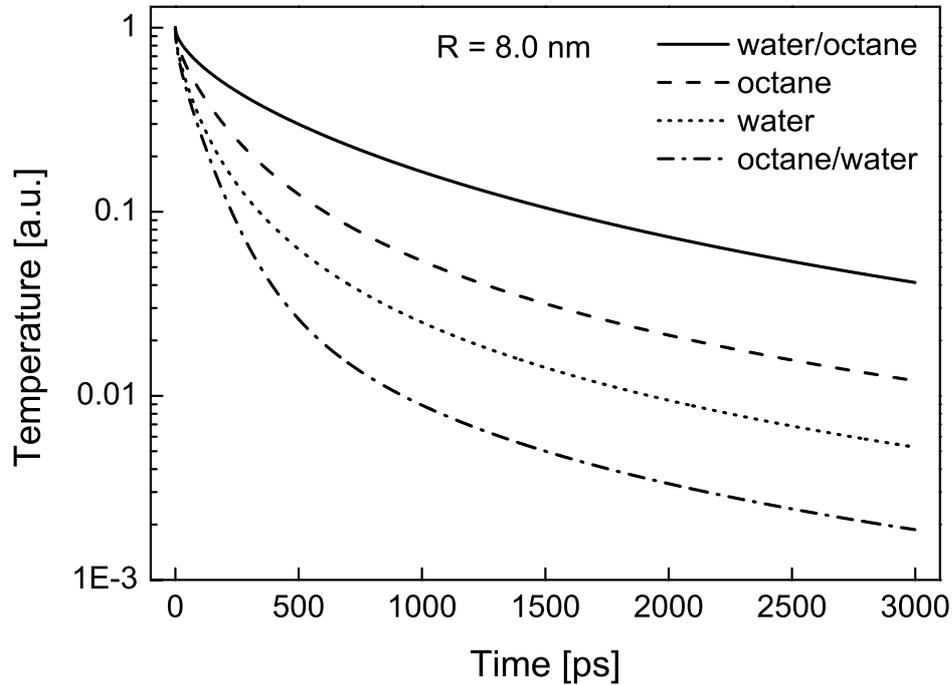


Abbildung 5: Numerisch berechneter Zeitverlauf der Abkühlung einer Kugel für ein Zwei-Komponenten-System bestehend aus Wasser in Octan (durchgezogene Linie) bzw. Octan in Wasser (Strich-Punkt-Linie) und für homogene Systeme der einzelnen Komponenten.

Änderung des Wärmeinhaltes in einem Wasservolumen bewirkt eine kleinere Temperaturänderung als in einem Octanvolumen. Gleichzeitig wird die Wärmestromdichte nur bestimmt durch die Wärmeleitfähigkeit und den Temperaturgradienten. Betrachtet man exemplarisch den Wärmestrom durch die Grenzfläche in einem homogenen System mit der Wärmekapazität $c_{p,L}$ bei gegebenen Temperaturgradienten und ersetzt nun das Innenmedium (Kugel) durch ein Medium mit gleicher Wärmeleitfähigkeit, gleicher Dichte aber anderer Wärmekapazität $c_{p,K}$, so ist offensichtlich, dass der Wärmestrom durch die Grenze gleich bleibt. Jedoch ist der Wärmeenergieinhalt des Innenmediums ein anderer, da dieser mit der Wärmekapazität $c_{p,K}$ skaliert. Ist $c_{p,K} < c_{p,L}$ (beispielsweise Octan/Wasser im Vergleich zu reinem Wasser), so muss eine kleinere Wärmeenergie abgeführt werden, die Thermalisierung verläuft schneller. Umgekehrt, ist $c_{p,K} > c_{p,L}$ (Wasser/Octan im Vergleich zu reinem Octan), so ist die abzuführende Wärmeenergie größer, der Prozess dauert länger. Diese simplifizierte Betrachtung würde ergeben, dass die Wärmeleitung in reinem Octan schneller verlaufen sollte als in reinem Wasser. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Wärmeleitfähigkeit von Octan deutlich kleiner ist als die von Wasser und somit die beschleunigende Wirkung der kleineren Wärmekapazität, besser, des kleineren Produktes aus c_p und ρ überkompensiert. Man muss

also alle drei Parameter λ , c_p und ρ und ihre jeweilige Wirkung in der Betrachtung des Temperatenausgleiches berücksichtigen.

Verdeutlicht wird dies durch die für beide Systeme in Abb. 6 gezeigte zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils. Für eine Wasserkugel in Octan (oberer Teil) verteilt sich die Wärme innerhalb der Kugel schnell, entsprechend einem schnellen Temperatenausgleich. Jedoch muss eine große Energiemenge an das Außenmedium abgeführt werden, weshalb die Temperatur innerhalb der Kugel nur relativ langsam sinkt. In der umgekehrten Situation (Octankugel in Wasser, unterer Teil) gleicht sich die Temperatur in der Kugel zwar langsamer aus, die abzuführende Wärmemenge ist jedoch kleiner, weshalb die mittlere Temperatur in der Kugel schneller abnimmt. Zu beachten ist, dass die oben geführten Überlegungen in keiner Weise der Tatsache widersprechen, dass die Anfangstemperatur der Kugel lediglich einen Skalierungsfaktor für die Amplitude des zeitlichen Verlaufs der Thermalisierung darstellt, den Verlauf selbst aber unbeeinflusst lässt. Eine höhere Temperatur innerhalb der Kugel entspricht zwar einem höheren Energieinhalt, allerdings erhöht sich gleichzeitig auch der Temperaturgradient, welcher die Triebkraft für den Wärmetransport darstellt.

Bisher wurden die Materialparameter als temperaturinvariant angesehen, die Größe der Anfangstemperaturerhöhung entsprach damit lediglich einem Amplitudenfaktor. Für reale Systeme ist eine solche Beschreibung häufig nur dann zulässig, wenn sehr kleine Temperaturänderungen betrachtet werden, und auch dann kann sie nur näherungsweise richtig sein. Es stellt jedoch kein größeres Problem dar, eventuelle Temperaturabhängigkeiten der Materialparameter in die numerische Simulation mit einzubeziehen, solange deren funktioneller Zusammenhang mit der Temperatur bekannt ist. Hierzu wird exemplarisch ein Wasser-in-Octan-System betrachtet, wobei nur die Wärmeleitfähigkeiten beider Komponenten Funktionen der Temperatur sein sollen: $\lambda = \lambda(T)$. Die Zusammenhänge wurden der Literatur entnommen [34] und in die Rechnung implementiert. Die durchgezogene Linie in Abb. 7 zeigt den daraus resultierenden Verlauf. Als Anfangstemperaturerhöhung wurde hier $T_0 = 50$ K angenommen, entsprechend einer Wassertemperatur von 75 °C. Der Radius der Wasserkugel betrug wieder $8,0$ nm. Vergleicht man diesen Verlauf mit einem unter Annahme temperaturinvarianter, konstanter Wärmeleitfähigkeiten gerechneten Verlauf bei gleichem Kugelradius (Strich-Linie in Abb. 7), so erkennt man, dass die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten insgesamt zu einer deutlichen Verlangsamung der Thermalisierung führt. Obwohl mit zunehmender Temperatur die Wärmeleitfähigkeit von Wasser steigt (zumindest innerhalb des betrachteten Bereiches zwischen 25 °C und 100 °C), verringert sich die von Octan. Offensichtlich dominiert letzteres. Die Punkt-Linie in der Abbildung zeigt einen ebenfalls mit konstanten λ berechneten Temperaturverlauf, jedoch betrug in diesem Fall der Kugelradius $8,3$ nm. Der Unterschied zu dem Verlauf mit variablen $\lambda(T)$ ist sehr gering, wie auch die Differenz beider Verläufe, im Inset dargestellt, belegt.

Diese Betrachtung soll verdeutlichen, dass auch mit einem Gleichgewichts-Modell,

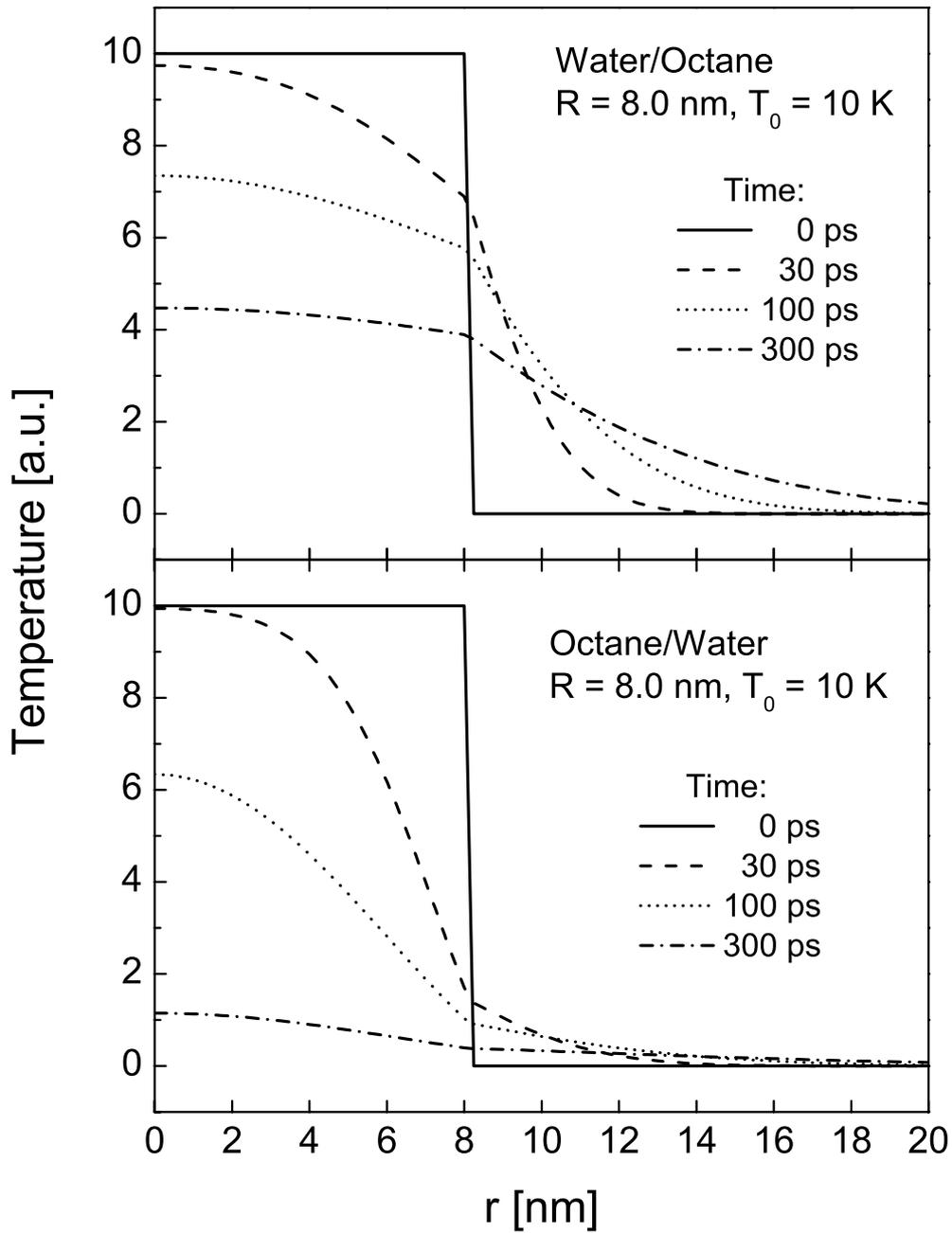


Abbildung 6: Zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils in einem Zwei-Komponenten-System. Die Ausgangssituation (durchgezogene Linie) ist eine gleichmäßig um 10 K erwärmte Kugel ($R = 8,0$ nm). Im oberen Teil wird eine Wasserkugel in Octan betrachtet, im unteren Teil eine Octankugel in Wasser.

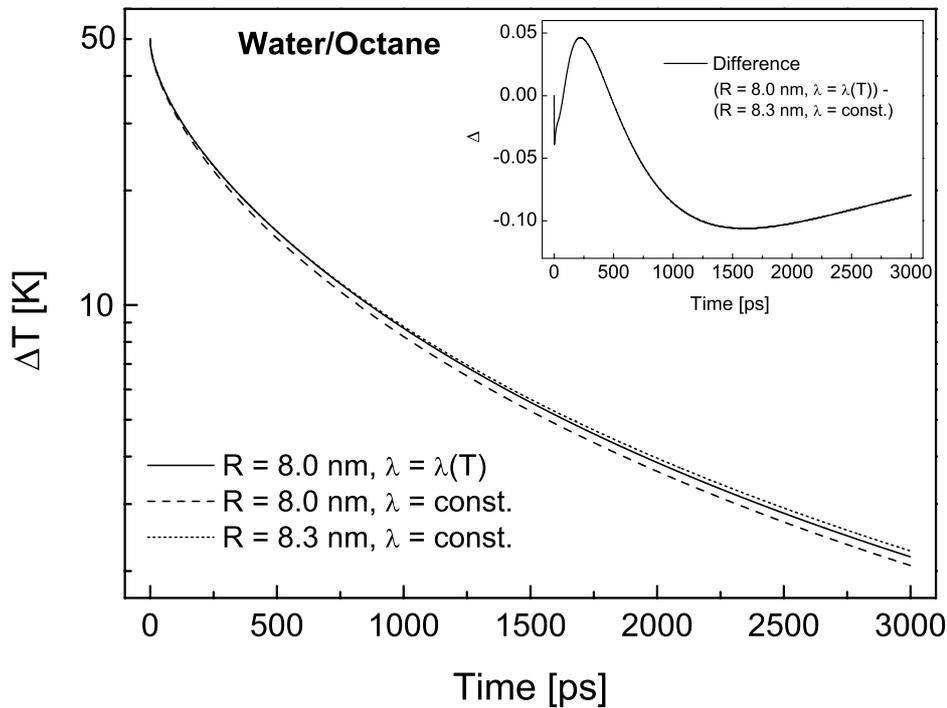


Abbildung 7: Auswirkung einer Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitparameter auf den Temperaturverlauf. Betrachtet wird eine Wasserkugel (Radius $R = 8,0$ nm, $T_0 = 50$ K) in Octan. Strichlinie: die Materialparameter, speziell die Wärmeleitfähigkeiten beider Komponenten sind temperaturinvariant ($\lambda = \text{const.}$). Durchgezogene Linie: die Wärmeleitfähigkeiten beider Komponenten sind temperaturabhängig ($\lambda = \lambda(T)$); hier führt dies zu einer Verlangsamung der Thermalisierung. Dieser Verlauf entspricht näherungsweise dem Temperaturverlauf einer Wasserkugel mit $R = 8,3$ nm mit temperaturunabhängigen $\lambda = \text{const.}$ (Punkt-Linie). Die Differenz beider Verläufe ist im Inset dargestellt.

d.h. mit einem Modell unter Annahme temperaturinvarianter Gleichgewichtsparameter, die Temperaturverläufe realer Systeme mit variierenden thermischen Parametern λ , c und ρ in hoher Übereinstimmung beschrieben werden können. Dies hat praktische Konsequenzen. Passt man beispielsweise einen experimentell bestimmten Temperaturverlauf mit einem Gleichgewichts-Modell an, so kann die Qualität einer solchen Anpassung durchaus hervorragend sein. Der daraus resultierende Anpassparameter *Radius* muss aber keineswegs dem tatsächlichen, geometrischen Radius des betrachteten Kolloids entsprechen. Er kann sowohl größer als auch kleiner sein und sollte somit lediglich als *virtueller Radius* aufgefasst werden. Nur wenn die Zustandsgrößenabhängigkeit der thermischen Parameter vernachlässigbar ist, kann der virtuelle Radius dem geometrischen Radius entsprechen. Verwendet man hingegen ein Modell, in dem sämtliche Zustandsgrößenabhängigkeiten berücksichtigt

werden, so sollte die Anpassung sofort den geometrischen Radius liefern. Dies setzt allerdings eine genaue Bestimmung der Absoluttemperatur im System voraus.

Das vorgestellte Verfahren zur numerischen Berechnung des Temperaturnausgleiches ist äußerst vielseitig und auf unterschiedlichste kolloidale System anwendbar. Es ermöglicht nicht nur die Betrachtung eines Zwei-Komponenten-Systems, sondern erlaubt auch die einfache Implementierung weiterer prozessbestimmender Optionen. So ist es ohne Weiteres möglich, eventuelle Temperaturabhängigkeiten der relevanten Parameter λ , c und ρ in die Rechnungen mit einzubeziehen, soweit deren funktioneller Zusammenhang mit der Temperatur bekannt ist. Weiterhin kann das Modell problemlos um zusätzliche Komponenten erweitert werden. Dies beträfe beispielsweise die Betrachtung eines Systems bestehend aus einer Kugel des Stoffes 1, welche umgeben ist von einer Schale gegebener Dicke des Stoffes 2 in einem Lösungsmittel des Stoffes 3. Alternativ kann die Wärmeleitfähigkeit bzw. der Temperaturleitwert der Schicht als freier Parameter gewählt werden, um so einer eventuellen Barrierefunktion der Grenzschicht für den Wärmetransport Rechnung zu tragen. Zusätzlich kann die Anfangstemperaturverteilung nahezu beliebig gewählt werden bzw. man hat die Möglichkeit, zeitlich und räumlich variierende Wärmequellen in die Betrachtung mit einzubeziehen. Eine detailliertere Diskussion aller dieser Einflüsse würde an dieser Stelle zu weit gehen, sie soll deshalb an entsprechender Stelle im experimentellen Teil dieser Arbeit geführt werden.

3 Experimenteller Aufbau

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Infrarot-Doppelresonanz-Spektrometer steht ein Messplatz hoher Funktionalität zur Verfügung, der die Beobachtung einer Vielzahl ultraschneller molekularer Prozesse - aufgrund seiner optimierten Stabilität auch bei kleinen Signalamplituden - gestattet. In diesem Kapitel wird detailliert auf die einzelnen Funktionseinheiten des Doppelresonanz-Experimentes sowie die Messsignalentstehung eingegangen.

3.1 Überblick

Die Untersuchung transients optischer Phänomene erfordert Laserimpulse, deren Spezifikationen weitgehend von der experimentellen Zielstellung bestimmt werden. So sollte die zeitliche Dauer der Impulse deutlich kleiner sein als die Zeitkonstanten der beobachteten dynamischen Prozesse. Gleichzeitig muss die spektrale Breite der Impulse beachtet werden. Zeitliche Dauer und spektrale Breite bedingen sich aufgrund der Bandbreitenbegrenzung (Fourier-Theorem [35]) gegenseitig; je kürzer die Impulse werden, umso spektral breiter sind sie. Möchte man schmalbandige Phänomene mit hoher spektraler Auflösung untersuchen, so ist dies nur auf Kosten der zeitlichen Auflösung möglich, und umgekehrt. Da die Signalamplituden nichtlinearer optischer Effekte mit der Feldstärke bzw. der Intensität der Impulse skalieren, sollte letztere ausreichend groß sein (im Bereich einiger zehn GW/cm^2). Zudem muss die Frequenz der Impulse geeignet gewählt werden und nach Möglichkeit über einen weiten Frequenzbereich durchstimmbare sein. Eine Betrachtung molekularer Fundamentalschwingungen setzt Frequenzen im mittleren Infrarot um 3000 cm^{-1} voraus.

Das Infrarot-Doppelresonanz-Spektrometer gestattet es, die durch einen intensiven Anregungsimpuls (*Pump*) in einer Messprobe induzierten Transmissionsänderungen über einen zweiten, schwachen Abfrageimpuls (*Probe*) frequenz- und zeitaufgelöst zu registrieren. Abb. 8 gibt einen schematischen Überblick über die Funktionseinheiten des Experiments. Die Impulserzeugung bei gleichzeitiger Impulsverkürzung erfolgt in einem blitzlampengepumpten Nd:YLF-Laserresonator. Anschließend werden die Impulse weiter verstärkt, wobei eine Aufspaltung in zwei parallel verlaufende Strahlengänge, einer für den Anregungs- und einer für den Abfrageimpuls, erfolgt. Die zeitliche Verzögerung des Abfrageimpulses gegenüber der Anregung (Messdelay) ermöglicht Aussagen über die Dynamik der untersuchten Phänomene. In verschiedenen Frequenzkonversionsstufen werden die Impulsfrequenzen in den mittleren Infrarot-Bereich konvertiert, so dass im eigentlichen Messaufbau zwei unabhängig voneinander über einen Frequenzbereich von 1500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} durchstimmbare Laserimpulse zur Verfügung stehen mit Impulsdauern von ca. 3 ps, spektralen Breiten von 10 cm^{-1} (FWHM) und Einzelimpulsenergien von bis zu $30 \mu\text{J}$.

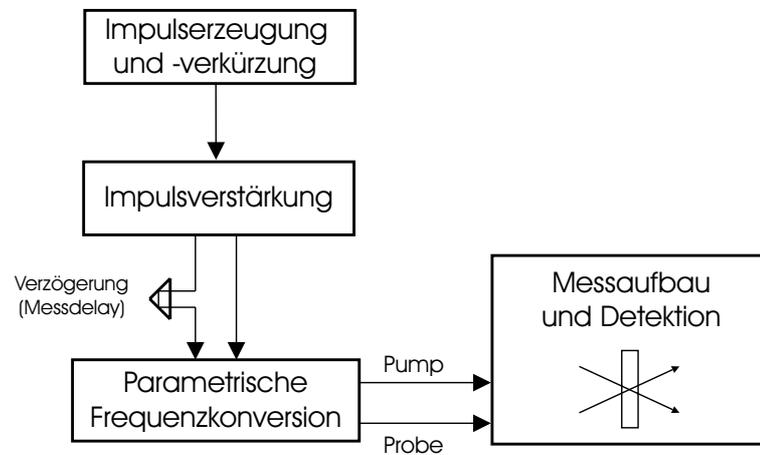


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Messsystems. Während der Verstärkung erfolgt eine Aufspaltung des generierten Laserimpulses in zwei getrennt verlaufende Strahlengänge für den Anregungs- (Pump) bzw. Abfrageprozess (Probe) im Messaufbau

3.2 Impulserzeugung und -verkürzung

Die Erzeugung der Laserimpulse erfolgt in einem blitzlampengepumpten, modengekoppelten Festkörperlaseroszillator. Als aktives Lasermaterial wird Neodym-dotiertes Lithium Yttrium Fluorid (Nd:YLF) verwendet (Dotierung $\approx 1\%$). Nd:YLF hat sich als Lasermedium in gepulst betriebenen Hochleistungsfestkörperlaser bewährt, in erster Linie aufgrund der relativ langen Fluoreszenzlebensdauer des Laserübergangs und der vorhandenen natürlichen Doppelbrechung des Wirtsmaterials [36]. Der komplette Oszillatorkonstruktion ist in Abb. 9 dargestellt. Der Resonator wird aus den beiden planen Endspiegeln S1 und S2 gebildet, deren Reflektivitäten 99% bzw. 100% betragen. Die (geometrische) Gesamtlänge des Oszillators beträgt etwa 1,4 m, entsprechend einem optischen Weg zwischen den beiden Endspiegeln von 1,5 m. Das Nd:YLF-Lasermaterial wird mit einer Xenon-Blitzlampe optisch gepumpt. Es bilden sich im Oszillator linear polarisierte Laserimpulse aus, deren Energie durch die Regeleinheit FCM (*Feedback Controlled Mode locking* [37, 38]) auf ein nahezu konstantes Niveau stabilisiert wird. Die Regelung wird aus einer Pockelszelle PZ-FCM, einer Detektordiode D-FCM, einem variablen Graufilter GK, einem Dünnschichtpolarisator DP und einer schnellen Regelelektronik gebildet. Die Regelelektronik vergleicht die von der Diode detektierte Impulsenergie mit einem vorgegebenen Sollwert und verändert in Abhängigkeit des Resultats die Polarisationsdrehung des Laserfeldes in der Pockelszelle und in Kombination mit dem Polarisator DP die Güte des Resonators. Die Regelung reagiert mit einer Verzögerung von etwa 10 ns, was der Umlaufzeit der Impulse im Oszillator entspricht. Der

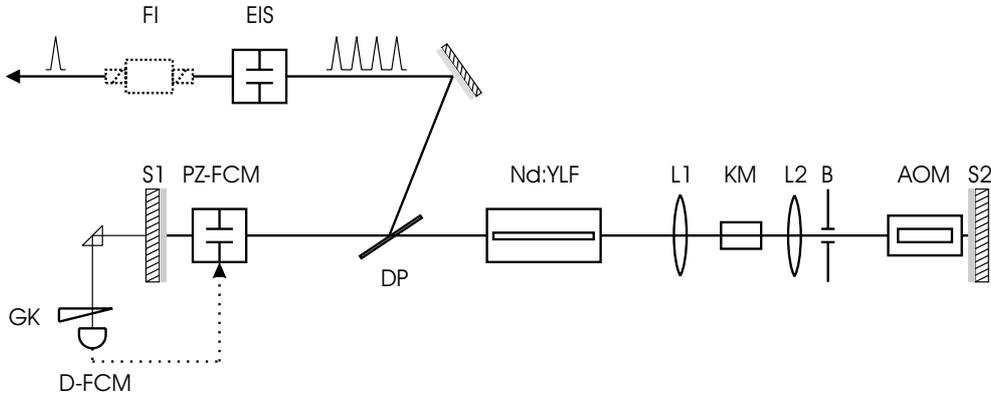


Abbildung 9: Aufbau des Laseroszillators mit anschließender Einzelimpulsselektion. S1, S2: Resonatorendspiegel; Nd:YLF: Laserpumpkopf mit Lasermedium und Xenon-Blitzlampe; AOM: akusto-optischer Modulator; L1, L2: Sammellinsen; KM: Kerr-Medium (Schwefelkohlenstoff); B: Blende; DP: Dünnschichtpolarisator; PZ-FCM, D-FCM: Pockelszelle bzw. Diode für die Energieregulierung; GK: Graukeil; EIS: Doppel-Pockelszelle des Einzelimpulsschneiders; FI: Faraday-Isolator

Polarisator ist so orientiert, dass der π -Übergang von Nd:YLF (Polarisation parallel zur optischen Achse) selektiert wird, entsprechend einer Laserwellenlänge von $\lambda = 1047 \text{ nm}$ [39]. Gleichzeitig dient er dazu, einen Impulsanteil aus dem Oszillator auszukoppeln.

Innerhalb des Oszillators werden die Impulse durch Modenkopplung verkürzt. Diese erfolgt in zwei Schritten, wobei durch aktives Modenkoppeln mit Hilfe eines akusto-optischen Modulators (AOM) die Voraussetzungen für passives Modenkoppeln mittels *Kerr-Lens Mode locking* (KLM) geschaffen werden. Der akusto-optische Modulator arbeitet wie ein optischer Schalter, der die Güte des Resonators im Takt der Umlaufzeit der Impulse moduliert. Es steht somit ein enges Zeitfenster zur Verfügung, nur innerhalb dessen die Verstärkung die Umlaufverluste überwiegt. Dadurch wird eine Verringerung der Impulsdauern bis etwa 100 ps erreicht. Der Einsatz von KLM ermöglicht eine weitere Verkürzung bis zu 3 ps. Die gesamte KLM-Einheit wird von den beiden Sammellinsen L1 und L2, dem Kerr-Medium (KM) Schwefelkohlenstoff (CS_2) und der Blende B gebildet. Beim KLM-Prozess wird die Abhängigkeit der Brechkraft n des Kerr-Mediums von der Intensität I der durchlaufenden Impulse ausgenutzt. Es gilt: $n = n_0 + n_2 I$ (n_2 : Nichtlinearität des Kerr-Mediums). Bedingt wird dies durch die sich im elektrischen Feld orientierenden induzierten Dipole der CS_2 -Moleküle (optischer Kerr-Effekt / Selbstfokussierung). Dadurch erfahren die intensiven „Spitzen“ der Impulse eine höhere Fokussierung als die Flanken (*Kerr-lensing*) und können die Blende mit niedrigeren Verlusten passieren, was zur Verkürzung führt [40, 41].

Die im Resonator umlaufenden Impulse bilden Impulszüge von $\approx 8 \mu\text{s}$ Dauer, was etwa 800 Impulsen pro Impulszug entspricht. Die Folgefrequenz der Impulszüge beträgt 72 Hz, gegeben durch die Blitzlampenentladungsfrequenz. Im weiteren experimentellen Aufbau wird nur ein einzelner Impuls aus jedem Impulszug benötigt. Dieser wird mit Hilfe eines Einzelimpulsschneiders (EIS) in Verbindung mit einem Polarisator mit hohem Unterdrückungsverhältnis herauspräpariert. Jeder am Dünnschichtpolarisator partiell ausgekoppelte Impulszug durchläuft zwei hintereinander geschaltete Pockelszellen, welche mit einer Schaltzeit von ca. 3 ns die Polarisation des Laserlichtes jeweils um 90° drehen, jedoch um etwa 2 ns gegeneinander zeitlich versetzt. Befindet sich ein Impuls aus dem Impulszug innerhalb dieses Zeitfensters der Dauer 2 ns, erfährt er eine Polarisationsdrehung von 90° und kann an einem Glan-Luft-Polarisator (Eingangspolarisator des Faraday-Isolators, FI, siehe folgenden Abschnitt) separiert werden. Die Position des Zeitfensters wird fest eingestellt und ist mit dem Transmissionsfenster des akusto-optischen Modulators im Oszillator synchronisiert. Die so präparierten Einzelimpulse besitzen eine Wellenlänge von 1047 nm, eine zeitliche Dauer von etwa 3,5 ps, Impulsenergien von $0,5 \mu\text{J}$ bei einer Repetitionsrate von 72 Hz.

3.3 Impulsverstärkung

Für die Frequenzkonversion der im Oszillator generierten Fundamentallaserimpulse in den mittleren infraroten Spektralbereich sind Eingangsimpulsenergien in der Größenordnung von 1 mJ notwendig. Die deshalb notwendige Nachverstärkung der Oszillatorstrahlung erfolgt in einer Reihe hintereinander geschalteter Nd:YLF-Verstärker, deren Anordnung Abb. 10 zeigt. Den Eingang bildet der bereits im vorigen Abschnitt erwähnte Faraday-Isolator (FI). Dieser dient der Abtrennung des Einzelimpulses vom Impulszug. Zudem unterbindet er die Rückkopplung von Laserstrahlung aus dem Vorverstärker, welcher im 4-fach-Durchlauf betrieben wird, in den Oszillator. Der Isolator besteht aus Eingangs- und Ausgangspolarisator (beide Glan-Luft) und einem optisch isotropen Quarz-Kristall, längs dessen optischer Achse ein konstantes Magnetfeld angelegt ist. Dessen Feldstärke ist so gewählt, dass beim Durchlauf durch den Kristall die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung um 45° gedreht wird (Faraday-Effekt). Dabei ist die Drehrichtung abhängig von der Durchlaufrichtung (axialer Charakter des magnetischen Vektorfeldes [42]). Ein linear polarisierter Laserimpuls, der vom Eingangspolarisator transmittiert wird, wird im Rotator in seiner Polarisation um 45° gedreht und vom Ausgangspolarisator (45° -Orientierung, Analysator) ebenfalls transmittiert. Nach Durchlaufen des Vorverstärkers erfolgt im Rotator eine Drehung um weitere 45° , so dass der verstärkte Impuls nun um 90° zum Eingangsimpuls gedreht ist und am Eingangspolarisator reflektiert wird. Der Vorverstärker selbst ist, wie auch die nachfolgenden Nachverstärker (Pump-Verstärker, Probe-Verstärker), ein Xenon-Blitzlampengepumpter Nd:YLF-Verstärker. Die geometrische Trennung von Hin- und Rücklauf durch den Verstärkerkristall erfolgt mit Hilfe eines Dachkantenprismas ($89,6^\circ$).

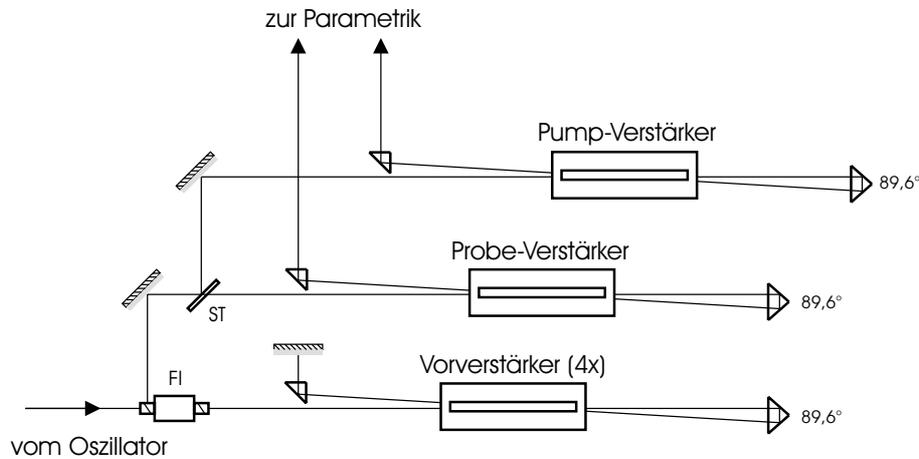


Abbildung 10: Verstärkeranordnung. Nach der Vorverstärkung (4-fach-Durchlauf) erfolgt am Strahlteiler ST eine 50:50-Trennung in zwei Impulse für Anregung (Pump) und Abfrage (Probe), beide werden separat nachverstärkt (2-fach-Durchlauf). Der Faraday-Isolator FI verhindert eine Rückkopplung der Strahlung in den Oszillator.

Die vorverstärkten Laserimpulse besitzen Einzelimpulsenergien von etwa $500 \mu\text{J}$ (Verstärkungsverhältnis 1:1000) und werden am Strahlteiler ST im Verhältnis 50:50 in einen Anteil für den Anregungsimpuls und einen Anteil für den Abfrageimpuls aufgespalten. Anschließend werden beide Anteile separat nachverstärkt (jeweils im 2-fach-Durchlauf). Eine solche Verstärkeranordnung - Vorverstärkung \rightarrow Aufspaltung \rightarrow separate Nachverstärkung - hat den Vorteil, dass die Impulsenergien in den einzelnen Verstärkern moderat gehalten werden können, und somit die Gefahr einer Beschädigung der optischen Elemente, speziell der Nd:YLF-Kristalle, minimiert wird. Am Ausgang der Verstärkeranordnung besitzen Anregungs- und Abfrageimpuls Energien von jeweils 1 – 2 mJ. Die zeitliche Dauer hat sich auf etwa 5 ps verlängert, wahrscheinlich zurückzuführen auf „spectral gain narrowing“ [43]. Anschließend an die Verstärkeranordnung ist in den Strahlengang des Abfrageimpulses eine variable Verzögerungsstrecke eingebaut (Messdelay; schematisch angedeutet in Abb. 8). Über eine Veränderung der Wegstrecke des Abfrageimpulses ermöglicht diese eine zeitliche Verzögerung der Abfrage relativ zur Anregung von -50 bis +3000 ps.

Zum Ende dieses Abschnittes sollen noch einige allgemeine Bemerkungen zur Strahlführung bzw. -formung gemacht werden. Im gesamten experimentellen Aufbau wird (bis auf eine Ausnahme im eigentlichen Messaufbau) mit horizontal bzw. vertikal linear polarisierten Laserimpulsen gearbeitet. Um dies zu gewährleisten sind an verschiedenen Stellen im Aufbau geeignete $\lambda/2$ -Platten eingebaut. Weiterhin wird an mehreren Stellen die Divergenz der Strahlenbündel unter Verwendung von Konvex-

und Konkav-Linsen bzw. Linsen-Teleskopen an die Gegebenheiten, in erster Linie die Aperturen der optischen Kristalle angepasst. Diese Elemente sind in den schematischen Darstellungen des experimentalen Aufbaus im Allgemeinen nicht eingezeichnet. Ansonsten wird speziell darauf hingewiesen. Spiegel und Prismen, welche ausschließlich Umlenkzwecken dienen, sind in den Abbildungen zwar dargestellt, jedoch nicht einzeln bezeichnet.

3.4 Parametrische Frequenzkonversion

Für die transiente Spektroskopie molekularer Fundamentalschwingungen (in erster Linie von Streckschwingungen) werden intensive Laserimpulse mit Frequenzen im mittleren infraroten Spektralbereich um 3000 cm^{-1} benötigt. Zusätzlich soll die Frequenz über einen möglichst weiten Bereich ($\pm 1000\text{ cm}^{-1}$) durchstimmbar sein. Dies erfordert eine Frequenzkonversion der nah-infraroten Impulse des Nd:YLF-Lasers. Für die praktische Realisierung wurden verschiedene Konzepte entworfen (beispielsweise [44–47]). Dabei hat sich ein zweistufiger Konversionsprozess als vorteilhaft erwiesen. Zuerst wird aus einem Teil des Fundamentalimpulses Strahlung im nah-infraroten Spektralbereich um 6500 cm^{-1} generiert. Diese wird anschließend mit dem Rest des Impulses gemischt, wodurch eine Konversion in den gewünschten Frequenzbereich erreicht wird. Ausgenutzt werden dabei so genannte parametrische 3-Photonen-Prozesse ($\chi^{(2)}$ -Prozesse) in optisch nichtlinearen Materialien. Die Grundlage dieser Prozesse ist, dass bei hohen Intensitäten die in einem Medium induzierte Polarisation nicht proportional zum induzierenden elektrischen Feld ist (vgl. Gln. (2.2)). Dies führt in Materialien ohne Symmetriezentrum, z.B. in doppelbrechenden Kristallen dazu, dass unter dem Einfluss des elektrischen Laserfeldes die induzierte Polarisation neben der Grundfrequenz mit der doppelten Feldfrequenz schwingt (Erzeugung der Zweiten Harmonischen). Bei gleichzeitiger Applikation von zwei Feldern werden Summen- und Differenzfrequenzen erzeugt. Die drei bei 3-Photonen-Prozessen beteiligten Felder werden üblicherweise mit *pump*(*p*) (nicht zu verwechseln mit der Bezeichnung *Pump* für den Anregungsimpuls), *signal*(*s*) und *idler*(*i*) bezeichnet, wobei für die Feldfrequenzen gilt: $\nu_p > \nu_s > \nu_i$. Weiterhin müssen bei jedem parametrischen Prozess sowohl die Energieerhaltung, gegeben durch $\nu_p = \nu_s + \nu_i$, als auch die Phasenanpassung, gegeben durch $\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i$ gewährleistet sein. Die Phasenanpassung ist entscheidend für die Effizienz des Prozesses verantwortlich, sie kann auch als Impulserhaltungsbedingung für die drei beteiligten Photonen aufgefasst werden. Zwei Arten der Phasenanpassung werden unterschieden: Bei Typ-I sind *signal*- und *idler*-Feld gleich polarisiert, jedoch orthogonal zum *pump*-Feld. Bei Typ-II sind *signal* und *idler* unterschiedlich polarisiert, und die *pump*-Welle besitzt die Polarisation entweder der *signal*- oder die der *idler*-Welle.

Die experimentale Realisierung der Frequenzkonversion zeigt Abb. 11. Kernelemente sind parametrische Generatoren PG zur Erzeugung der nah-infraroten Strahlung

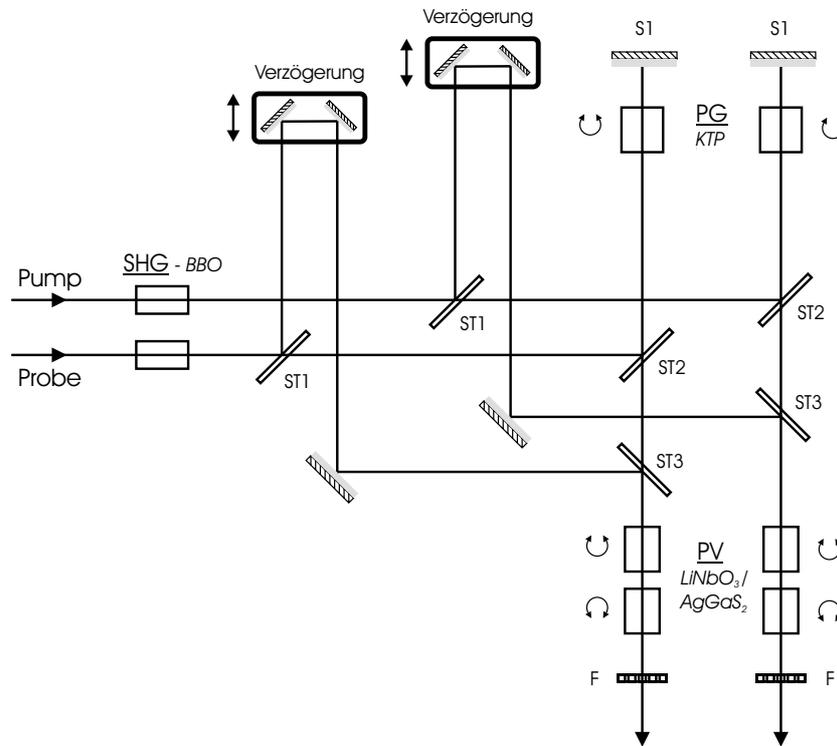


Abbildung 11: Parametrische Frequenzkonversion der Fundamentalimpulse in den mittleren infraroten Spektralbereich. ST: Strahlteiler, S1: Silberspiegel (plan), F: Frequenzfilter, PG: parametrischer Generator, PV: parametrischer Verstärker

und parametrische Verstärker PV zur Erzeugung von Strahlung im mittleren Infrarot. Der Aufbau zeichnet sich durch eine hohe funktionelle Stabilität sowie einen weiten Durchstimmbereich aus. Die Strahlengänge für Pump- und Probe-Impuls sind von der Bauweise identisch; die folgenden Erläuterungen beziehen sich auf den Pump-Strahlengang, sie sind auf den Probe-Strahlengang vollständig übertragbar. Im ersten Schritt werden circa 30% der Energie des Eingangsimpulses ($\lambda = 1047$ nm, im Weiteren mit *Fundamentale* bezeichnet) frequenzverdoppelt (*Second Harmonic Generation* - SHG). Dazu wird ein 2 mm dicker BBO-Kristall (β -BaB₂O₄) mit Typ-I-Phasen Anpassung verwendet. Am Strahlteiler ST1 erfolgt die Trennung von Fundamentale und Zweiter Harmonischen. Die Fundamentale wird über eine variable Verzögerungsstrecke zum Strahlteiler ST3 weitergeleitet. Die Zweite Harmonische ($\lambda = 523,5$ nm), von ST1 transmittiert, wird über ST2 in den parametrischen Generator PG eingekoppelt. Dieser besteht aus einem 10 mm dicken KTP-Kristall (KTiOPO₄), der aufgrund der Rückreflexion der Strahlung am planen Silberspiegel S1 doppelt durchlaufen wird. In Typ-II-Phasen Anpassung werden im KTP-Kristall aus der Zweiten Harmonischen (*pump*-Feld) aus dem Rauschen heraus *signal* und *idler* generiert (parametrische Fluoreszenz). Die Frequenzen der

erzeugten Strahlung können durch Drehung des Kristalls variiert werden, wobei aufgrund der Polarisationsgeometrie des Prozesses nur die *signal*-Komponente durch den Winkel zwischen Einstrahlrichtung und der Oberflächennormalen des Kristalls (im *xz*-Schnitt) definiert ist [48]. Die Frequenz der *idler*-Komponente definiert sich durch die Energieerhaltung.

Das *idler*-Feld wird von ST3 transmittiert und, räumlich sowie zeitlich (variable Verzögerung) von der Fundamentalen überlagert, in den parametrischen Verstärker PV eingekoppelt. Bei der parametrischen Verstärkung wird die Erzeugung der Differenzfrequenz zweier eingestrahler Felder ausgenutzt: $\nu_i = \nu_p - \nu_s$. In der dargestellten Anordnung dient die Laserfundamentale als *pump*-Feld. Das im Generator erzeugte *idler*-Feld repräsentiert nun das *signal*-Feld. Beim Durchgang durch den Verstärkerkristall wird bei geeigneter Phasenanpassung unter Erzeugung der Differenzfrequenz beider Felder im mittleren Infrarot (*idler*) der *signal*-Impuls verstärkt. Durch Variation der *signal*-Wellenlänge (Drehung des KTP) kann die *idler*-Wellenlänge abgestimmt werden. Als Verstärker werden paarweise angeordnete 10 mm dicke Lithiumniobat- (LiNbO_3) bzw. 5 mm dicke Silberthiogallat- (AgGaS_2) Kristalle verwendet. Die paarweise Anordnung dient der Kompensation des Strahlenversatzes, die Kristalle werden beim Durchstimmen der Frequenz gegensinnig verdreht. Die Phasenanpassung ist vom Typ I. Unter Verwendung der LiNbO_3 -Kristalle ist eine effizientere Verstärkung möglich, allerdings ist der Durchstimmbereich aufgrund der beginnenden Eigenabsorption auf Frequenzen $> 2500 \text{ cm}^{-1}$ limitiert. Zur Erzeugung kleinerer Frequenzen bis hinunter zu 1500 cm^{-1} werden die AgGaS_2 -Kristalle verwendet. Die Trennung des *idler*-Feldes von allen anderen im Experiment nicht benötigten Feldern erfolgt am Frequenzfilter F, einer unter Brewster-Winkel arretierten Germaniumplatte in Verbindung mit einem IR-Langpassfilter.

Am Ausgang der Parametrik stehen zwei separat durchstimbare, vertikal polarisierte Impulse im mittleren Infrarot zwischen 4000 und 1500 cm^{-1} zur Verfügung. Die spektrale Breite beträgt etwa 10 bis 15 cm^{-1} . Die Impulse sind zeitlich etwa $3,0 \text{ ps}$ lang, mit leicht ansteigender Dauer bei höheren Frequenzen. Die Einzelimpulsenergien betragen im Bereich zwischen 4000 und 2500 cm^{-1} typischerweise $25 \mu\text{J}$, bei den kleinsten erzeugbaren Frequenzen 1 bis $2 \mu\text{J}$.

3.5 Messaufbau

Den Aufbau des Anregungs-Abfrage-Experiments mit zugehöriger Detektionsanordnung zeigt Abb. 12. Der Anregungsimpuls (Pump - linear vertikal polarisiert) wird über eine Sammellinse L2 (ZnSe - $f = 10 \text{ cm}$) in die zu untersuchende Probe (Küvette) fokussiert. Dadurch werden im Wechselwirkungsvolumen Anregungsintensitäten von etwa 100 GW/cm^2 erreicht. Der von der Messprobe transmittierte Anteil des Anregungsimpulses I_{Pu} wird detektiert und liefert in Verbindung mit der Referenzintensität $I_{Pu,Ref}$ beispielsweise Informationen über die Lage des Brennpunktes in der Messzelle. Der Abfrageimpuls (Probe) wird am Eingang des

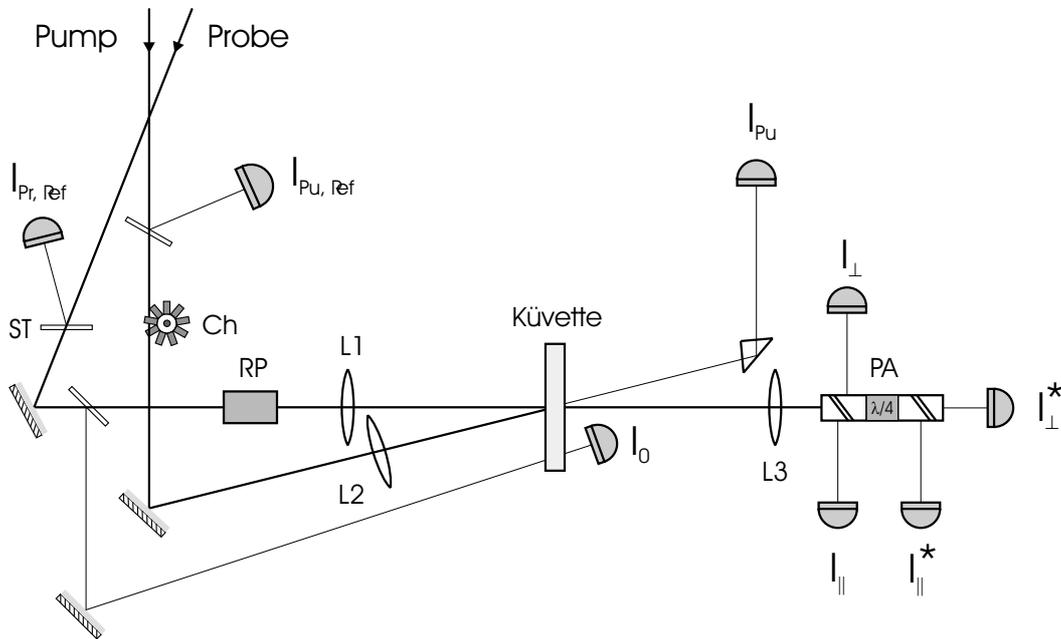


Abbildung 12: Messaufbau des Anregungs-Abfrage-Experiments (Pump-Probe). RP: Rochon-Polarisator, PA: Polarisationsanalyse (siehe Abb. 13), Ch: Chopper-Rad, ST: Strahlteiler (BaF_2), L: Linsen, I: PbSe-Detektoren

Messaufbaus über geeignete Neutralfilter auf Energien deutlich unter $1 \mu\text{J}$ abgeschwächt. Dies gewährleistet, dass durch ihn selbst in der Messzelle erzeugte Transmissionsänderungen vernachlässigbar sind. Ein kleiner Teil des Impulses wird über eine BaF_2 -Platte abgeteilt und unfokussiert durch die Küvette geleitet. Seine Intensität wird am Detektor I_0 registriert. Zusammen mit der Referenz $I_{Pr,Ref}$ erhält man die (nicht normierte) Kleinsignaltransmission der Messprobe. Die Polarisation des Hauptteils des Abfrageimpulses wird mit Hilfe eines MgF_2 -Rochon-Polarisators RP auf 45° bezüglich der Polarisation des Anregungsimpulses gedreht, anschließend wird der Impuls über die Linse L1 (ZnSe - $f = 10 \text{ cm}$) in das angeregte Volumen fokussiert. Die Strahlengänge von Anregung und Abfrage liegen in derselben horizontalen Ebene und spannen einen Winkel von etwa 10° miteinander auf. Die Linse L3 (ZnSe - $f = 10 \text{ cm}$) bildet über die Polarisationsanalyse PA die verschiedenen Komponenten des transmittierten Abfrageimpulses auf die entsprechenden Detektoren ab.

Die Polarisationsanalyse (Abb. 13) ermöglicht es, mit jedem einzelnen Abfrageimpuls simultan sowohl induzierter Anisotropien als auch induzierter Brechzahländerungen der untersuchten Probe zu registrieren. Da der Abfrageimpuls \vec{E}_{Probe} um 45° bezüglich der Anregung \vec{E}_{Pump} polarisiert ist, kann er in zwei Komponenten parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zur Anregungspolarisation zerlegt werden. Zuerst

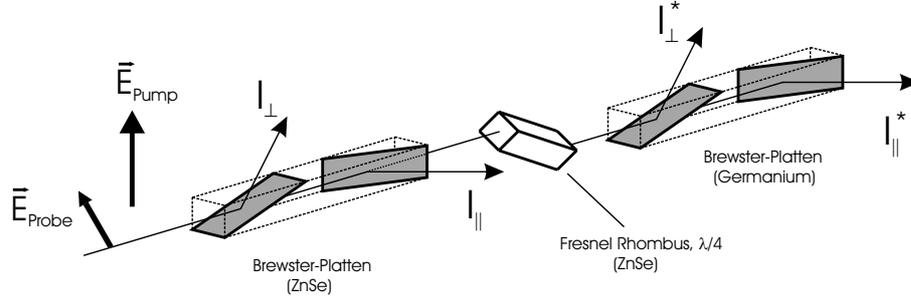


Abbildung 13: *Polarisationsanalyse des Abfrageimpulses.* Die vertikale Polarisation des Anregungsimpulses \vec{E}_{Pump} gibt die Referenzpolarisation vor. Die Indizes \parallel und \perp beziehen sich auf diese (eine nähere Erläuterung der Funktion erfolgt im Text).

werden identische Anteile dieser Komponenten durch Reflexion an entsprechend orientierten Brewster-Platten aus ZnSe abgetrennt und deren Intensitäten als I_{\parallel} bzw. I_{\perp} separat registriert. Die nicht reflektierten Anteile beider Komponenten passieren ein $\lambda/4$ -Element (ZnSe-Fresnel-Rhombus mit 45° -Orientierung). Anschließend werden nach Reflexion an Germanium-Brewster-Platten die Intensitäten I_{\parallel}^* und I_{\perp}^* gemessen. Unter Verwendung der transmittierten Intensität des unfokussierten Abfragebündels I_0 (siehe Abb. 12) lassen sich nun für jeden einzelnen Abfrageimpuls Intensitätsverhältnisse der Form $I_{\parallel,\perp}/I_0$ und $I_{\parallel,\perp}^*/I_0$ bilden. Zudem werden diese Verhältnisse mit vorhandener Anregung (im Weiteren: $T_{\parallel,\perp}$, $S_{\parallel,\perp}$) und ohne vorhandene Anregung (im Weiteren: T_0 , S_0) bestimmt, wodurch u.a. den unbekanntenen Reflektivitäten der Elemente im Strahlengang sowie den unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Detektoren Rechnung getragen wird. Praktisch realisiert wird diese Normierung, indem jeder dritte Anregungsimpuls am Chopper-Rad Ch, welches mit der Repetitionsrate der Impulse synchronisiert rotiert, abgeblockt wird.

Wie in Abschnitt 2.1.5 diskutiert, genügt für die Beobachtung der Besetzungsrelaxation und der Orientierungsbewegung schwingungsangeregter Moleküle eine Betrachtung der transmittierten Intensitäten der zwei Polarisationskomponenten des Abfrageimpulses mit und ohne Anregung. Um anregungsinduzierter Brechungsindexänderungen bestimmen zu können, muss jedoch auch die relative Phasenlage beider Komponenten $2\delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$ nach Durchgang durch die Messprobe bekannt sein. Diese kann unter Zuhilfenahme aller durch die Polarisationsanalyse gebildeter Intensitätsverhältnisse ermittelt werden zu [49]:

$$\sin(2\delta) = \sin\left(\frac{2\pi d(\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp})}{\lambda}\right) = \frac{S_{\perp} - S_{\parallel}}{2\sqrt{T_{\parallel}T_{\perp}}} \quad (3.1)$$

Hier bezeichnet λ die Wellenlänge des Abfrageimpulses und d die Dicke der Probe.

$\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp}$ ist die der Phasenverschiebung entsprechende Differenz der Brechungsindexänderungen. Außerdem kann gezeigt werden, dass sowohl die verwendeten Brewster-Platten als auch der ZnSe-Fresnel-Rhombus ($\lambda/4$ -Platte) die an sie gestellten Anforderungen über den gesamten zur Verfügung stehenden Durchstimmbereich erfüllen. Das heißt, eine dispersionsbedingte Nachjustage der Elemente ist innerhalb der erreichbaren Messgenauigkeit des gesamten Aufbaus nicht notwendig [50]. Bei Mittelung über etwa 600 Einzelregistrierungen pro Messpunkt beträgt die maximal erreichbare Genauigkeit (statistischer Fehler) $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ für die Bestimmung der Transmissionsänderungen T/T_0 und $\leq 10^{-6}$ für die Messung der Brechungsindexdifferenzen.

4 Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen

Als Mikroemulsionen werden thermodynamisch stabile Lösungen einer unpolaren Flüssigkeit, häufig handelt es sich dabei um ein Alkanöl, und Wasser bezeichnet, wobei die Mischbarkeit beider Komponenten durch Zugabe eines Tensids (Amphiphil) zu der Mischung vermittelt wird. Das Tensid reduziert die Grenzflächenspannung und ermöglicht dadurch die Ausbildung großer Grenzflächen zwischen Öl und Wasser. Dabei ist die hydrophile Kopfgruppe des Tensids der Wasserseite und die hydrophobe Schwanzgruppe der Ölseite zugewandt. Abhängig von der Konzentration der einzelnen Komponenten sowie der Zustandsgrößen Temperatur und Druck kommt es in solchen Systemen zur spontanen Ausbildung unterschiedlicher komplexer Strukturen. Stellt Wasser die Minoritätsphase dar, so spricht man von Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen. Im einphasigen Bereich solcher Systeme (L2-Phase im Phasendiagramm [51]) bildet der dispergierte Wasseranteil nanoskalige, kugelförmige, geometrisch wohl definierte Aggregate aus, so genannte inverse Mizellen, auch als Mikroemulsionstropfen bezeichnet. Insbesondere diese einzigartige Struktur macht Mikroemulsionen so interessant für eine Vielzahl technologischer Anwendungen, beispielsweise als Wirkstofftransporter in der Pharmazie, als Mikroreaktoren für enzymatische Reaktionen oder zur Synthese nanoskaliger Metallpartikel. Unter bestimmten Voraussetzungen verhalten sich die Wassertropfen, in dieser Arbeit in erster Linie spektroskopisch gesehen, wie freies (reines) Wasser. Betrachtet man die OH-Streckschwingungsbande des Wassers, äußert sich dies durch deren charakteristische Form. Die Sensibilität der Wasserstoffbrückenbindungsstärke auf thermische Veränderungen des Systems, verbunden mit charakteristischen Formveränderungen der Bande, kann hervorragend als Sensor für Temperaturänderungen innerhalb der Wassertropfen ausgenutzt werden.

4.1 Charakterisierung und Präparation

Die in dieser Arbeit vorgestellten und diskutierten Untersuchungen beschäftigten sich ausschließlich mit Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen (w/o) in der L2-Phase mit AOT (Sulfobernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz) als Tensid-Molekül. Das Wasser existiert hier in Form nanoskaliger, sphärischer Tröpfchen, welche umgeben sind von einer Monoschicht AOT-Moleküle. Abb. 14 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen inversen Mizelle. AOT als Tensid wurde in erster Linie wegen seiner guten Handhabung in Bezug auf die Bildung wohl definierter inverser Mizellen gewählt, wobei die Verwendung eines Kationentensids, beispielsweise eines Alkohols, nicht erforderlich ist. Es bot sich zudem auch aufgrund der Tatsache an, dass Mikroemulsionen auf AOT-Basis zu den am häufigsten studierten Mikroemulsionssystemen gehören. Einen umfassenden Überblick gibt Ref. [52]. AOT (Abb. 15) zählt zu den ionischen Tensiden. In wässriger Umgebung dissoziiert die AOT-Kopfgruppe. Das gelöste Natrium-Ion Na^+ der Kopfgruppe hinterlässt diese

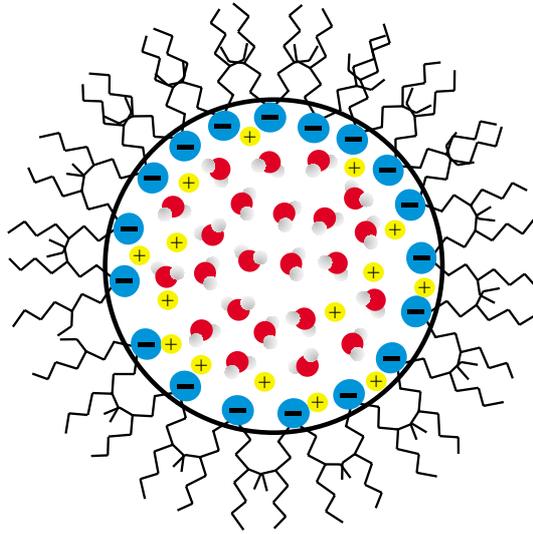


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Struktur einer inversen Mizelle. Das Wasser ist von einer Monoschicht von AOT-Molekülen umgeben. Die ionischen Kopfgruppen (\ominus) des AOTs bilden zusammen mit den Wassermolekülen den Kern. Die Natriumionen (\oplus) sind im Wasser gelöst.

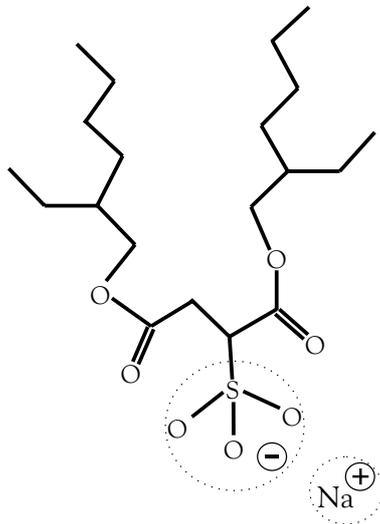


Abbildung 15: AOT-Molekül (ionisches Tensid). Das in wässriger Umgebung gelöste Natrium-Ion Na^+ hinterlässt eine einfach negativ geladene AOT-Kopfgruppe SO_3^- .

einfach negativ geladen. Das Verhältnis zwischen dem Volumen des hydrophoben Teils des Moleküls und der Fläche der hydrophilen Kopfgruppe ist im Vergleich zu anderen Amphiphilen relativ hoch, was einen wichtigen Faktor für die Bildung inverser Mizellen darstellt [53].

Zur Beschreibung der Zusammensetzung der untersuchten Mikroemulsionen wurden zwei Parameter verwendet, das Wasser-zu-AOT-Teilchenzahlverhältnis μ und die Wasserkonzentration α , definiert als:

$$\mu = \frac{[H_2O]}{[AOT]} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{m_{H_2O}}{m_{ges}}.$$

μ definiert die Anzahl von Wassermolekülen pro AOT-Molekül in der Lösung. Aus struktur-geometrischen Überlegungen abzuleiten und durch eine Vielzahl experimenteller Arbeiten bestätigt [10], ist μ direkt proportional zum Radius der inversen Mizelle. Eine Variation von μ erlaubt damit über einen weiten Konzentrationsbereich eine Variation der Größe der untersuchten Aggregate. α ist der Massenbruch des Wassers. Durch α -Variation bei gleichzeitiger Konstanz von μ ist es möglich, die Konzentration der inversen Mizellen in der Lösung zu verändern, und damit auch deren mittleren Abstand. Bezüglich IR-spektroskopischer Untersuchungen der OH-Schwingungsbanden des Wassers bestimmt α den Absorptionskoeffizienten der Messprobe und damit u.a. die Signalamplitude. Das Teilchenzahlverhältnis lässt sich auch schreiben als:

$$\mu = \frac{m_{H_2O}}{m_{AOT}} \cdot \frac{M_{AOT}}{M_{H_2O}},$$

was deutlich macht, dass bei Kenntnis der Parameter μ und α die Konzentration aller drei Komponenten im System bekannt ist ($M_x \dots$ molare Masse der Komponente x).

Für die Präparation der Mikroemulsionen wurde die errechnete Masse an AOT eingewogen und in der entsprechenden Menge Lösungsmittel (Alkanöl) gelöst. Anschließend wurde der Wasseranteil hinzugegeben und die Mischung für mehrere Minuten geschüttelt bis visuell klare, bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Lösungen vorlagen. Allgemein ist der Temperaturbereich, in welchem sich thermodynamisch stabile, einphasige Mikroemulsionen (L2-Phase) ausbilden können, abhängig von der Konzentration der einzelnen Komponenten sowie der Art des Lösungsmittels. Für die hier untersuchten Systeme lässt sich grob ein Bereich zwischen 15°C und 45°C angeben. An der unteren Phasengrenze, der so genannten Winsor-II-Grenze (*solubilization boundary*), fällt Wasser aus und die L2-Phase ist im Gleichgewicht mit einem Wasserüberschuss. Oberhalb der oberen Phasengrenze (*haze boundary*) ist die Natur der koexistierenden Phasen stark von μ und α abhängig; unter anderem wurde die Koexistenz der L2-Phase mit einem Ölüberschuss bzw. mit lamellaren oder flüssig-kristallinen Phasen beobachtet [54–57]. Um die Genauigkeit der Präparation zu erhöhen, wurde für jede Mikroemulsion eine

Stammlösung mit einem Wasseranteil von $\alpha = 5\%$ hergestellt; für die IR-DRS-Untersuchungen wurde diese auf die gewünschten, deutlich kleineren Wasserkonzentrationen zwischen 0,25 und 1,0% entsprechend verdünnt. Die Lösungsmittel n-Alkan (Aldrich, wasserfrei) sowie das Tensid AOT (Aldrich, 98 %) wurden ohne zusätzliche Nachbehandlung verwendet. Das Wasser wurde vor der Benutzung deionisiert und zweifach destilliert. Betreffend die Reinheit des AOTs ergaben Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen mit Hilfe der Karl-Fisher-Titrations-Methode einen Wasseranteil von $\approx 0,2$ Wassermolekülen pro AOT-Molekül [58–60].

4.2 IR-Absorptionsspektrum

Durch Aufnahme konventioneller Infrarot-Absorptionsspektren konnten zum Einen Aussagen über den Bindungszustand des Wassers innerhalb der Mikroemulsionstropfen getroffen werden, zum Anderen konnten sie zur regelmäßigen Überprüfung der thermodynamischen Stabilität der Messproben herangezogen werden. Aufgenommen wurden die Spektren wahlweise mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker (Modell IFS 66) bzw. Perkin-Elmer (FTIR 1760). Abb. 16 (a) gibt einen Überblick über die Fundamentalschwingungsmoden einer typischen w/o-Mikroemulsion (Octan/AOT/Wasser - $\mu = 20$, $\alpha = 0,05$) im mittleren infraroten Spektralbereich. Um die Amplituden der Schwingungsmoden des Wassers bzw. des AOTs relativ zu denen von Octan zu vergrößern, wird hier das Spektrum einer Stammlösung mit relativ hohem Wasseranteil gezeigt. Zum Vergleich und zur Identifizierung der einzelnen Moden sind die Spektren (b) einer Octan/AOT-Mischung (AOT-Massenbruch identisch zu (a) = 0,062) und (c) von reinem Octan dargestellt (Probendicke jeweils $60 \mu\text{m}$). Ganz offensichtlich können die sehr starken Absorptionen bei 1378 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} bzw. um 2900 cm^{-1} den CH-Biege- bzw. CH-Streckschwingungen des Octans zugeordnet werden. Der Kohlenwasserstoffanteil des AOTs liefert hier nur schwache Beiträge aufgrund der vergleichsweise niedrigen Konzentration. Schwingungsmoden des AOTs sind bei 1051 cm^{-1} , um 1240 cm^{-1} und bei 1736 cm^{-1} erkennbar. Bei letzterer handelt es sich um die C=O-Streckschwingung, bei den anderen um $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ -Streckschwingungen der AOT-Kopfgruppe [61–63]. Interessant ist hierbei zu sehen, dass sich die Bandenstruktur um 1240 cm^{-1} (in (b)) signifikant ändert bei Zugabe von Wasser, also beim Ausbilden inverser Mizellen (a). Dies ist wahrscheinlich zurückzuführen auf die Dissoziation des Natrium-Ions in den Wasser-Pool bzw. auf Wechselwirkungen der AOT-Kopfgruppen mit den Wassermolekülen. Diese Formveränderung ist dabei weitgehend unabhängig von den Konzentrationsparametern μ und α . Die beiden im Spektrum der Mikroemulsion bei 1644 cm^{-1} bzw. 3440 cm^{-1} sichtbaren Absorptionsbanden werden konsequenterweise dem Wasser zugeordnet, namentlich der OH-Biegeschwingung (1644 cm^{-1}) bzw. der OH-Streckschwingung (3440 cm^{-1}). Position und Form, speziell der OH-Streckschwingungsbande weisen darauf hin, dass sich der überwiegende Teil des Wassers in der Lösung strukturell wie reines Wasser (*bulk*) verhält, d.h. die Wasserstoffbrückenbindungs-Situation ist

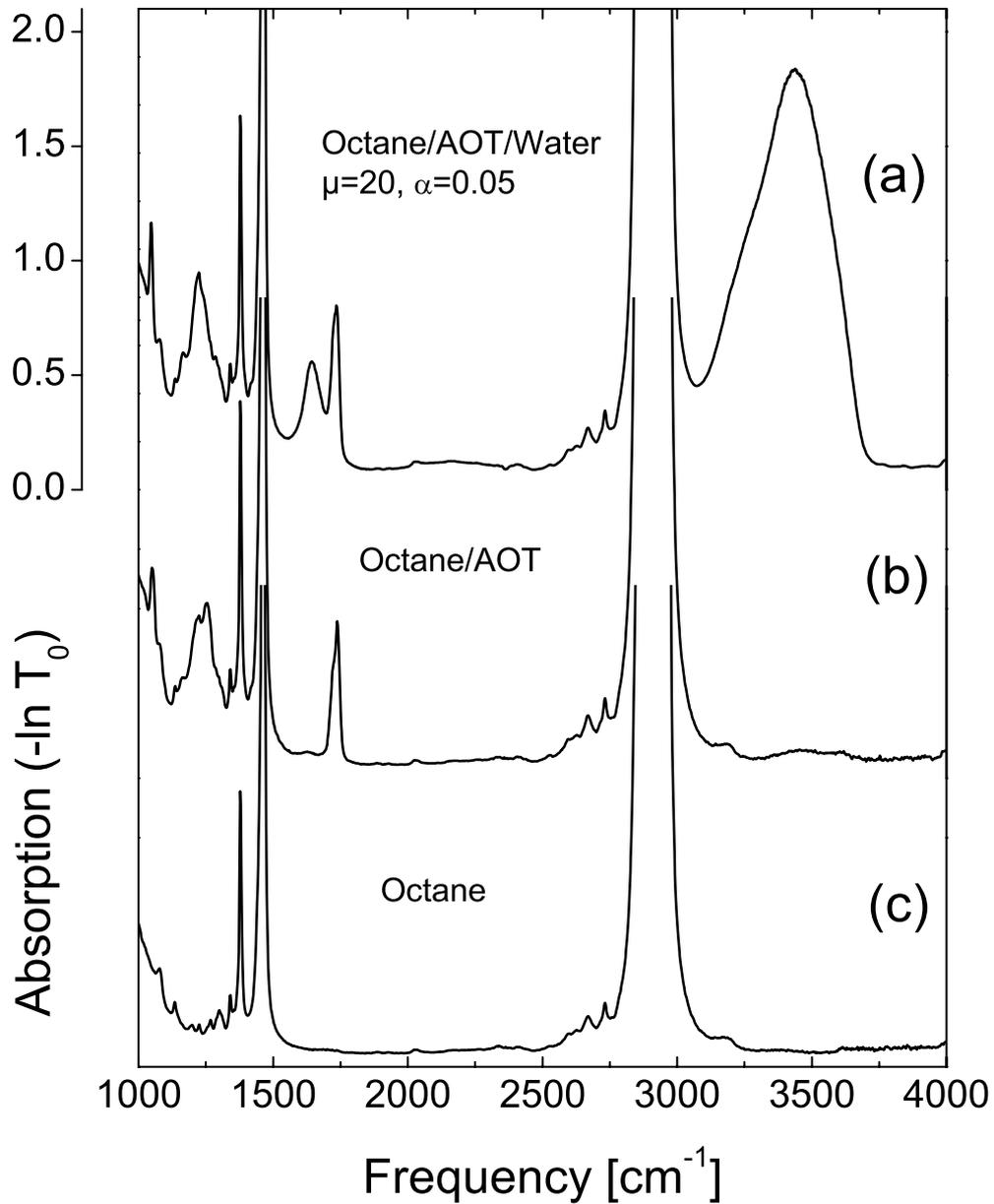


Abbildung 16: Infrarot-Absorptionsspektren (a) einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion, (b) einer Octan/AOT Lösung und (c) von reinem Octan (Probendicke jeweils 60 μm). Der AOT-Massenbruch ist in der Mikroemulsion und in der Octan/AOT-Lösung gleich (= 0,062.)

vergleichbar zu der von reinem Wasser.

Die Natur des Wassers im Innern inverser Mizellen wurde in einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Studien untersucht (z.B. [64–67]). Die Ergebnisse zeigen, dass sich ein Teil der Wassermoleküle in gebundener Form befindet, das soll heißen, mit verschiedenen Teilen des AOT-Moleküls wechselwirkt. Diese Wechselwirkungen umfassen in erster Linie Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen des AOTs, Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit der anionischen Kopfgruppe bzw. dem Na^+ -Kation, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit der Succinat-Gruppe und dispersive Wechselwirkungen mit den Kohlenwasserstoffketten [59]. Ohne dass auf die genauen Quantitäten der einzelnen gebundenen Spezies eingegangen wird, kann man das Wasser im Mizelleninnern grob in gebundenes und freies Wasser unterteilen, wobei letzteres physiko-chemische Eigenschaften vergleichbar zu denen von reinem Wasser besitzt, entsprechend einem voll ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Netzwerk. Man findet, dass die Zahl der pro AOT-Molekül gebundenen Wassermoleküle mit steigendem Teilchenzahlverhältnis μ zunimmt und sich für $\mu > 10$ einem konstanten Wert von $\mu_{\text{bond}} \approx 3$ annähert [65, 68, 69]. Außerdem sollte die Dicke des Bereichs eines durch die Anwesenheit der AOT-Moleküle gestörten Wasserstoffbrücken-Netzwerkes, von μ weitgehend unabhängig, nur wenige molekulare Monolagen betragen [66], und somit bei größeren μ prozentual gesehen weniger zur Gesamtsituation des Wassers im Tropfen beitragen.

Verdeutlicht wird dies in Abb. 17. Dargestellt sind die Absorptionsspektren von Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsionen im Bereich der OH-Streckschwingungsbande des Wassers bei identischer Wasserkonzentration ($\alpha = 0,05$), aber bei unterschiedlichem μ (50, 30, 10 und 5) und damit bei unterschiedlichen Tropfengrößen. Diese Spektren können verglichen werden mit dem Absorptionsspektrum von reinem Wasser (Probendicke $\approx 1,5 \mu\text{m}$, offene Kreise). Deutlich erkennbar ist die Annäherung der Bandenform der Mikroemulsion an die von reinem Wasser mit zunehmendem μ , wobei der bei niedrigen Frequenzen sichtbare Ausläufer der CH-Absorption des Octans die Betrachtung etwas erschwert. Gleichzeitig werden die Formveränderungen bei größeren μ (30, 50), relativ gesehen, immer geringer. Unterteilt man, wie in der Literatur vorgeschlagen [70, 71], die Gesamtabsorption in die Absorptionen dreier Subensembles (I: freies Wasser - Zentralfrequenz um 3310 cm^{-1} , II: „gestörtes“ freies Wasser - $\approx 3460 \text{ cm}^{-1}$, III: in der AOT-Hülle gebundenes Wasser - $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$), so ist offensichtlich, dass sich die Anteile der einzelnen Spezies signifikant in Abhängigkeit von μ verändern. Bei kleinen μ (≤ 10) dominiert Spezies II und Spezies III trägt merklich zur Gesamtabsorption bei (Schulter bei 3600 cm^{-1}). Bei großen μ verlagert sich die Dominanz deutlich zu Spezies I. Angemerkt sei, dass auch für die OH-Streckschwingungsbande des freien Wassers selbst mitunter eine spektrale Unterstruktur diskutiert wird, ausgehend von bis zu vier Subensembles mit unterschiedlichen spektralen sowie dynamischen Eigenschaften [72–74]. Die in Abb. 17 gezeigten Daten erlauben jedoch keine tiefere Diskussion einer möglichen μ -Abhängigkeit einer solchen zusätzlichen Unterstruktur. Für den überwiegenden Teil der folgenden Betrachtungen erweist sich

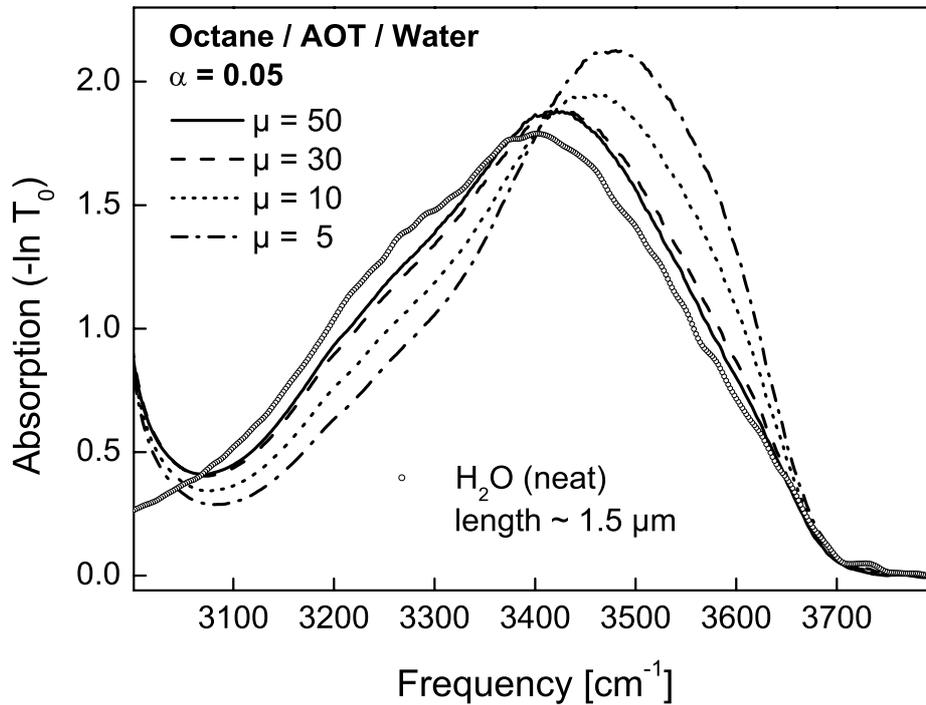


Abbildung 17: Entwicklung des Absorptionsspektrums einer Octan/AOT/-Wasser-Mikroemulsion im Bereich der OH-Streckschwingungsbande als Funktion des Teilchenzahlverhältnisses μ (Linien - Probendicke $60 \mu\text{m}$). Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum von reinem Wasser (Probendicke $1,5 \mu\text{m}$) dargestellt (offene Kreise).

die obige, veranschaulichende Charakterisierung der $\nu(\text{OH})$ -Bandenform als völlig ausreichend und es lässt sich festhalten, dass sich in Alkan/AOT/Wasser-Mikroemulsionen mit großem Wasser-zu-AOT-Teilchenzahlverhältnis ($\mu > 20$) ein sehr großer Teil $> 80\%$ des dispergierten Wassers als freies Wasser betrachten lässt, mit weitestgehend identischen physiko-chemischen Eigenschaften wie die von reinem Wasser [75]. Dies gibt einem die Möglichkeit, eine Vielzahl experimenteller Erkenntnisse an reinem Wasser, beispielsweise in Bezug auf Schwingungsrelaxation und thermodynamischem Verhalten direkt auf die Wasserkerne inverser Mizellen zu übertragen.

In einer weiteren Messreihe wurde die Temperaturabhängigkeit der $\nu(\text{OH})$ -Bandenform untersucht. Dazu wurden konventionelle Absorptionsspektren einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion ($\mu = 35$, $\alpha = 0,025$, Probendicke: $100 \mu\text{m}$) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 30 und $55 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Temperaturvariation erfolgte in Schritten von 5 K . Das Ergebnis zeigt Abb. 18. Die eingezeichneten Pfeile markieren den beobachteten Trend mit steigender Temperatur. Ganz offensichtlich nimmt die Absorptionsstärke mit zunehmender Temperatur ab. Gleichzei-

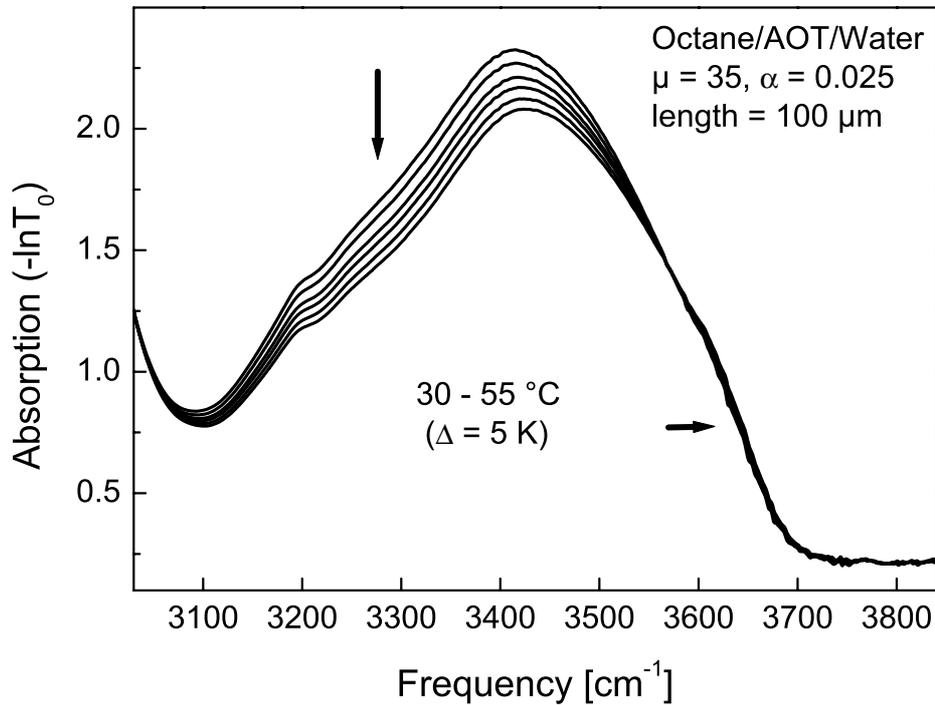


Abbildung 18: Einfluss der Gleichgewichtstemperatur auf die Form der OH-Streckschwingungsbande der Wassermoleküle in einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion. Die Temperatur wurde zwischen 30 °C und 55 °C variiert (Schrittweite: 5 K). Die Absorptionsstärke der Bande nimmt mit steigender Temperatur ab, gleichzeitig verschiebt sich die Bande zu höheren Frequenzen. Die Spektren besitzen einen gemeinsamen Schnittpunkt bei $\approx 3560 \text{ cm}^{-1}$ (isosbestischer Punkt).

Die Banden verschieben sich zu höheren Frequenzen (Blauverschiebung). Gleiches Verhalten wird an reinem Wasser beobachtet [76, 77], die Erklärung kann hier ganz analog erfolgen. Bekanntermaßen werden die OH-Streckschwingungsbanden eines Wassermoleküls (symmetrisch ν_1 , antisymmetrisch ν_3) signifikant durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen beeinflusst. Mit zunehmender Bindungsstärke werden die Schwingungsfrequenzen zu niedrigeren Frequenzen verschoben (Rotverschiebung), verbunden mit einer Zunahme des Absorptionswirkungsquerschnittes sowie der Bandenbreite. Das in reinem, flüssigen Wasser ausgebildete Wasserstoffbrücken-Netzwerk führt bei Raumtemperatur zu der in Abb. 17 gezeigten charakteristischen Form der $\nu(\text{OH})$ -Bande. Andererseits ist bekannt, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen maßgeblich von der Temperatur des Systems beeinflusst wird. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Lockerung der Bindungen und damit zu einer Blauverschiebung der $\nu(\text{OH})$ -Bande bei gleichzeitiger Abnahme der Absorptionsstärke, wie auch hier beobachtet.

Die Spektrenschar besitzt bei $\approx 3560 \text{ cm}^{-1}$ einen isosbestischen Punkt, d.h. alle

Spektren schneiden sich an dieser Position. Besonders hervorzuheben ist, dass die Änderung der Absorptionsstärke im Spektralbereich zwischen 3200 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} linear mit der Temperaturänderung erfolgt. Dies gibt einem die Möglichkeit, anhand der gemessenen Temperatur-Spektren zumindest in diesem Frequenzintervall einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen der Temperaturänderung und der Änderung der Absorptionsstärke herzustellen. Zusätzlich gestützt wird dies durch Untersuchungen der $\nu(\text{OH})$ -Bande von reinem Wasser über einen noch weiteren Temperaturbereich, welche ebenfalls einen linearen Zusammenhang in dem erwähnten Frequenzbereich ergaben [76,77]. Außerdem soll darauf hingewiesen werden, dass in Abschnitt 4.1 dieses Kapitels als Stabilitätsbereich für die untersuchten Mikroemulsionen ein Temperaturintervall zwischen 15 und 45 °C angegeben wurde. Dieser Bereich ist jedoch als sehr allgemein definiert anzusehen, gültig für alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme. Das spezielle, in Abb. 18 betrachtete System scheint auch bei einer Gleichgewichtstemperatur von 55 °C noch thermodynamisch stabil zu sein. Als Kontrollmöglichkeit für die Stabilität konnte der erwähnte isobestische Punkt genutzt werden. So zeigte sich, dass bei höheren Temperaturen $\geq 55\text{ °C}$ gemessene Spektren einen deutlich anderen Signalverlauf um 3560 cm^{-1} besaßen, was auf eine strukturelle Veränderung des Systems bei diesen Temperaturen schließen ließ. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird gezeigt, dass es transient durchaus möglich ist, die Temperatur der Wassertropfen in einer w/o-Mikroemulsion weit über den thermodynamischen Stabilitätsbereich des gesamten Systems zu erhöhen, ohne dass makroskopische strukturelle Veränderungen erkennbar wären. Bei höheren Temperaturen $\geq 55\text{ °C}$ stützt sich die Linearitätsannahme auf die angegebenen Literaturstellen.

4.3 Transiente spektrale Veränderungen

Das IR-DRS-Experiment ermöglichte die Beobachtung transienter spektraler Veränderungen der Wasserkerne inverser Mizellen. Der Anregungsimpuls wurde resonant zur OH-Streckschwingungsbande eingestrahlt. Die dadurch induzierten Transmissionsänderungen konnten mit dem Abfrageimpuls vermessen werden. Beide Impulse waren in ihrer Frequenz variabel, was die Aufnahme transienter Spektren gestattete. Zusätzlich konnte die Abfrage relativ zur Anregung zeitlich verzögert werden. Dies gab Aufschlüsse über die Dynamik der Transmissionsänderungen.

4.3.1 Überblick

Abb. 19 gibt exemplarisch einen Überblick über die grundsätzlichen transienten spektralen Veränderungen einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion mit $\mu = 35$ und $\alpha = 0,005$ nach Schwingungsanregung der Wassermoleküle. Gezeigt ist die zeitliche Entwicklung des transienten Spektrums. Der untersuchte Spektralbereich beschränkte sich auf das Gebiet der OH-Streckschwingungsbande zwischen 3050

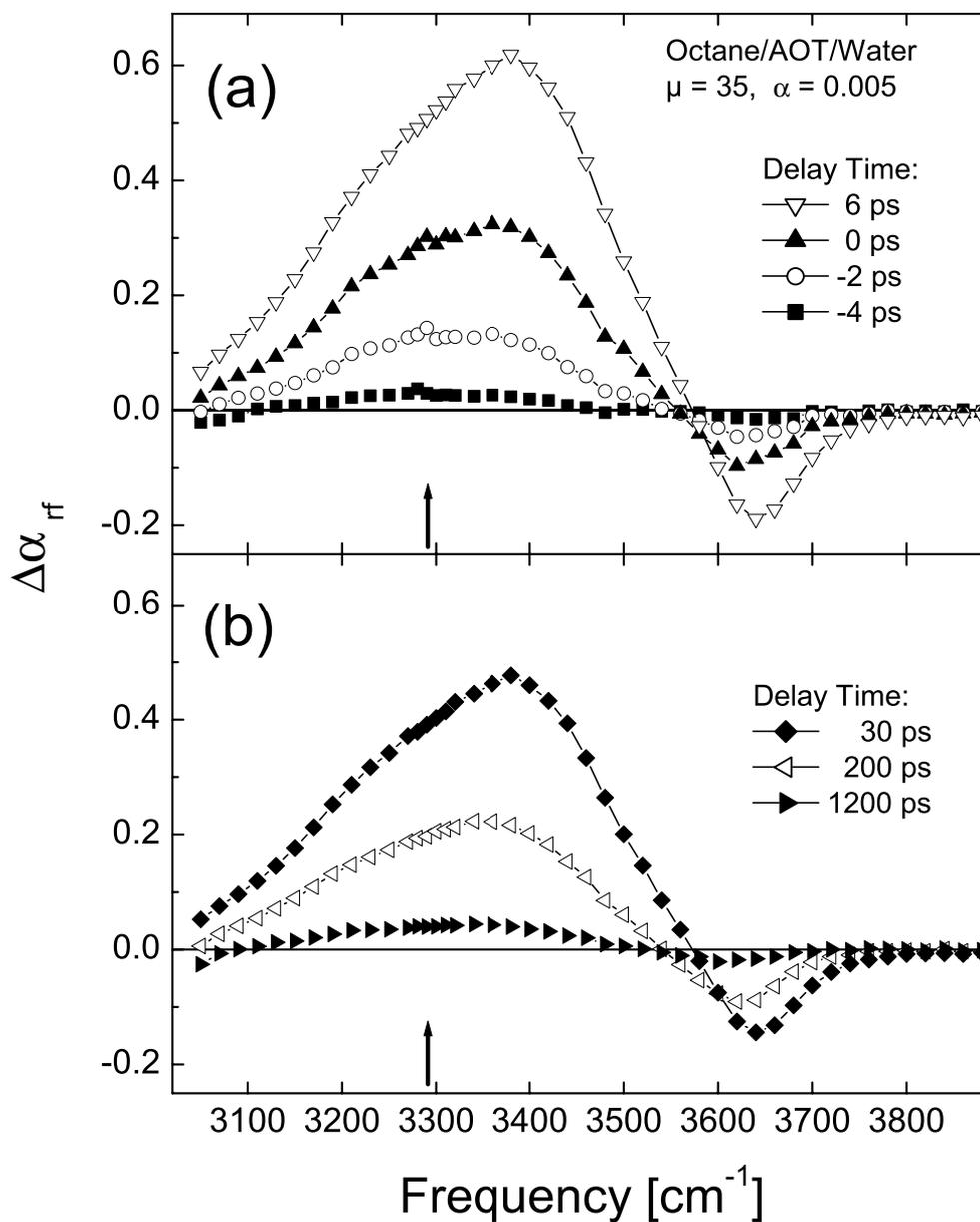


Abbildung 19: Zeitliche Entwicklung des transienten Spektrums einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion ($\mu = 35$, $\alpha = 0,005$, Probendicke $500 \mu\text{m}$) nach Schwingungsanregung bei $\nu_{Pu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$. Zur besseren Übersicht ist die Abbildung zweigeteilt. Der obere Teil zeigt die Entwicklung zu kurzen Zeiten um den Verzögerungs-Nullpunkt. Im unteren Teil ist das Langzeitverhalten dargestellt.

cm^{-1} und 3900 cm^{-1} , wobei die untere Grenze durch die starke CH-Absorption des Lösungsmittels gegeben war (vergleiche auch Abb. 17). Der Anregungsimpuls wurde nahe dem Zentrum der $\nu(\text{OH})$ -Bande bei $\nu_{Pu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$ eingestrahlt. Zur besseren Übersicht wurde die Abbildung zweigeteilt; der obere Teil (a) zeigt die Entwicklung zu kurzen Zeiten, d.h. während des Anregungsprozesses (Verzögerungs-Nullpunkt: maximaler zeitlicher Überlapp von Anregungs- und Abfrageimpuls), der untere Teil (b) dokumentiert das Langzeitverhalten. Bei sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten Mikroemulsionen, bei Variation von μ und α und bei Variation des Lösungsmittels, waren die gemessenen spektralen Veränderungen im Wesentlichen mit den hier gezeigten identisch. Die nachfolgende Beschreibung ist somit allgemeingültig.

Wie zu erkennen, wird der spektrale Verlauf zu allen gezeigten Zeitpunkten, mit Ausnahme des Spektrums bei $t_D = -4 \text{ ps}$ (ausgefüllte Quadrate), dominiert von einer sehr breiten Transmissionserhöhung (positives Messsignal, „Ausbleichen“) im Frequenzbereich $\downarrow 3550 \text{ cm}^{-1}$ und einer Transmissionserniedrigung (negatives Messsignal, induzierte Absorption) im Bereich $\downarrow 3550 \text{ cm}^{-1}$. Beide Komponenten nehmen bis zu einem Zeitpunkt $t_D \approx 6 \text{ ps}$ in ihrer jeweiligen Amplitude zu, gefolgt von einer Amplitudenabnahme zur längeren Verzögerungszeiten. Im Bereich zwischen 3100 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} bleibt die Form der Bande während der zeitlichen Entwicklung nahezu unverändert. Im Bereich zwischen 3400 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} ist die zeitliche Entwicklung der Spektren verbunden mit einer merklichen Verschiebung der Signalfanke, gekennzeichnet durch eine Verschiebung des Nulldurchgangs (deutlich erkennbar in (b)). Von einem isosbestischen Punkt, wie in Abb. 18 beobachtet, kann im transienten Fall also keine Rede sein. Trotzdem lassen spektrale Veränderungen dieser Art als Ursache in erster Linie eine thermisch bedingte, strukturelle Veränderung der Wasserstoffbrücken-Netzwerkes innerhalb der Wassertropfen vermuten, wie auch die Betrachtungen im vorigen Abschnitt gezeigt haben.

Daneben sind in den Spektren von Abb. 19 weitere Komponenten erkennbar. An der Position der Anregungsfrequenz (hier: 3290 cm^{-1}) ist für Zeiten um den Verzögerungs-Nullpunkt eine schmalbandige Transmissionserhöhung (14 cm^{-1} FWHM) sichtbar. Dieser Signalbeitrag ist nahezu vollständig anisotrop, d.h. er ist nur in paralleler Polarisationsgeometrie von Anregungs- und Abfrageimpuls, und auch dann nur für die Korrelationsdauer beider Impulse sichtbar. Er kann somit leicht von thermischen, i.a. isotropen Beiträgen separiert werden. Bei diesem Effekt handelt es sich vermutlich um einen Kohärenz-Artefakt. Der physikalische Mechanismus dafür, die Vier-Wellen-Mischung, ist bekannt [78]. Anregungs- und Abfragebündel spannen einen Winkel miteinander auf. Bei zeitlicher sowie spektraler Überlagerung beider Impulse interferieren sie und können verschiedene Arten transientser Gitter erzeugen, beispielsweise Absorptionsgitter (Besetzungsgitter) [79] und Polarisationsgitter [80]. An diesen Gittern wird der Anregungsimpuls in Richtung des Abfrageimpulses kohärent gebeugt, wodurch sich die Intensität des Abfrageimpulses erhöht, entsprechend einer scheinbaren Transmissionserhöhung. Dass dieser

Effekt nur bei zeitlicher Überlagerung der Impulse und bei gleicher Anregungs- und Abfragefrequenz auftritt, ist ersichtlich. Eine weitergehendere Diskussion soll hier nicht erfolgen und ist für die nachfolgenden Betrachtungen auch in keiner Weise erforderlich. Genaue Betrachtungen kohärenter Effekte im Zusammenhang mit der $\nu(\text{OH})$ -Bande wasserstoffverbrückter Systeme finden sich in [24, 81].

In den Spektren bei $t_D = -4$ ps und $t_D = 1200$ ps ist, wenn auch schwach, auf der niederfrequenten Seite ($\approx 3150 \text{ cm}^{-1}$) eine induzierte Absorption zu erkennen. Im ersten Fall handelt es sich um den $1 \rightarrow 2$ - Schwingungsübergang der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung (ESA: *excited state absorption*), ermöglicht durch die transiente Besetzung des ersten angeregten Zustandes. Die sich nahezu instantan ausbildende, thermisch induzierte Ausbleichbande sowie die starke CH-Absorption des Octan verhindern für Alkan/AOT/Wasser-Systeme eine genauere Untersuchung dieser ESA. Die bei $t_D = 1200$ ps sichtbare niederfrequente Absorption kann mit der thermisch bedingten Blauverschiebung der CH-Absorptionsbanden des Octans erklärt werden.

4.3.2 Besetzungsinduzierte Beiträge

Der in die Messprobe resonant zur $\nu(\text{OH})$ -Schwingung eingestrahlte Anregungsimpuls generiert im Anregungsvolumen eine Besetzung des ersten angeregten Schwingungszustands der Wassermoleküle. Bei geeigneter Frequenzwahl des Abfrageimpulses ermöglicht dies die Beobachtung des $1 \rightarrow 2$ - Schwingungsübergangs, sichtbar als induzierte Absorption, welche aufgrund der Potentialanharmonizität spektral rotverschoben zum Fundamentalübergang erscheint. Gleichzeitig führt das veränderte Besetzungsverhältnis von Grundzustand und erstem angeregten Zustand zu einer besetzungsbedingten, nicht-thermischen Transmissionserhöhung im Bereich des Fundamentalüberganges. Die ESA ist in den transienten Spektren zu sehr frühen Zeiten als induzierte Absorption auf der niederfrequenten Seite zu erkennen. Deren Studium wird jedoch, genau wie die Beobachtung des besetzungsinduzierten Ausbleichens, durch das thermisch bedingte Ausbleichen erschwert. Der Ausbleich-Peak im Bereich der Anregungsfrequenz ist eher als kohärenter Signalbeitrag anzusehen und nicht als Besetzungsbeitrag, wie etwa ein spektrales Loch in der inhomogen verbreiterten Absorptionsbande des Wassers.

Die Schwingungsdynamik von Wassermolekülen ist seit langem Bestandteil experimenteller Untersuchungen mit ultrakurzen Laserimpulsen (beispielsweise: [6, 82]). Da, wie sich zeigte, die Relaxationsprozesse häufig auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala stattfinden, ist für ihre Beobachtung die Verwendung von Femtosekunden-Impulsen vorteilhaft, zum Teil Voraussetzung. Neben Untersuchungen an reinem Wasser (z.B. [83–85]) wurden Studien an HDO:D₂O-Lösungen dokumentiert (z.B. [74, 86, 87]). Vergleicht man den Erkenntnisstand, so zeigt sich, dass die genaue qualitative und quantitative Beschreibung des Schwingungsenergietransfers, verbunden mit der Betrachtung der Struktur des Wassers an sich, weiterhin Bestandteil teil-

weise äußerst kontroverser Diskussionen ist. Ref. [84] gibt einen guten Überblick über neuere Konzepte diesbezüglich. Jedoch besteht in einigen Kernfragen weitestgehend Einigkeit. So ergaben sich für die Besetzungslbensdauer T_1 der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung Werte von ≤ 1 ps. Als maßgeblicher Relaxationskanal fungiert die $\delta(\text{OH})$ -Biegeschwingung des Wassers bzw. deren Oberton. Von dort thermalisiert die Schwingungsenergie mit einer Zeitkonstante $0,6 \text{ ps} \leq T_1^* \leq 1,2 \text{ ps}$ auf alle Freiheitsgrade des Systems, was zu einer Erhöhung der Temperatur im Anregungsvolumen führt. Während der Untersuchungen dieser Arbeit ergaben sich keinerlei Hinweise darauf, dass sich die Schwingungsdynamik der Wassermoleküle im Innern inverser Mizellen signifikant von der von reinem Wasser unterscheiden sollte. Berücksichtigt man zudem die Zeitauflösung des verwendeten IR-DRS-Experimentes mit Impulsdauern von ≈ 3 ps, so kann die Umwandlung der Schwingungsenergie in thermische Energie, d.h. das Heizen der Wassertropfen, als nahezu instantan erfolgreich angenommen werden.

Die weiteren Untersuchungen in diesem Kapitel beschäftigen sich hauptsächlich mit der Beobachtung von Temperaturänderungen innerhalb der Wassertropfen, und dabei in erster Linie mit der Analyse der Temperaturrelaxation, d.h. der Abkühlung. Wie gezeigt wird, und bereits in Kapitel 2 diskutiert wurde, findet dieser Prozess auf einer Zeitskala mehrere Größenordnungen über der der Schwingungsrelaxation statt. Aus diesem Grund ist hier eine genaue Betrachtung der Schwingungslebensdauern und der Schwingungsrelaxationsmechanismen relativ unbedeutend. Lediglich bei der Simulation des Temperaturanstieges sollte der verzögernde Einfluss der Schwingungslebensdauern eine Rolle spielen.

4.3.3 Thermisch induzierte Beiträge

Die beiden dominanten spektralen Komponenten in Abb. 19 lassen sich mit der Reaktion des Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerkes der Wassertropfen auf thermische Veränderungen erklären. Verdeutlicht wird dies in Abb. 20. Hier gezeigt als durchgezogene Linie ist die Differenz der beiden in Abb. 18 dargestellten, konventionell gemessenen Absorptionsspektren bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$, entsprechend einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 20 \text{ K}$. Wie erwartet, manifestiert sich die thermische Veränderung der $\nu(\text{OH})$ -Bande in einer breiten Transmissionserhöhung um 3350 cm^{-1} und einer Transmissionserniedrigung um 3640 cm^{-1} . Zusätzlich ist in der Abbildung noch einmal das transiente Spektrum zum Zeitpunkt 200 ps des in Abb. 19 betrachteten Systems ($\mu = 35$, $\alpha = 0,005$, Probendicke: $500 \text{ }\mu\text{m}$) dargestellt (offene Quadrate). Die Ähnlichkeit der beiden Signalverläufe ist offensichtlich, allerdings sind sie keineswegs identisch. Eine vollständige Übereinstimmung kann auch nicht erwartet werden, da nach 200 ps die Thermalisierung der Überschussenergie noch nicht abgeschlossen ist.

Die gute Übereinstimmung gerade im Bereich $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ würde nahelegen, anhand des Vergleiches beider Differenzspektren eine Temperaturerhöhung in der Messpro-

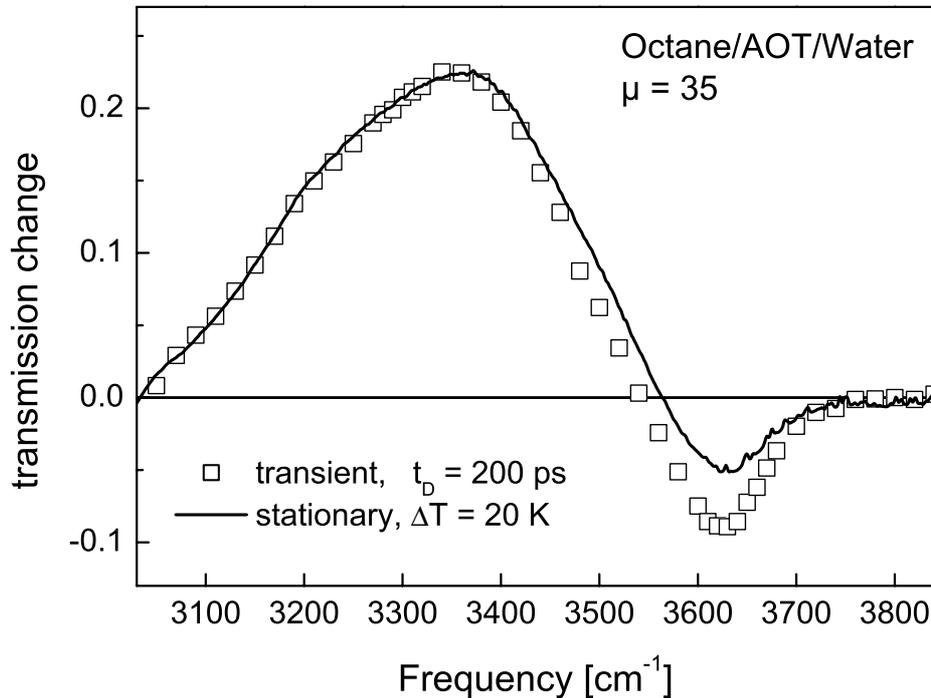


Abbildung 20: Spektraler Verlauf einer thermisch induzierten Transmissionsänderung der $\nu(\text{OH})$ -Bande. Gezeigt ist die Differenz zweier konventioneller Absorptionsspektren einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion ($\mu = 35$, $\alpha = 0,025$, Probendicke: $100 \mu\text{m}$), gemessen bei 30°C und 50°C (durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist das transiente Spektrum eines Octan/AOT/Wasser-Systems ($\mu = 35$, $\alpha = 0,005$, Probendicke: $500 \mu\text{m}$) zum Verzögerungszeitpunkt $t_D = 200 \text{ ps}$ dargestellt (offene Quadrate).

be von 20 K zum Zeitpunkt 200 ps anzunehmen. Tatsächlich ist die Amplitude des transienten Messsignals aber maßgeblich durch die räumliche Überlagerung von Anregungs- und Abfragebündel in der Probe bestimmt. Zusätzlich besitzen beide Bündel eine räumliche Intensitätsverteilung, der Anregungsimpuls generiert somit eine räumliche Besetzungs-/Temperaturverteilung im Messvolumen. Der Messaufbau ist durch geeignete Wahl der Bündelfokussierung und sorgfältiger Justage der Überlagerung dahingehend gestaltet, dass sich das Abfragevolumen nahezu vollständig innerhalb des Anregungsvolumens befindet. Über die exakte räumliche Intensitätsverteilung des Anregungsbündels sind jedoch keine Aussagen möglich. Möchte man also aus den transienten Daten eine absolute Temperatur im Messvolumen ableiten, so kann es sich bei dieser stets nur um eine durch die Intensitätsverteilung des Anregungsbündels bestimmte mittlere Temperatur handeln, welche mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Relative Aussagen, d.h. die Betrachtung von Temperaturänderungen sind allerdings mit hoher Genauigkeit möglich,

solange man sich in jenem spektralen Bereich befindet, in welchem Änderungen der Transmission $\Delta\alpha$ linear mit Änderungen der Temperatur ΔT erfolgen.

Dass von einem solchen $\Delta\alpha$ - ΔT -Linearitätsbereich auch im Fall dynamischer Temperaturveränderungen ausgegangen werden kann, belegt die in Abb. 21 gezeigte Messreihe. Hier dargestellt ist die zeitliche Entwicklung der Transmissionsänderungen innerhalb der $\nu(\text{OH})$ -Bande. Die Anregung erfolgte bei der festen Frequenz von 3400 cm^{-1} , der Abfrageimpuls wurde auf verschiedene Frequenzpositionen eingestellt und zeitlich verzögert in die Probe eingestrahlt. Zum Vergleich der einzelnen Kurven wurden deren Maximalamplituden normiert und der Signalverlauf bei $\nu_{Pr} = 3640\text{ cm}^{-1}$ zusätzlich im Vorzeichen umgekehrt. Es ist erkennbar, dass die Relaxation innerhalb der gesamten Bande nicht-exponentiell erfolgt. Aufgrund der theoretischen Betrachtungen zur Wärmeleitung in kolloidalen Systemen konnte dies auch erwartet werden. Außerdem sieht man, dass das Relaxationsverhalten

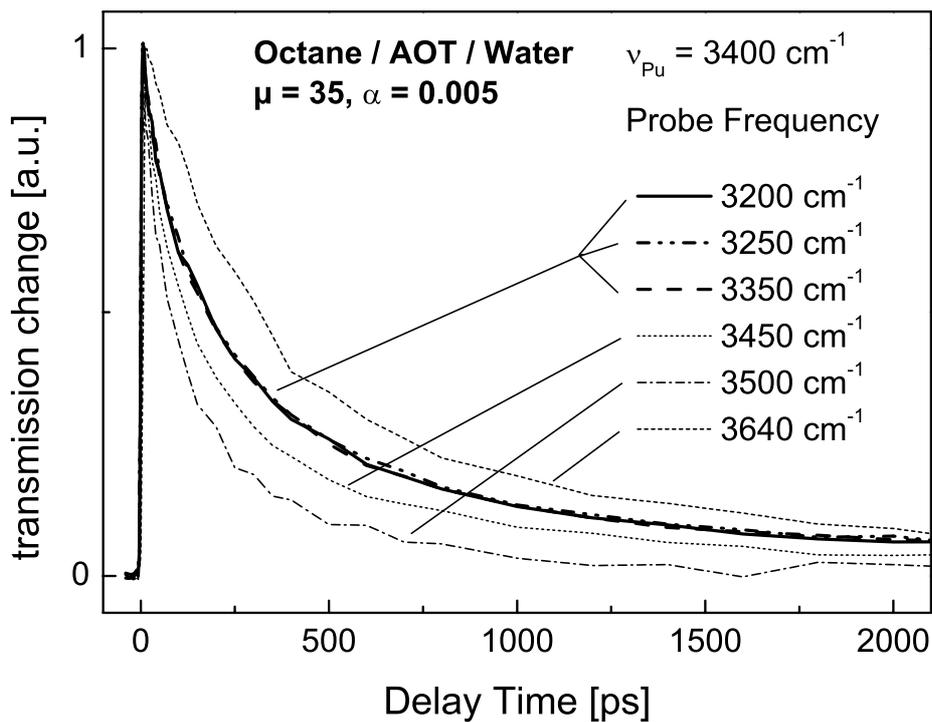


Abbildung 21: Vergleich der Dynamik der beobachteten Transmissionsänderung im Bereich der $\nu(\text{OH})$ -Bande. Die Anregung erfolgte bei 3400 cm^{-1} . Abgefragt wurde an unterschiedlichen Frequenzpositionen zwischen 3200 und 3640 cm^{-1} . Die Maximalamplituden der Signalverläufe wurden normiert, der zeitliche Verlauf bei 3640 cm^{-1} ist zusätzlich vorzeichenverkehrt dargestellt. Offensichtlich sind die Verläufe bei 3200 , 3250 und 3350 cm^{-1} , also innerhalb des $\Delta\alpha$ - ΔT -Linearitätsbereichs, identisch.

bei 3200, 3250 und 3350 cm^{-1} nahezu identisch ist, während sich an den weiteren Positionen signifikante Abweichungen zeigen. Diese Abweichungen sind wiederum der Tatsache geschuldet, dass sich das thermisch bedingte Verschieben der $\nu(\text{OH})$ -Bande an verschiedenen Frequenzpositionen unterschiedlich stark und in verschiedener Weise bemerkbar macht. In diesem Zusammenhang zu erwähnen ist, dass das Messsignal bei 3640 cm^{-1} sein Maximum deutlich später erreicht (≈ 18 ps) als die anderen Signale (≈ 6 ps). In der gleichen Weise, wie hier die Reaktion auf eine Temperaturabnahme verlangsamt erscheint, verhält sich auch die Reaktion auf die Temperaturzunahme verlangsamt. Prinzipiell ist es möglich, anhand der gemessenen Temperaturspektren (Abb. 18) bzw. anhand von Literaturdaten für jede Frequenzposition den funktionellen Zusammenhang zwischen Transmission der Probe und Temperatur herzustellen und mit diesem einen zeitlichen Verlauf der Transmission in einen Temperaturverlauf umzurechnen. Die Transmissionskurven in Abb. 21 ergäben dann sofort Temperaturkurven und sollten alle identisch sein. In der Praxis ist dies jedoch mit zu großen Unsicherheiten behaftet, zumal die Absoluttemperatur im Messvolumen aus oben genannten Gründen nicht genau anzugeben ist. Zudem ist nicht davon auszugehen, dass sich der genaue funktionelle Zusammenhang im stationären Fall direkt auf den transienten Fall übertragen lässt, wie auch die Unterschiede der beiden Spektren in Abb. 20 sowie der fehlende isosbestische Punkt vermuten lassen.

Die Analyse der Signalverläufe in Abb. 21 lässt dennoch die Schlussfolgerung zu, dass im Bereich ≈ 3400 cm^{-1} auch bei den transienten Messungen die $\Delta\alpha$ - ΔT -Linearität gewährleistet ist. Und da es ein Ziel dieser Arbeit ist, beobachtete Transmissionsänderungen in direkter Weise mit Temperaturänderungen des Systems zu verknüpfen und durch Analyse der Temperaturverläufe beispielsweise Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Systeme zu ziehen, soll sich die Aufmerksamkeit im Weiteren ausschließlich auf diesen Bereich beschränken.

4.4 Größenbestimmung der Wasserkerne inverser Mizellen

Es wurde bis hierher gezeigt, dass die mit Hilfe der IR-DRS gemessenen Transmissionsveränderungen direkt in Änderungen der Wassertropfentemperatur im Innern inverser Mizellen überführt werden können. Durch Simulation des beobachteten Thermalisierungsprozesses ist es möglich, daraus die Größe der Wassertropfen zu bestimmen.

4.4.1 Modellierung - Simulation der Temperaturverläufe

Der Temperaturverlauf innerhalb der Wassertropfen wird bestimmt durch das Aufheizen der Tropfen aufgrund der Absorption eines Anregungsimpulses und deren anschließender Abkühlung aufgrund der Wärmeleitung aus den Tropfen hinaus in die Octan-Umgebung. Zunächst soll der Temperaturanstieg diskutiert werden,

wobei auf bekannte Daten zur Schwingungsrelaxation von Wasser zurückgegriffen wird. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden im Weiteren bei der Simulation der Wärmeleitung in Mikroemulsionssystemen berücksichtigt.

Den Signalanstieg zeigt exemplarisch Abb. 22. Die Wassermoleküle wurden bei 3400 cm^{-1} angeregt, die Abfrage erfolgte bei 3350 cm^{-1} . Es wurde überprüft, ob im gesamten Linearitätsbereich ($< 3400\text{ cm}^{-1}$) der Abfrage und bei Variation der Anregungsfrequenz innerhalb der Messgenauigkeit stets der gleiche ansteigende Verlauf zu erkennen war. Dies geschah aufgrund des kohärenten Beitrages immer unter der Voraussetzung, dass Anregung und Abfrage deutlich spektral voneinander getrennt waren ($\Delta\nu > 40\text{ cm}^{-1}$). In einigen, wenigen Fällen wurden tatsächlich Abweichungen von dem gezeigten Verlauf festgestellt. Diese waren allerdings äußerst gering und zeigten keinerlei Systematik, weshalb sie eher auf eine Variation der Impulsdauern von Messung zu Messung, welche nicht jedesmal exakt bestimmt wurde, als auf eine registrierbare Frequenzabhängigkeit zurückgeführt wurden. Obwohl letztere sowohl für die Abfrage [83] als auch für die Anregung [84] zu erwarten wäre, sind die postulierten Variationen zu klein, um mit den hier verwendeten Impulsen

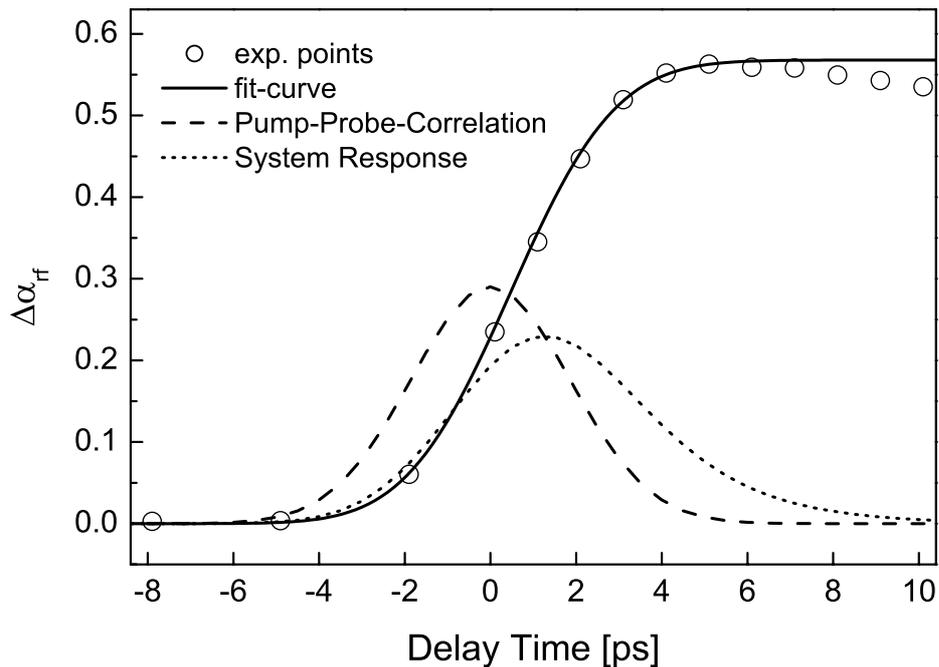


Abbildung 22: Signalanstieg als Folge der Relaxation der $\nu(OH)$ -Besetzung. Die durchgezogene Linie gibt den zeitlichen Verlauf des Energietransfers von der $\nu(OH)$ -Schwingung über ein Zwischenniveau in thermische Freiheitsgrade des Systems mit einer Gesamttransferzeit von $1,8\text{ ps}$ wieder. Zusätzlich dargestellt sind die Korrelation von Anregungs- und Abfrageimpuls (Strich-Linie) sowie die Korrelation des Abfrageimpulses mit der Response-Funktion des Systems. Details im Text.

zeitlich aufgelöst werden zu können.

Für die Simulation des Signalanstieges wurde die Besetzungsrelaxation in Wasser nach Schwingungsanregung der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung betrachtet. Als Grundlage dafür diente das in Abschnitt 2.1 hergeleitete Ratengleichungssystem, angewandt auf ein Vier-Niveau-System. Neben den Energieniveaus für den Grundzustand, der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung und der $\delta(\text{OH})$ -Schwingung wurde ein viertes, virtuelles Energieniveau eingeführt, welches als thermisches Bad aufgefasst wurde. Es wurde angenommen, dass sich die gesamte, durch den Anregungsimpuls in das System eingebrachte Überschussenergie letztendlich in Form von Schwingungsenergie auf dieses Niveau verteilt. Sämtliche sich zunächst auf $\nu(\text{OH})$ befindlichen Schwingungsquanten relaxieren über $\delta(\text{OH})$ auf das virtuelle Niveau. Die zeitliche Entwicklung des Temperaturanstieges konnte somit über die Besetzungsdynamik dieses Niveaus simuliert werden. In Abb. 22 ist diese als durchgezogene Linie gezeigt. Der Kurvenverlauf war allein durch die Zeitkonstanten der involvierten Übergänge, die der Literatur entnommen werden konnten (aus Ref. [84]) sowie die Impulsdauern bestimmt. Für die Besetzungslebensdauer der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung wurde $T_1 = 1$ ps und für die Lebensdauer von $\delta(\text{OH})$: $T_1^* = 0,8$ ps verwendet. Das virtuelle Niveau besaß eine unendliche Lebensdauer. Die Impulsdauer wurde, für Anregung und Abfrage gleich, mit $t_p = 3,1$ ps (FWHM) angesetzt. Die Strich-Linie in Abb. 22 zeigt die gerechnete Korrelationsfunktion von Anregungs- und Abfrageimpuls, eine Gauß-Linie der Breite 4,4 ps. Die verwendete Impulsdauer entspricht einem typischen Wert für Impulse in diesem Frequenzbereich. Durch Ausnutzung ultraschneller molekularer Effekte (Kerr-Effekt, induzierte Ramanstreuung) war es experimentell problemlos möglich, die Breite der Korrelation exakt zu bestimmen und daraus unter Annahme gaußförmiger Impulse die Impulsdauern zu ermitteln (genau beschrieben in Ref. [50]). Dies wurde auch in unregelmäßigen Abständen getan, wobei sich zeigte, dass die Impulsdauern im Bereich um 3400 cm^{-1} vermutlich justagebedingte Schwankungen aufwiesen. Als mittlere Impulsdauer ließ sich $t_p = 3,1 \pm 0,2$ ps ermitteln.

Die Anpasskurve (durchgezogene Linie) gibt den Signalanstieg in sehr guter Übereinstimmung wieder, obwohl weder das besetzungsbedingte Ausbleichen des Fundamentalüberganges noch die Wärmeleitung aus dem Wassertropfen heraus in die Umgebung, repräsentiert durch den Messsignalabfall, in der Simulation Berücksichtigung fanden. Grundsätzlich kann man festhalten, dass innerhalb der Unsicherheit der Impulsdauern sämtliche gemessene Signalanstiege unter Verwendung der erwähnten Besetzungszeitkonstanten mit hoher Übereinstimmung numerisch angepasst werden konnten. Der angepasste Kurvenverlauf soll deshalb auch verdeutlichen, dass sich in Bezug auf die Schwingungsdynamik der Wassermoleküle im Innern der inversen Mizellen keine wesentlichen, messbaren Unterschiede im Vergleich zu den zitierten Befunden an reinem Wasser ermitteln ließen. Zudem sei erwähnt, dass spektroskopisch betrachtet innerhalb des Linearitätsbereiches nicht zwischen dem Zustand von lokal erhitzten Punkten innerhalb eines Wassertropfens und dem Zustand der Temperaturgleichverteilung als Folge der Wärmeleitung zwischen den

Wassermolekülen unterschieden werden kann. Nimmt man die in Abschnitt 2.2.1 eingeführte thermische Relaxationszeit R^2/χ als Maß für die Geschwindigkeit der Abkühlung eines Wassermoleküls ($R \approx 0,2$ nm, $\chi = 0,146$ nm²/ps), so ergibt sich ein Wert von ≈ 270 fs. Zudem kann man aus einer Abschätzung der pro Wassertropfen absorbierten Energie zeigen, dass typisch etwa 15 – 25% der Moleküle angeregt werden. Somit kann der Wärmeausgleich zwischen den Molekülen, die Zeitauflösung des Experimentes berücksichtigend, als beliebig schnell angenommen werden.

Man kann den oben detailliert diskutierten V-T-Energietransferprozess näherungsweise auch analytisch beschreiben. Dies hat den Vorteil, dass der zeitliche Verlauf des Heizprozesses dann problemlos in das in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte numerische Verfahren zur Berechnung der Wärmeleitung implementiert werden kann. Wie verschiedene Simulationen gezeigt haben, kommt dabei zugute, dass für typische w/o-Mikroemulsionen die genaue zeitliche Form des Temperaturanstieges, induziert durch einen Pikosekundenimpuls, nur einen geringfügigen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Abkühlung hat und auch dann nur innerhalb der ersten Pikosekunden. Beide Prozesse finden auf deutlich unterschiedlichen Zeitskalen statt. Betrachtet man wieder, wie schnell das System in Form einer messbaren Temperaturänderung auf die Absorption des Anregungsimpulses reagiert, so kann die Zeitdauer dieses Prozesses als Response-Zeit τ_r des Systems bezeichnet werden. Diese beinhaltet sowohl die Besetzungsrelaxation als auch die hier instantane Umverteilung der Wärme zwischen den Wassermolekülen. Der zeitliche Verlauf des Wärmeeintrags $H(t)$ in das System ist dann gegeben durch [88]:

$$H(t) \propto \frac{1}{\tau_r} \int_{-\infty}^t I_p(t') e^{\frac{t'-t}{\tau_r}} dt' \quad (4.1)$$

$I_p(t)$ beschreibt die zeitliche Form des Anregungsimpulses. Verwendet man die gleichen Parameter wie oben, so besitzt die Response-Zeit näherungsweise einen Wert von $\tau_r = 1,8$ ps. Der Anregungsimpuls ist gaußförmig mit 3,1 ps voller Halbwertsbreite. Die Punkt-Linie in Abb. 22 zeigt die Faltung von $H(t)$ mit dem Abfrageimpuls. Der Verlauf lässt sich anpassen mit einer Gauß-Kurve der Breite 5,5 ps, welche relativ zum Nullpunkt um +1,5 ps verschoben erscheint. Diese Funktion wurde als zeitlich veränderliche Wärmequelle in die numerischen Berechnungen mit einbezogen. Das Integral über die Funktion (nicht dargestellt) spiegelte annähernd den Verlauf der mit dem Relaxations-Modell berechneten Fitkurve (durchgezogene Linie) wider, was die Gültigkeit der Beschreibung unterstreicht.

Noch während sich die Wassertropfen erhitzen, setzt parallel deren Abkühlung ein, d.h. der Wärmetransport hinaus aus den Wasserkernen, über die sie umgebende AOT-Schicht hinein in die Octanumgebung. Der Transportmechanismus ist dabei die Wärmeleitung. Das in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Verfahren zur numerischen Berechnung der Wärmeleitung in kolloidalen Systemen sollte also eine Beschreibung der beobachteten Temperaturverläufe erlauben, die Richtigkeit einiger Grundannahmen vorausgesetzt. Dies betrifft vor allem die korrekte struktur-geometrische

Modellierung der untersuchten Systeme sowie die richtige Wahl der den Wärmeleitvorgang bestimmenden Materialparameter Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Wärmekapazität, im Weiteren als *thermische Parameter* der Systemkomponenten bezeichnet.

Im einfachsten Fall kann das bereits in 2.2.2 diskutierte System einer einzelnen Wasserkugel in perfektem Wärmekontakt zu einer Octanumgebung betrachtet werden. Als thermische Parameter verwendet man die Gleichgewichtsparameter bei Raumtemperatur, also für Wasser: $\lambda = 0,610 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$, $c_p = 4,19 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ und für Octan: $\lambda = 0,128 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, $\rho = 0,7 \text{ g/cm}^3$, $c_p = 2,23 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Weiterhin nimmt man eine Temperaturunabhängigkeit dieser Parameter an. Dann ist der einzige freie Parameter bei der Anpassung des gerechneten Kurvenverlaufs an den gemessenen Verlauf der Radius R . Dieser muss, wie die Diskussion in Abschnitt 2.2.2 gezeigt hat, zunächst als *virtueller Radius* aufgefasst werden. Abb. 23 zeigt einen gemessenen Transmissions-/Temperaturverlauf (offene Quadrate) und den dazu berechneten Verlauf, wobei hier ein Radius von $R = 7,0 \text{ nm}$ die beste Übereinstimmung ergab. Wie zu erkennen, ist die Anpassung über den gesamten Bereich bis etwa 1000 ps hervorragend. Offensichtlich ist die Beschreibung der Abkühlung

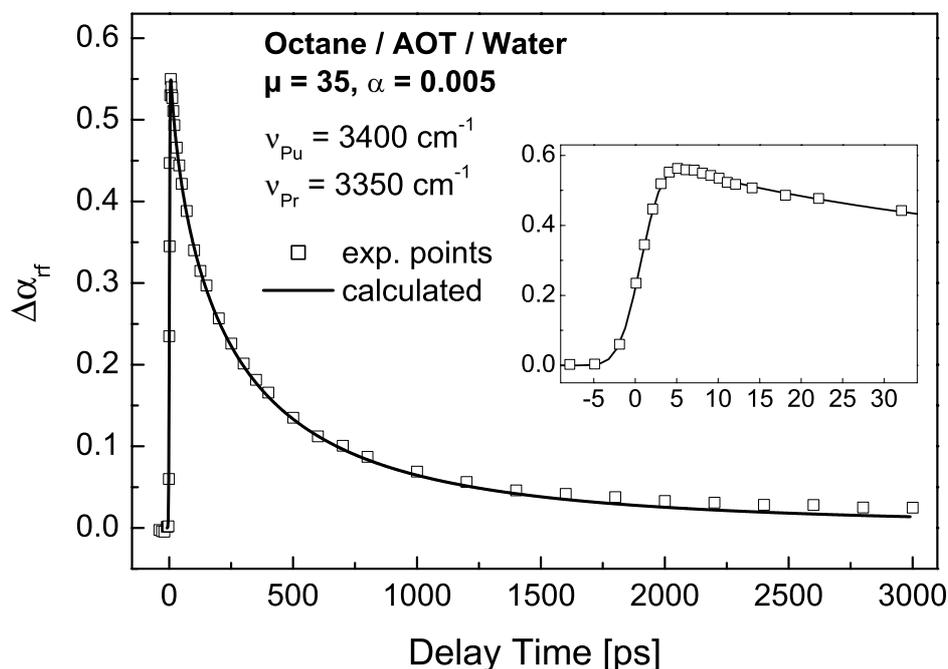


Abbildung 23: Gemessener Zeitverlauf der Transmissions-/Temperaturänderung (offene Quadrate) und Anpassung über die numerische Simulation des Temperaturverlaufes (durchgezogene Linie). Der Inset zeigt den Verlauf zu kurzen Zeiten. Als Anpassmodell wurde hier ein Zwei-Komponenten-Modell Wasser/Octan bei Verwendung von Gleichgewichtsparametern gewählt.

in einem makroskopischen Bild zulässig. Auch der Signalanstieg, wie im Inset zu sehen, konnte durch Implementierung der oben hergeleiteten, zeitlich gaußförmigen Wärmequelle gut reproduziert werden. Bevor jedoch eine Verbindung zwischen dem Radius der Anpassung und dem Radius der Wasserkerne der inversen Mizellen hergestellt werden kann, müssen die Modellannahmen, die in die Simulation eingingen, noch genauer geprüft werden. So sind die Abweichungen $\lesssim 1000$ ps signifikant. Sie sind, wie im nächsten Abschnitt diskutiert, zurückzuführen auf sich überlagernde Wärmewellen benachbarter Tropfen. Auch muss der Einfluss der intensiven Störung des Systems durch den Anregungsimpuls betrachtet werden. Insbesondere bei hohen Anregungsenergien kann von einem thermodynamischen Gleichgewicht (bei Raumtemperatur) keinesfalls die Rede sein kann.

4.4.2 Gültigkeitsbereich des Modells

Abb. 24 zeigt (als Symbole) gemessene Zeitverläufe der Transmissionsänderung einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion mit konstantem $\mu = 30$ bei Variation der Wasserkonzentration α zwischen 0,25 und 1,0%. Die Anregungs- bzw. Abfragefrequenz betrug stets 3300 bzw. 3350 cm^{-1} . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Maximalamplituden normiert und für den oberen Teil (a) eine halblogarithmische Darstellung gewählt. Der untere Teil zeigt als Detailansicht den Zeitbereich bis 520 ps, wobei hier, um die Deutlichkeit zu erhöhen, auf die Darstellung des Verlaufes mit $\alpha = 0,01$ (gefüllte Quadrate in (a)) verzichtet wurde. Wie zu erkennen, weichen die Kurvenverläufe für Zeiten $\lesssim 500$ ps deutlich voneinander ab, während sie zumindest innerhalb der ersten 300 ps unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten vollständig übereinstimmen. Die durchgezogene Linie entspricht einem gerechneten Verlauf für die Abkühlung einer Kugel mit Radius 5,9 nm; als Grundlage für die Simulation diente wiederum das im vorigen Abschnitt diskutierte Gleichgewichtsmodell (Wasserkugel in Octan). Nimmt man diesen Verlauf als Bezug, so zeigt sich (wie in (b) erkennbar), dass die experimentell bestimmten Kurven von diesem umso früher abweichen, je höher die Wasserkonzentration bei der jeweiligen Messung war. Zu frühen Zeiten $\lesssim 300$ ps beschreibt er die gemessenen Verläufe jedoch in hervoragender Übereinstimmung.

Da μ in allen Systemen der gezeigten Serie konstant gehalten wurde, entsprach eine Variation von α einer Variation der Konzentration der inversen Mizellen (der Wassertropfen) in den Lösungen. Aus den gegebenen Systemparametern μ und α und den Materialparametern der einzelnen Komponenten lässt sich leicht der Volumenbruch des Wassers $\phi_w = V_{H_2O}/V_{ges}$ ermitteln. Für große $\mu > 20$ und kleine $\alpha < 0,02$ genügt der Zusammenhang: $\phi_w \approx 0,7\alpha$. Das Wasservolumen entspricht dem Volumen aller Wassertropfen in der Lösung. Nimmt man Monodispersität an, so gilt: $V_{H_2O} = N \cdot V_{wd}$ ($N \dots$ Gesamtzahl der Tropfen, $V_{wd} \dots$ Einzeltropfenvolumen) und es ergibt sich für die Tropfenkonzentration: $n \approx \frac{0,7}{V_{wd}}\alpha$. Bei den gewählten niedrigen Konzentrationen lassen sich die Mikroemulsionen wie ein ideales Gas betrachten, somit lässt sich aus n der mittlere Abstand der Wassertropfen \bar{s} gemäß:

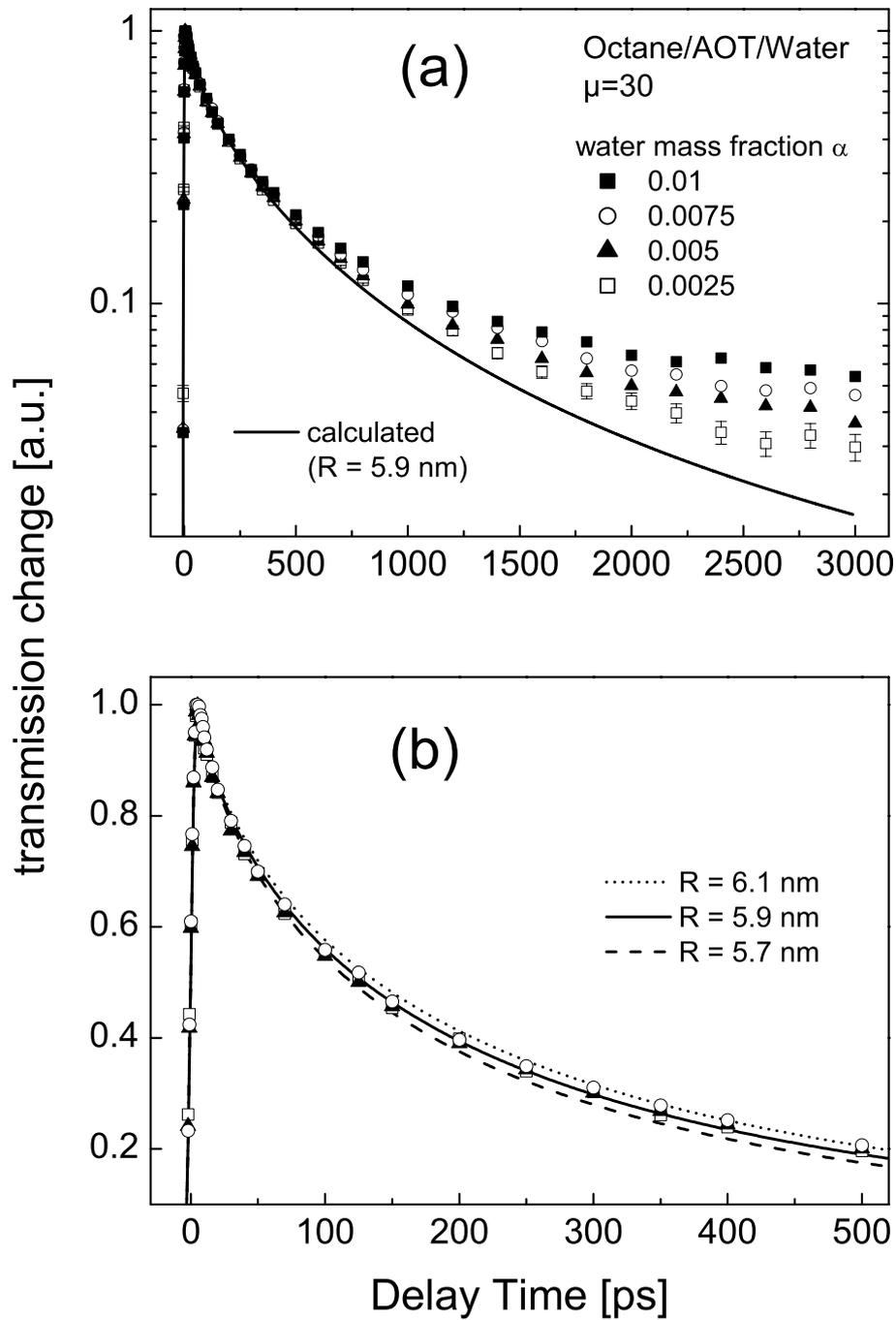


Abbildung 24: Einfluss der Wasserkonzentration α auf den Temperatureausgleich. Die Symbole zeigen experimentell gemessene, die Linien berechnete Verläufe. Die untere Abbildung (b) zeigt detailliert den Zeitbereich bis 520 ps. Hier wurde auf die Darstellung des Verlaufes mit $\alpha = 0,01$ verzichtet.

$\bar{s} = 1/\sqrt[3]{n}$ ermitteln.

Die Betrachtung von Abb. 24 liefert die Erkenntnis, dass die Messkurven umso früher von einem Referenzverlauf abweichen, je kleiner der mittlere Abstand zwischen den Wassertropfen ist. Da der Referenzverlauf das Resultat einer Einteilchenbetrachtung ist, ist es somit naheliegend, die Abweichungen mit der thermischen Wechselwirkung benachbarter Tropfen zu erklären. Praktisch bedeutet dies, dass davon ausgegangen werden muss, dass sich die Wärmeprofile benachbarter Tropfen ab einem Zeitpunkt innerhalb des untersuchten Zeitfensters von 3 ns überlagern. Dies führt zu einer dynamischen Erniedrigung der Temperaturgradienten und damit zu einer Verlangsamung der Abkühlung der Tropfen. Es ist offensichtlich, dass sich dieser Effekt umso früher bemerkbar macht, je kleiner der mittlere Abstand, je größer die Wasserkonzentration ist. Eine exakte Beschreibung der gemessenen Verläufe über den gesamten Zeitbereich würde eine Erweiterung des Wärmeleitmodells auf ein System von statistisch im Raum angeordneten Wärmequellen erfordern, worin alle Abstände $\geq 2R_m$ (R_m : Radius der inversen Mizelle) zugelassen sind (Harte-Kugel-Potential). Durch Simulationen mit dem Einteilchenmodell konnte lediglich festgestellt werden, dass sich nach 300 - 800 ps, dem Zeitbereich, in welchem für $\mu = 30$ erste merkliche Abweichungen der gemessenen Verläufe beobachtet werden, die Temperaturprofile bereits über einen Raumbereich $\geq \bar{s}/2$ erstrecken, somit auch sich im Abstand \bar{s} voneinander befindliche Wärmequellen bereits gegenseitig beeinflussen. Für \bar{s} wurden dabei Werte zwischen 40 und 80 nm angenommen (vergleiche auch Abb. 6 und Abb. 25).

Das verwendete Einteilchenmodell kann die gemessenen Temperaturverläufe nur glaubhaft beschreiben innerhalb eines Zeitbereiches, der im Wesentlichen durch die Tropfenkonzentration bestimmt wird. Für die in Abb. 24 gezeigten Systeme lässt sich dieser Bereich grob abschätzen als ≥ 300 ps für $\alpha = 0,01$, ≥ 350 ps für $\alpha = 0,0075$, ≥ 450 ps für $\alpha = 0,005$ und ≥ 800 ps für $\alpha = 0,0025$. Dann ist die Beschreibung jedoch auch eindeutig in dem Sinn, dass kleine Veränderungen des Radius die Qualität der Anpassung merklich verschlechtern. Dies ist im unteren Teil (b) der Abbildung verdeutlicht. Selbst wenn nur der Zeitbereich ≥ 200 ps betrachtet wird, so ist offensichtlich, dass einzig der mit $R = 5,9$ nm gerechnete Verlauf die gemessenen Kurven in hoher Übereinstimmung beschreibt, während die mit anderen Radien errechneten Verläufe, schon mit bloßem Auge erkennbar, eine schlechtere Beschreibung liefern. Eine Analyse des Fehlerquadrates führt zu demselben Ergebnis. Dies muss zudem als Indiz dafür gewertet werden, dass die Konzentration keinen Einfluß auf die Größe der Tropfen hat.

Eine empirische Betrachtung des Gültigkeitsbereiches, wie hier für $\mu = 30$ geschehen, wurde nicht für alle untersuchten Systeme mit unterschiedlichen μ explizit durchgeführt. Allerdings lässt sich die Betrachtung, theoretisch gestützt, erweitern. So ist bekannt, dass die Radien der inversen Mizellen (der Wassertropfen) mit steigendem μ größer werden. Hält man die Wasserkonzentration α konstant, bedeutet dies, dass mit zunehmendem μ die Tropfenkonzentration n_{drop} in der

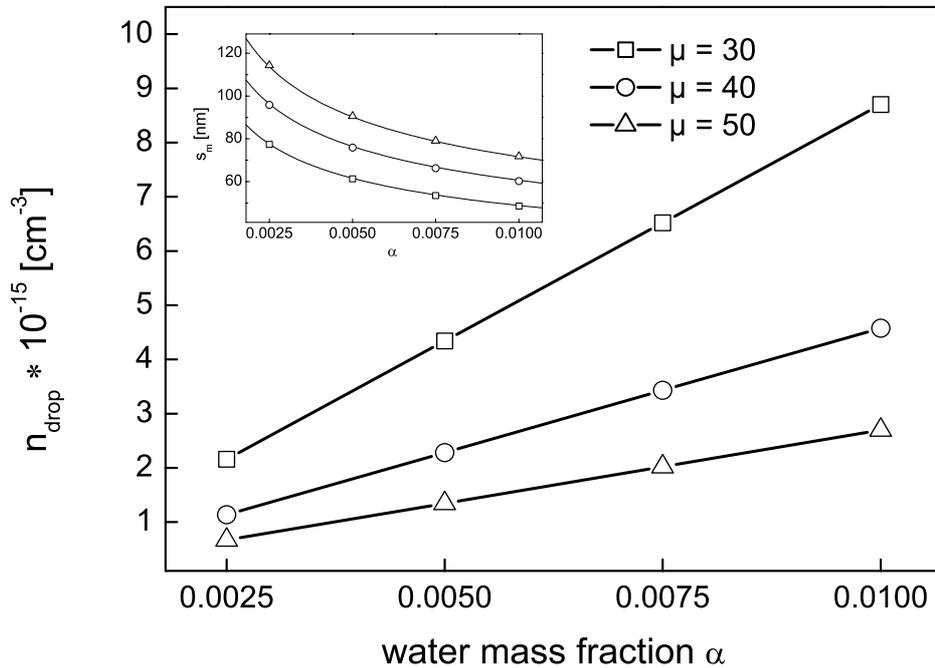


Abbildung 25: Konzentration der inversen Mizellen n_{drop} als Funktion von α und μ . Der Inset zeigt die zugehörigen mittleren Abstände \bar{s} . Den Rechnungen zugrunde gelegt sind Literaturwerte für die Radien der Wassertropfen: $R_{30} = 5,8$ nm, $R_{40} = 7,2$ nm, $R_{50} = 8,5$ nm [89].

Lösung sinkt, somit die mittleren Abstände zunehmen. Damit erweitert sich der zeitliche Gültigkeitsbereich mit steigendem μ . Die Tropfenkonzentration als Funktion von α ist für drei verschiedene μ in Abb. 25 dargestellt. Die für die Berechnung notwendigen Wassertropfenradien wurden einer Literaturquelle entnommen [89], in Zahlen: $R_{30} = 5,8$ nm, $R_{40} = 7,2$ nm, $R_{50} = 8,5$ nm. Der Inset zeigt zusätzlich den Verlauf des mittleren Abstandes $\bar{s} = 1/\sqrt[3]{n}$ als Funktion von α . Tatsächlich zeigte sich, dass die gerechneten Verläufe die bei größeren μ gemessenen Kurven über einen deutlich weiteren Zeitbereich reproduzierten (vergleiche auch Abb. 27). Für die im Weiteren diskutierten Radienanpassungen wurden Gültigkeitsbereiche der Einteilchennäherung bis maximal 600 ps ($\mu = 30$), 750 ps (35), 900 ps (40) bzw. 1050 ps (45) angenommen und auf diesen Werten festgehalten, bei konstanter Wasserkonzentration von $\alpha = 0,25\%$.

In einer weiteren Messreihe wurde die Anregungsenergie E_{Pu} variiert und deren Einfluss auf die Kurvenverläufe für verschiedene μ (30, 35, 40, 45) studiert. Die Variation erfolgte unter Abschwächung des Anregungsimpulses durch Verwendung geeigneter Filter vor der Messprobe. Ohne Abschwächung betrug die Energie eines Anregungsimpulses in der Probe $E_{Pu}^* = 20$ μJ . Für die effektive Fokalfläche ließ sich ein Wert von $B_{eff} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ cm^2 ermitteln [90], wobei eine Mittelung

der Intensität über das Bündelprofil und die Probenlänge Berücksichtigung fand (deshalb: *effektiv*). Für die maximale applizierte Energiedichte (100%) ergab sich somit: $E_{Pu} = 0,091 \text{ J/cm}^2$. In der Messreihen wurde diese auf 50, 40, 27 bzw. 11% ihres Maximalwertes abgeschwächt. Auf eine noch stärkere Abschwächung wurde zugunsten des Signal-Rausch-Verhältnisses verzichtet. Desweiteren wurde beim Einsetzen der Filter stets darauf geachtet, dass die Justage des Experimentes, d.h. die räumliche Überlagerung von Anregungs- und Abfragebündel in der Messprobe, davon unbeeinflusst blieb. Die effektive Fokalfäche war somit bei allen Messungen gleich, weshalb statt die Energiedichten zu betrachten auch einfach die Angabe der Anregungsimpulsenergien genügen würde. Die Anregungs- und Abfragepositionen wurden, bei allen Messungen gleich, mit $\nu_{Pu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{Pr} = 3350 \text{ cm}^{-1}$ festgelegt. Die Wasserkonzentration betrug stets 0,25% und die Probendicke $500 \mu\text{m}$.

Beispiele für die gemessenen Signalverläufe sind in Abb. 26 und Abb. 27 zu sehen. In Abb. 26 wird das System mit $\mu = 40$ bei Applikation von drei verschiedenen Anregungsenergiedichten (100, 40 und 11% des Maximalwertes) betrachtet. Die Signalamplituden wurden normiert, die halblogarithmische Darstellung verdeutlicht

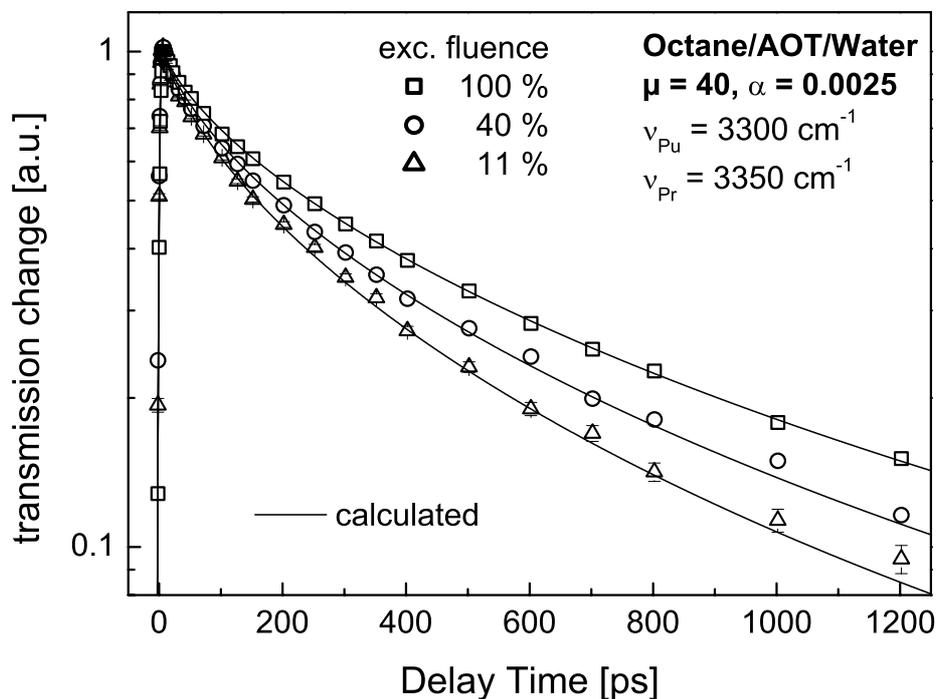


Abbildung 26: Gemessene Transmissionsverläufe (Symbole) als Funktion der Anregungsenergiedichte. 100% entspricht $E_{Pu} = 0,091 \text{ J/cm}^2$. Die durchgezogenen Linien stellen mit verschiedenen Radien berechnete Verläufe dar, von oben nach unten: 8,2 nm, 7,1 nm, 6,4 nm.

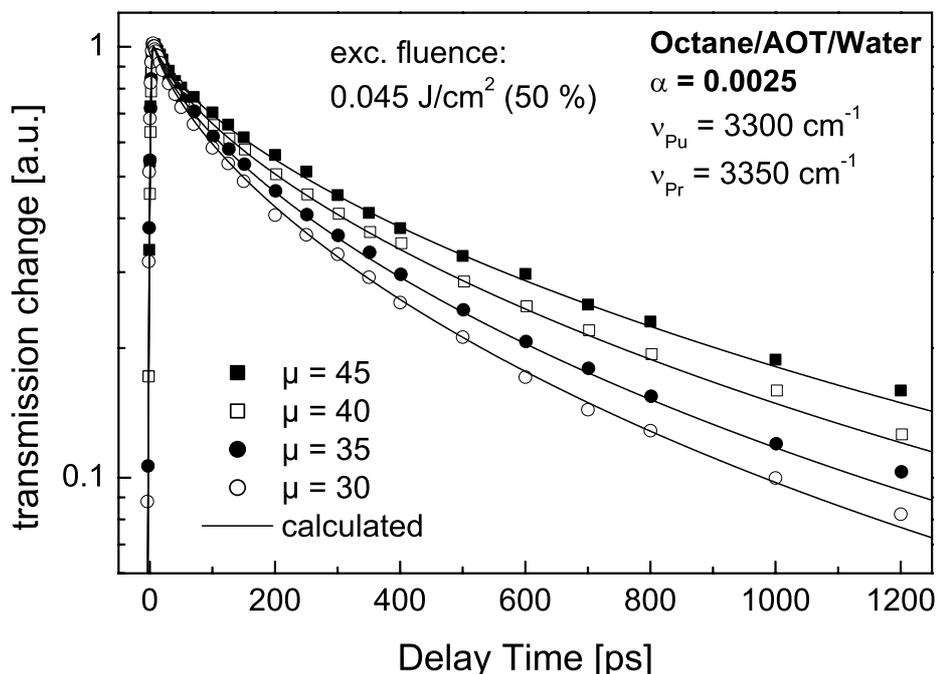


Abbildung 27: Gemessene Transmissionsverläufe (Symbole) als Funktion von μ . Die Anregungsenergie betrug $0,045 \text{ J/cm}^2$, entsprechend 50% des Maximalwertes. Die durchgezogenen Linien sind numerische Simulationen, gerechnet mit verschiedenen Radien; von oben nach unten: 8,1 nm, 7,4 nm, 6,7 nm, 6,0 nm.

die unterschiedlichen Kurvenverläufe. Wie zu erkennen, erfolgt die Thermalisierung, die Temperaturabnahme, umso schneller, je kleiner die Anregungsenergie ist. Man kann dies aber auch anders formulieren: *Die Temperaturabnahme erfolgt umso langsamer, je höher die Anfangstemperatur der Wassertropfen ist.* Dazu genügt es, festzustellen, dass die Anregungsenergie die Anzahl schwingungsangeregter Wassermoleküle im Untersuchungsvolumen bestimmt. In einfacher Näherung verteilen sich diese gleichmäßig auf alle Mikroemulsionstropfen im Volumen. Die Schwingungsrelaxation führt zu einer Temperaturerhöhung, deren Betrag abhängig von der Anzahl der angeregten Moleküle pro Tropfen ist. Eine Verringerung der Anregungsenergie bewirkt somit eine Verkleinerung der maximalen Temperaturauslenkung, welche aufgrund des nahezu instantan erfolgenden Heizprozesses als Anfangstemperatur für die Abkühlung aufgefasst werden kann. In Abb. 27 werden die Verläufe für die vier verschiedenen μ nach Anregung mit der konstanten Anregungsenergie $E_{Pu} = 0,045 \text{ J/cm}^2$, was 50% des Maximalwertes entspricht, gezeigt. Auch hier wurden die Amplituden normiert und eine halblogarithmische Darstellung gewählt. Wie zu sehen, verlangsamt sich die Abkühlung mit zunehmendem μ .

Das bisher diskutierte Zwei-Komponenten-Modell unter Verwendung von Gleichge-

wichtsparametern (bei Raumtemperatur) kann zwar die Verlangsamung der Thermalisierung mit zunehmendem μ erklären, da ein größeres μ einen größeren Tropfenradius bedeutet und größere Tropfen langsamer abkühlen, wie die Betrachtungen im Abschnitt 2.2 gezeigt haben. Der beobachteten Energiedichteabhängigkeit trägt es jedoch keine Rechnung, da die Anfangstemperaturerhöhung lediglich als Skalierungsfaktor für die Maximalamplitude des Temperaturverlaufs eingeht. Verwendet man es dennoch, um die gemessenen Signalverläufe zu simulieren, so ist der einzige freie Parameter, der die Geschwindigkeit des Temperatúrausgleichs beeinflusst, wiederum der Radius. Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen entsprechen so gerechneten Verläufen, wobei die verwendeten, angepassten Radien (von oben nach unten) in Abb. 26 8,2, 7,1 bzw. 6,4 nm und in Abb. 27 8,1, 7,4, 6,7 und 6,0 nm betragen. Die Qualität der Anpassung ist für alle Kurven hervorragend. Das Ergebnis einer solchen Radienanpassung für die gesamte Messreihe zeigt Abb. 28. Die ermittelten Radien werden hier als *thermodynamische* Radien R_{td} bezeichnet, was noch einmal unterstreichen soll, dass ihre Größe im Allgemeinen durch die Thermodynamik des gesamten Systems und nicht allein durch die geo-

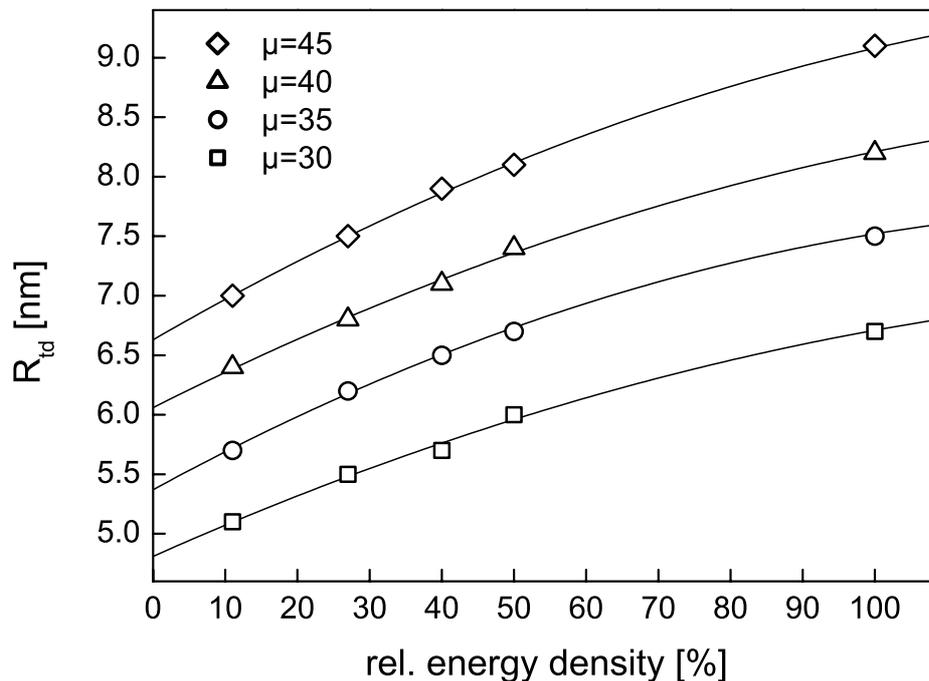


Abbildung 28: Angepasste thermodynamische Radien R_{td} als Funktion der Anregungsenergiedichte E_{P_u} für verschiedene μ (Symbole). 100 % entspricht einer Energiedichte von $E_{P_u} = 0,091 \text{ J/cm}^2$. Die durchgezogenen Linien entsprechen polynomiellen Anpassungen 2. Ordnung, die Achsenabschnitte liefern die thermodynamischen Radien ungestörter Systeme, gleichzusetzten mit den Kernradien inverser Mizellen.

metrischen Abmessungen der Wassertropfen bestimmt wird. Sie sollten statt als eine rein geometrische Größe als empirisches Maß für die Abkühlungsgeschwindigkeit betrachtet werden. Wie zu sehen, ist die Zunahme der angepassten Radien mit steigender Anregungsenergiegedichte stetig, aber keinesfalls linear. Die Variation über den gesamten betrachteten Energiebereich liegt für alle μ bei etwa 25 %. Bei beliebiger, konstanter Anregungsenergiegedichte ist zudem eine Zunahme des Radius mit steigendem μ festzustellen.

Die Erkenntnis dieser Messreihe muss sein, dass eine messprinzipbedingte Störung - der eingestrahlte Anregungsimpuls - die Thermodynamik der untersuchten Mikroemulsionssysteme spezifisch beeinflusst. Insbesondere die gute Qualität der Anpassungen ließe vermuten, dass sich dieser Einfluss in einer Zunahme des Radius inverser Mizellen bemerkbar macht. Aber auch die Zustandsgrößenabhängigkeit der thermischen Parameter λ , c und ρ kann als Ursache für die Verlangsamung der Thermalisierung mit zunehmender Anfangstemperatur nicht ausgeschlossen werden. So sei noch einmal auf die thermische Relaxationszeit R^2/χ mit $\chi = \lambda/c\rho$ als theoretisches Maß für die Geschwindigkeit der Abkühlung hingewiesen. Sie verdeutlicht, dass eine scheinbare Vergrößerung des Radius auch eine tatsächlichen Verkleinerung der Temperaturleitfähigkeit bedeuten kann. Die möglichen Ursachen für den Befund aus Abb. 26 werden später ausführlich diskutiert. Im Moment genügt es festzuhalten, dass die Beschreibung hier gemessener Temperaturverläufe mit einem Gleichgewichtsmodell, zumindest näherungsweise, dann gültig sein sollte, wenn nur wenig gestörte Systeme betrachtet werden, entsprechend einer möglichst kleinen Anregungsenergiegedichte. Der resultierende Anpassparameter R_{td} entspricht dann näherungsweise dem geometrischen Radius der Wasserkerne inverser Mizellen R_w (bei Raumtemperatur). Zudem kann über eine Extrapolation der gezeigten R_{td} - E -Abhängigkeiten in Richtung verschwindender Störung versucht werden, R_w genau zu bestimmen, auch wenn der spezifische Einfluss der Störung unbekannt ist. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 28 entsprechen polynomiellen Anpassungen 2. Ordnung, die Achsenabschnitte liefern die Wassertropfenradien ungestörter Systeme.

4.4.3 Wassertropfengröße als Funktion von μ

In Abb. 28 war zu sehen, dass der Wassertropfenradius eine Funktion des Wasser-zu-AOT-Teilchenzahlverhältnisses μ ist. Dies ist in Abb. 29 noch einmal dokumentiert. Hier dargestellt sind die durch Extrapolation ermittelten Wassertropfenradien der untersuchten Systeme. Offensichtlich kann der Zusammenhang zwischen R_w und μ als linear angenommen werden. Die ermittelte Regressionsgerade (durchgezogene Linie) sollte eine Erweiterung auf den gesamten μ -Bereich erlauben.

Dass ein solcher linearer Zusammenhang zumindest im Bereich $20 < \mu < 60$ besteht, wurde bereits mit einer Vielzahl experimenteller Methoden demonstriert, allerdings äußerst widersprüchlich in der Literatur dokumentiert. Die Messtechnik-

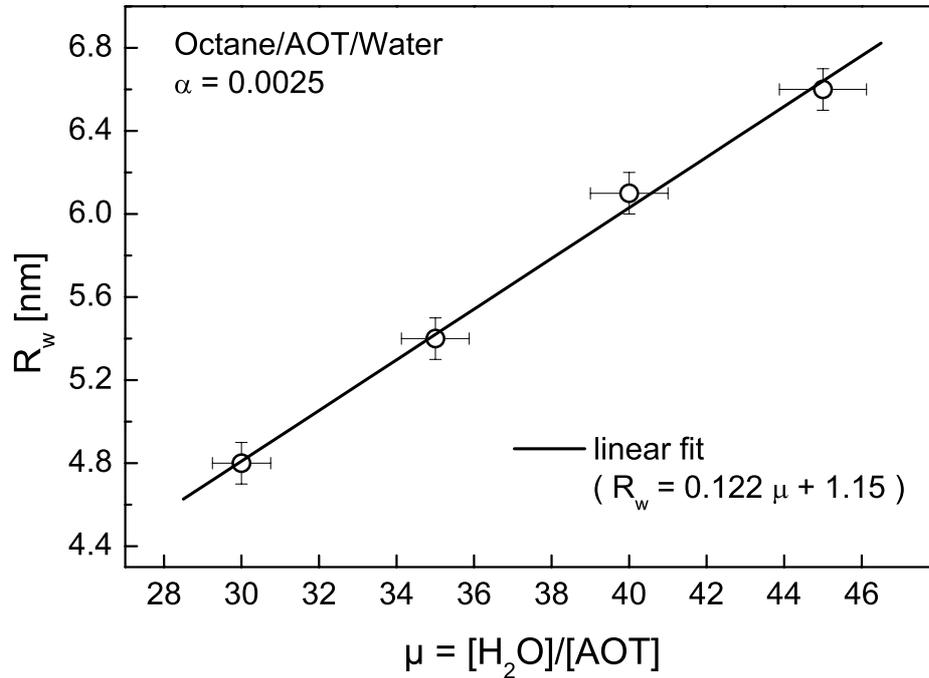


Abbildung 29: Abhängigkeit des Wassertropfenradius von μ . Die durchgezogene Linie entspricht einem linearen Fit von R_w . Die Fehlerbalken markieren die Unsicherheiten bei der Angabe von μ bzw. R_w (siehe Text).

en der Wahl waren Streumethoden, wie Neutronen-Kleinwinkel-Streuung (SANS) (beispielsweise: [91,92]), Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie (NSE) [93], Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS) [55] oder Statische- bzw. Dynamische Lichtstreuung (SLS/DLS) [94]. Aber auch Positronen-Annihilation-Lebensdauer-Spektroskopie [95], akustische Spektroskopie [96] oder die Vermessung thermisch induzierter transienter Gitter [97] fanden Anwendung. Zudem kann man aus einfachen geometrischen Überlegungen einen analytischen Ausdruck für die Beziehung zwischen dem (mittleren) Wassertropfenradius R_w und μ herleiten. Als Basis dafür dient die Modellvorstellung, dass die Wassermoleküle in die gesamte AOT-Kopfgruppe hinein penetrieren können, somit das Volumen des Wasserkerns einer inversen Mizelle dem Volumen des Wassers selbst plus dem Volumen der Kopfgruppen im Tropfen entspricht (schematisch als Kreis in Abb. 14 dargestellt). Dann gilt [33]:

$$R_w = \frac{1}{\alpha(\gamma)} \left(\frac{3v_w}{a_h} \mu + \frac{3v_h}{a_h} \right) \quad . \quad (4.2)$$

$\alpha(\gamma)$ berücksichtigt die Polydispersität. Für eine Schulz-Verteilung der Radien, welche häufig für Systeme inverser Mizellen postuliert wird, gilt: $\alpha(\gamma) = 1 + 2\gamma^2$, mit $\gamma = \sigma/R_w$ als Polydispersitätsindex. v_w bezeichnet das Volumen eines Wassermoleküls, a_h die AOT-Kopfgruppenfläche und v_h das Volumen der Kopfgruppe.

Die beiden letztgenannten Parameter sind keineswegs, etwa über den Kopfgruppenradius, miteinander verknüpft. a_h ist lediglich in der Weise definiert, dass die Summe aller Kopfgruppenflächen pro inverse Mizelle genau der Oberfläche des Wasserkerne entsprechen. Der Zusammenhang zwischen R_w und μ ist, da a_h , v_h sowie γ zumindest im Bereich $20 < \mu < 60$ als konstant angenommen werden können, linearer Art, mit einem Anstieg, bestimmt durch die Kopfgruppenfläche des AOT-Moleküls, und einem Achsenabschnitt, bestimmt durch das Kopfgruppenvolumen. Der Achsenabschnitt entspricht dem Kernradius so genannter *trockener* inverser Mizellen R_{dr} . Diese bilden sich in AOT/Octan-Lösungen bei Abwesenheit von Wasser ($\mu = 0$), sind in ihrer Existenz, allerdings niedrig konzentriert, auch in Mikroemulsionen mit großem μ nicht ausgeschlossen und werden als monodispers angenommen [55].

Für die Evaluierung des hier vorgestellten Verfahrens zur Bestimmung der Kernradien inverser Mizellen über den Vergleich mit Literaturdaten bieten sich die aus den Daten von Abb. 29 ermittelten Regressionsparameter *Anstieg* (bzw. a_h) sowie R_{dr} (bzw. v_h) besser an als individuelle Radienwerte bei einem bestimmten μ . Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen, wobei zum Vergleich neben dem Zusammenhang für ungestörte Systeme (0%) auch die ebenfalls durch lineare Regression ermittelten Daten für die gestörten Systeme aus Abb. 28 dokumentiert sind. Zur Berechnung von a_h bzw. v_h wurde die Polydispersität über den gesamten μ -Bereich als konstant mit $\gamma = 0,1$ angenommen und $v_w = 0,03 \text{ nm}^3$ verwendet.

Tabelle 1: Parameter der linearen Anpassung

rel. Energiedichte [%]	Anstieg [nm]	Achsenabschnitt [nm]	a_h [nm ²]	v_h [nm ³]
0	0,122±0,005	1,15±0,20	0,72±0,03	0,28±0,06
11	0,130±0,005	1,18±0,17	0,68±0,03	0,27±0,05
27	0,133±0,004	1,52±0,25	0,66±0,04	0,34±0,08
40	0,143±0,005	1,42±0,18	0,62±0,02	0,30±0,05
50	0,140±0,000	1,80±0,00	0,63±0,00	0,39±0,00
100	0,157±0,005	1,98±0,20	0,56±0,02	0,38±0,05

Dagegen listet Tabelle 2 repräsentativ einige Literaturwerte auf. Bis auf Ref. [98] (FT-IR-Analyse) waren die Messverfahren SANS bzw. SAXS. Beide Verfahren betrachten genau wie die IR-DRS die Wasser(D₂O)-Öl-Grenze. Die Messergebnisse dieser Arbeit sollten daher eher mit diesen Daten vergleichbar sein als beispielsweise mit Daten aus Lichtstreuexperimenten. In der Klammer hinter dem Zitat ist das verwendete Lösungsmittel angegeben. Der Einfluss des Öls auf die Tropfenradien wird genauer in Abschnitt 4.4.5 diskutiert. Die AOT-Konzentration betrug in allen Arbeiten $\leq 0,1 \text{ M}$, die Messungen wurden i.A. bei Raumtemperatur durchgeführt. Da die Abhängigkeit der Tropfengröße von diesen beiden Parametern in der Literatur nicht eindeutig geklärt ist, werden sie der Vollständigkeit halber mit erwähnt. Der Parameter a_h ist implizit für $\mu = 30$ angegeben. Es ist davon auszugehen,

dass a_h von der Krümmung der Tropfen bzw. von der Packung der AOT-Moleküle bestimmt wird. Ausgehend von $\mu = 0$ steigt a_h asymptotisch an und erreicht ab $\mu \approx 20$ ein nahezu konstantes Niveau [98, 99]. Bei sehr kleinen μ wären damit geringe Abweichungen gemessener Radien von dem mit (4.2) berechneten Verlauf (mit $a_h = \text{const.}$) zu erwarten. Die große Unsicherheit der Bestimmung von a_h bei $\mu = 0$ macht damit auch eine Angabe von v_h schwierig, weshalb die meisten Experimentatoren darauf verzichten. Die in Klammern angegebenen Werte wurden durch lineare Regression tabellierter numerischer Datensätze ermittelt bzw. aus den dokumentierten Anstiegen und Achsenabschnitten gemäß (4.2) berechnet (mit $v_w = 0,03 \text{ nm}^3$ und $\gamma = 0,1$). Für Referenz [100] wurde auf die Berechnung von a_h und v_h verzichtet, da in dieser Publikation Zweifel an deren korrekter Bestimmung durch (4.2) geäußert werden.

Tabelle 2: Literaturdaten zur linearen $R_w(\mu)$ -Beziehung

Referenz	Anstieg [nm]	R_{dr} [nm]	a_h [nm ²]	v_h [nm ³]
[92] (Heptan)	(0,119)	(0,98)	0,74	0,22
[100] (Heptan)	(0,114)	(1,30)	-	-
[89] (Heptan)	0,131	1,61	(0,67)	(0,37)
[89] (Octan)	0,138	1,64	(0,64)	(0,36)
[89] (Isooctan)	0,144	1,64	(0,61)	(0,34)
[99] (Isooctan)	(0,154)	(0,42)	0,50	(0,07)
[99] (Decan)	(0,170)	(0,40)	0,51	(0,07)
[98] (Isooctan)	(0,150)	(0,47)	0,56	(0,09)
[101] (Öl-unabh.)	(0,126)	(0,99)	0,72	(0,23)

Ein Vergleich der Literaturdaten untereinander offenbart beträchtliche Unterschiede. Selbst wenn man eine Abhängigkeit der Tropfenradien vom Lösungsmittel unterstellt, was in den meisten Arbeiten diesbezüglich zumindest für die Alkan-Reihe verneint wird (siehe hierzu [100–102]), sind Abweichungen bis zu 15% für den Anstieg und bis zu 60% für R_{dr} festzustellen. Noch eklatanter werden die Unterschiede z.B. bei Vergleich mit Ergebnissen aus DLS-Messungen [97, 103], in denen der Wassertropfenradius indirekt durch Messung des hydrodynamischen Radius der gesamten inversen Mizelle und anschließender Subtraktion der Länge eines AOT-Moleküls von diesem bestimmt wurde. Diese Unterschiede verdeutlichen allerdings auch die enormen Probleme bei der Ermittlung der Größe nanoskopischer, flüssiger Aggregate. Neben dem hohen technologischen Aufwand, den beispielsweise Neutronen-Streuexperimente erfordern, sind es in jedem Fall vor allem die Schwierigkeiten der richtigen Modellierung, die eine zuverlässige Größenbestimmung behindern. Hinzu kommt, dass bei fast allen etablierten Messmethoden mit relativ hohen Tropfenkonzentrationen gearbeitet werden muss, bei denen die inversen Mizellen untereinander aggregieren, d.h. Cluster ausbilden [56, 104, 105]. Eine solche Clusterung kann leicht zu Fehlinterpretationen experimenteller Messkurven hinsichtlich der Radien und der Polydispersitäten führen. Das hier angewandte Verfahren, die IR-DRS, gestattet die Untersuchung äußerst niedrig konzentrierter Systeme. In diesen können

Wechselwirkungen zwischen den inversen Mizellen vernachlässigt werden [106,107]. Für die Größenbestimmung der Wassertropfen verringert sich dadurch die Anzahl notwendiger Modellannahmen deutlich, was die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Bestimmung gegenüber anderen Verfahren erhöht.

In diesem Zusammenhang soll etwas genauer auf die Unsicherheiten der Radienbestimmung mit der IR-DRS, bezogen auf die Messungen in dieser Arbeit, eingegangen werden. Diese sind in Abb. 29 als Fehlerbalken angedeutet. So wurde für die Angabe von μ über den gesamten Bereich eine Unsicherheit von 2,5% angenommen. Für $\mu = 40$ entspricht dies ± 1 . Dieser Schätzwert resultiert in erster Linie aus der Beobachtung, dass sich beim Umgang mit den Mikroemulsionen (Präparation, Verdünnung, Füllen der Küvette, ...) mitunter ein Teil des eingewogenen AOTs an den verschiedenen Oberflächen, insbesondere den Probengefäßveschlüssen und den Küvettenfenstern anlagerte und somit der Gesamtkomposition nicht zur Verfügung stand. Obwohl in seiner Quantität nicht genau bestimmbar, sollte ein solcher Verlust tendenziell zu größeren μ führen. Da die eingewogene AOT-Masse invers proportional zu μ war, sollte der Effekt mit μ steigen. Hinzu kamen die ohnehin sehr niedrigen Konzentrationen von Wasser ($\approx 0,2$ M) und AOT ($\approx 0,01$ M) in den Lösungen, sowie die Restunsicherheit des Wasseranteils von reinem AOT. Die Unsicherheit der bestimmten Radien R_{td} wurde konstant mit 0,1 nm angenommen. Sie war gegeben durch die programmierbedingt begrenzte Variabilität des Anpassparameters und durch die Messgenauigkeit des Experimentes, welche hier im Durchschnitt etwa 0,3 % der maximalen Signalamplitude betrug.

4.4.4 Einfluss der Polydispersität

Die bestimmten Radien stellen mittlere Werte dar. Es ist davon auszugehen, dass die untersuchten Mikroemulsionen polydisperse Systeme sind, d.h. die inversen Mizellen besitzen eine Größenverteilung. Die Verteilungsfunktion sollte einer Schulz-Verteilung entsprechen [33]. In Abschnitt 2.2.1 wurde anhand der analytischen Lösung für homogene Systeme gezeigt, dass sich der Temperaturverlauf in einem polydispersen System charakteristisch von dem eines monodispersen Systems unterscheidet. Diese Ergebnisse wurden mit dem numerischen Verfahren, übertragen auf ein Octan/Wasser-System, verifiziert. Auch hier war das Ergebnis, dass unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit des IR-DRS-Experiments erst Polydispersitäten $> 15\%$ detektierbar sein sollten. Die größten Abweichungen von einem monodispersen Referenzverlauf wären dann im Bereich um 100 ps zu erwarten.

Abb. 30 zeigt einen gemessenen Signalverlauf im Zeitbereich bis 200 ps (offene Kreise). Das hier betrachtete System war Octan/AOT/Wasser mit $\mu = 40$ und $\alpha = 0,0025$. Die Anregungsenergie dichte betrug in dieser Messung 40% des Maximalwertes, was $E_{Pu} = 0,036$ J/cm² entsprach. Die Anpassung ergab für den thermodynamischen Radius: $R_{td} = 7,0$ nm und ist als durchgezogene Linie dargestellt. Im Inset wird die Differenz von gerechnetem und gemessenem Verlauf

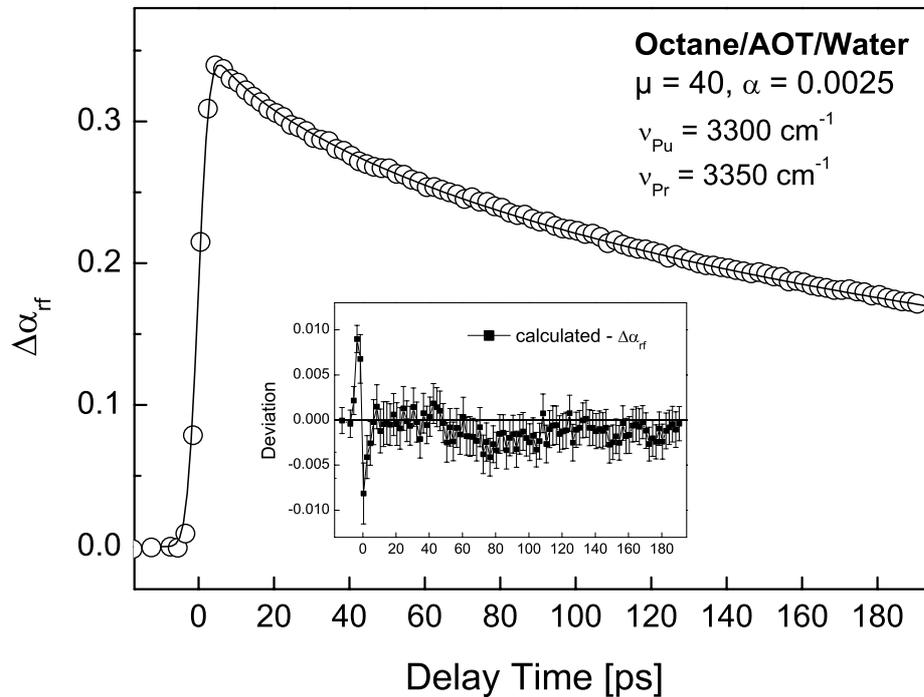


Abbildung 30: Gemessener Signalverlauf innerhalb der ersten 200 ps (offene Kreise). Die gerechnete Anpassung (durchgezogene Linie) ergab einen thermodynamischen Radius von 7,0 nm. Im Inset ist die Abweichung des gemessenen Verlaufs von dem berechneten dargestellt. Die Abweichungen im Bereich um 90 ps können als Hinweis auf eine Polydispersität gewertet werden.

gezeigt. Die etwas stärkeren Abweichungen im Bereich des Signalanstieges um 0 ps können auf die in Abschnitt 4.4.1 beschriebene, nur näherungsweise mögliche Simulation des Heizprozesses über eine Gauß-Funktion zurückgeführt werden. Ansonsten sind die Abweichungen eher statistisch. Lediglich im Bereich um 90 ps lässt sich ein systematischer Trend vermuten, was als Hinweis auf eine Polydispersität in der Größenordnung von 10% gewertet werden könnte. Eine Analyse, wie die hier beschriebene, wurde an weiteren, in dieser Arbeit experimentell ermittelten Signalverläufen durchgeführt. In keinem Fall konnten Hinweise auf eine deutliche Polydispersität, d.h. $> 20\%$, gefunden werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus Lichtstreu-Experimenten unserer eigenen Arbeitsgruppe. Diese ergaben leicht mit μ variierende Polydispersitäten von maximal 17% [103].

4.4.5 Lösungsmittelabhängigkeit der Tropfengröße

Eine weitere interessante Frage war die, welchen Einfluss das Lösungsmittel auf die Größe der Wassertropfen hat, wobei sich auf die Alkan-Reihe beschränkt wurde.

Bekannt ist, dass Alkanöle die AOT-Schwänze umso leichter penetrieren können, je kürzer sie sind. Inwieweit das Einfluss auf die Tropfenradien hat, ist jedoch umstritten. Für die Diskussion der Lösungsmittelabhängigkeit wurde eine Reihe von Mikroemulsionen mit identischen Kompositionsparametern μ und α hergestellt, und nur das Lösungsmittel, das Alkanöl, wurde unterschiedlich gewählt. Dies waren: Heptan, Octan, Nonan, Decan und Undecan. Bei Verwendung kürzerkettiger (z.B. Hexan) bzw. längerkettiger Öle (Dodecan) konnten bei Raumtemperatur keine einphasigen Systeme inverser Mizellen präpariert werden (vergleiche auch [54]). μ betrug stets 30, α stets 0,0025. Die Anregung der Wassermoleküle erfolgte bei 3300 cm^{-1} , die Abfrage bei 3350 cm^{-1} . Um die Wassertropfenradien zu ermitteln, wurde so vorgegangen, wie in Abschnitt 4.4.2 erläutert. Die Abkühlungsverläufe wurden bei unterschiedlichen Anregungsenergie-dichten gemessen, und für jeden Verlauf der thermodynamische Radius bestimmt. Als thermische Parameter wurden Literaturwerte für die jeweiligen Öle verwendet, als Anpassmodell das Gleichgewichtsmodell (Zwei-Komponenten-Modell). Die Extrapolation der R_{td} - E -Abhängigkeit nach $E = 0$ lieferte die gesuchten Wassertropfenradien.

Das Ergebnis ist in Abb. 31 dargestellt. Die Abzisse zeigt die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Alkanmolekül, 7 entspricht Heptan, 8 Octan, usw. Die eingezeichneten

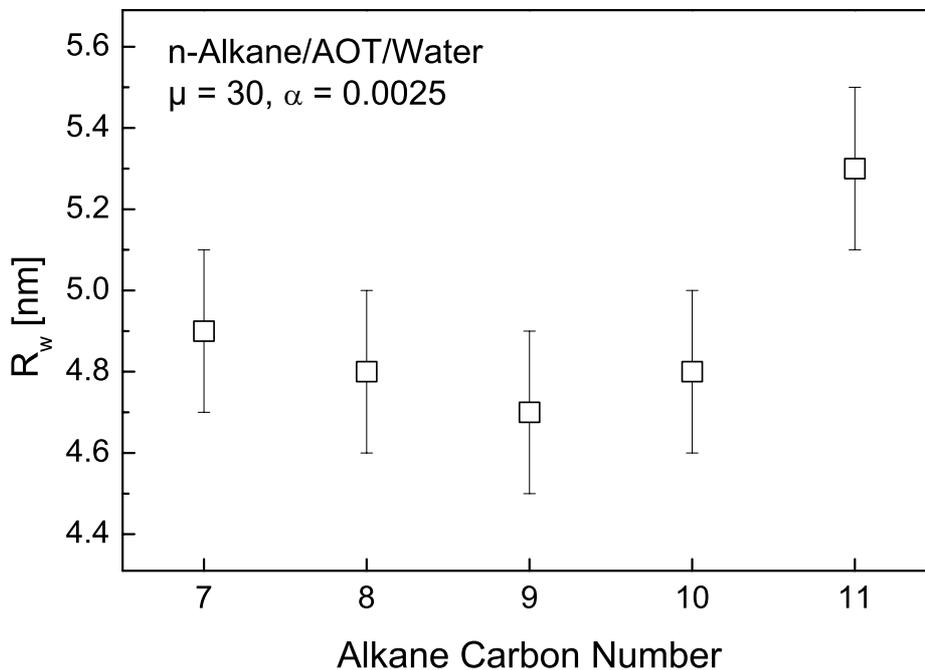


Abbildung 31: Wassertropfenradien R_w als Funktion des verwendeten Alkanöls (Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan). Die Kompositionsparameter μ und α , sowie die Untersuchungsbedingungen (Anregungs- und Abfragefrequenz, Anregungsenergie-dichte, ...) waren für alle Systeme identisch.

neten Fehlerbalken resultieren teilweise aus der Präparationsunsicherheit. Diese wurde, wie bereits diskutiert, mit $\mu = 30 \pm 0,75$ abgeschätzt, was bei der Annahme $\Delta R_w/\Delta\mu = 0,122$ eine Unsicherheit von $\pm 0,1$ nm ergab. Zusammen mit der Toleranz der Radienbestimmung ergab sich eine Gesamtunsicherheit von $\pm 0,2$ nm. Wie zu erkennen, bleibt bei Variation des Alkans von Heptan nach Decan der Wassertropfenradius nahezu unverändert. Der Mittelwert beträgt 4,8 nm. Lediglich das Undecan/AOT/Wasser-System lässt die Existenz von größeren Aggregaten vermuten.

Auch hier ist ein Vergleich mit Daten aus der Literatur sinnvoll. Während in [100], [101] sowie in [102] kein merklicher Einfluss des Öles festgestellt werden konnte, wurde ein solcher in [89] dokumentiert. Die Radien vergrößerten sich stetig mit zunehmender Kettenlänge. Der ermittelte Unterschied zwischen dem $\mu 30$ -Radius von Wassertropfen in Heptan und Octan betrug circa 4% (vergleiche Tabelle 2). Der Effekt wurde mit der Penetration des Alkanöls in die unpolaren Schwanzketten des AOTs erklärt, wobei kürzere Öle leichter penetrieren können als längere. Die Penetration führt zu einer Vergrößerung des Volumens des unpolaren AOT-Schwanzes, was eine Zunahme der Krümmung der AOT-Schicht und damit eine Radienabnahme bewirkt. In [113] wurde ein thermodynamisches Modell zur Beschreibung des Phasenverhaltens von w/o-Mikroemulsionen entwickelt. Die Simulationen dort ergaben, dass die unterschiedlich starke Lösungsmittelpenetration nur dann zu einer Veränderung der Radien führt, wenn sich die Mikroemulsion im Gleichgewicht mit einer überschüssigen Wasserphase befindet. Dann bewirkt eine Variation des Alkanöls eine Veränderung von μ und damit eine Veränderung der Radien. Beispielsweise waren die errechneten Radien bei Verwendung von Decan um etwa 30% größer als die bei Verwendung von Octan. Der Unterschied zwischen Octan und Heptan betrug etwa 6%. Für einphasige Mikroemulsionen, wie in dieser Arbeit untersucht, sollte der Penetrationseffekt keinen Einfluss auf die Radien haben. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten können die in Abb. 31 dokumentierten Ergebnisse als Bestätigung dafür gewertet werden.

4.5 Diskussion - Modellerweiterungen

Die Simulation der an inversen Mizellen gemessenen Abkühlungsverläufe basierte bisher auf einem sehr einfachen Modell. Betrachtet wurden zwei Komponenten, Wasser und Octan, mit idealem Wärmekontakt. Die Wärmeleitung wurde über konstante Gleichgewichtsparameter bei Raumtemperatur beschrieben. Die Absolutwerte der Temperaturverteilung im System besaßen keinerlei Bedeutung. Somit war der einzige freie Parameter, der das Abkühlungsverhalten bestimmte, der Radius der (theoretisch) betrachteten Wasserkugel. Obwohl ein solches Modell die Struktur und die thermodynamischen Eigenschaften von w/o-Mikroemulsionen nur ansatzweise widerspielt, konnten mit dessen Hilfe wichtige strukturelle Informationen gewonnen werden. So konnten die Wassertropfenradien ungestörter Systeme

bestimmt werden. Für die Polydispersität konnte eine Obergrenze abgeschätzt und der Lösungsmiteleinfluss diskutiert werden. Allerdings ist die z.B. in Abb. 26 dargestellte Abhängigkeit der Geschwindigkeit des beobachteten Thermalisierungsprozesses von der Anregungsenergiedichte ein Beleg dafür, dass die Beschreibung unvollständig ist. Anhand von Modellerweiterungen soll im Weiteren untersucht werden, inwieweit die Beschreibung der Wärmeleitung in Mikroemulsionen mit einem Zwei-Komponenten-Modell zulässig ist. Dabei richtet sich das Hauptaugenmerk auf die Frage, welche Prozesse für die Verlangsamung der Abkühlung mit steigender Anfangstemperatur verantwortlich sein könnten. So sind neben einer tatsächlichen Vergrößerung der Tropfenradien weitere Mechanismen denkbar. Dies betrifft vor allem die Zustandsgrößenabhängigkeit der thermischen Parameter sowie die Funktion der AOT-Schicht.

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss die zweifellos vorhandene Temperaturabhängigkeit der thermischen Parameter von Wasser und Octan auf die Geschwindigkeit der Thermalisierung hat. Eine höhere Energiedichte kann mit einer stärkeren, zunächst auf die Wassertropfen lokalisierten Temperaturerhöhung gleichgesetzt werden. Die Zusammenhänge $\lambda(T)$, $c(T)$ und $\rho(T)$ konnten der Literatur entnommen werden, weshalb es relativ einfach möglich war, die Temperaturabhängigkeiten in der numerischen Berechnung der Wärmeleitung zu berücksichtigen. Allerdings musste dazu die Absoluttemperatur zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort des Systems bekannt sein. Genau genommen, beschränkte sich dies auf die Angabe der Temperatur der Wassertropfen nach Absorption des Anregungsimpulses. In guter Näherung entsprach sie der Maximaltemperatur innerhalb der Tropfen. Das Temperaturprofil im System zu späteren Zeiten ergab sich dann durch die Gesetze der Wärmeleitung.

Da sich die Messungen auf den Bereich innerhalb der $\nu(\text{OH})$ -Bande beschränkten, in welchem von einem linearen Zusammenhang zwischen gemessener Transmissionsänderung und Temperaturänderung im Wassertropfen ausgegangen werden kann, konnte die Maximaltemperatur, besser: die Maximaltemperaturerhöhung, der Tropfen direkt aus der Maximalamplitude des gemessenen Signalverlaufs abgeleitet werden. Diese ist als Funktion der Anregungsenergiedichte in Abb. 32 dargestellt. Die Angaben beziehen sich auf die in Abschnitt 4.4.2 betrachtete Messreihe für die Signalverläufe als Funktion von E_{Pu} und μ . Zusätzlich ist hier die Maximalamplitude bei Messung mit einem auf 4% seiner Maximalenergie abgeschwächten Anregungsimpuls eingezeichnet. Aufgrund eines ungenügenden Signal-Rausch-Verhältnisses wurden diese Kurven bei den Betrachtungen weiter oben nicht berücksichtigt. Der Verlauf ist deutlich nichtlinear und flacht mit steigender Energiedichte ab. Da die aufgetragene Maximalamplitude durch die im Untersuchungsvolumen absorbierte Energie des Anregungsimpulses bestimmt wird, bedeutet dies eine abnehmende Absorptionstärke mit zunehmender Anregungsenergiedichte. Dieses Verhalten wird Sättigung oder Ausbleichen genannt und lässt sich mit der transienten Veränderung der Besetzungsdifferenz der beiden bei der Absorption beteiligten Energieniveaus erklären [108]. Mit zunehmender Intensität verkleinert sich die Be-

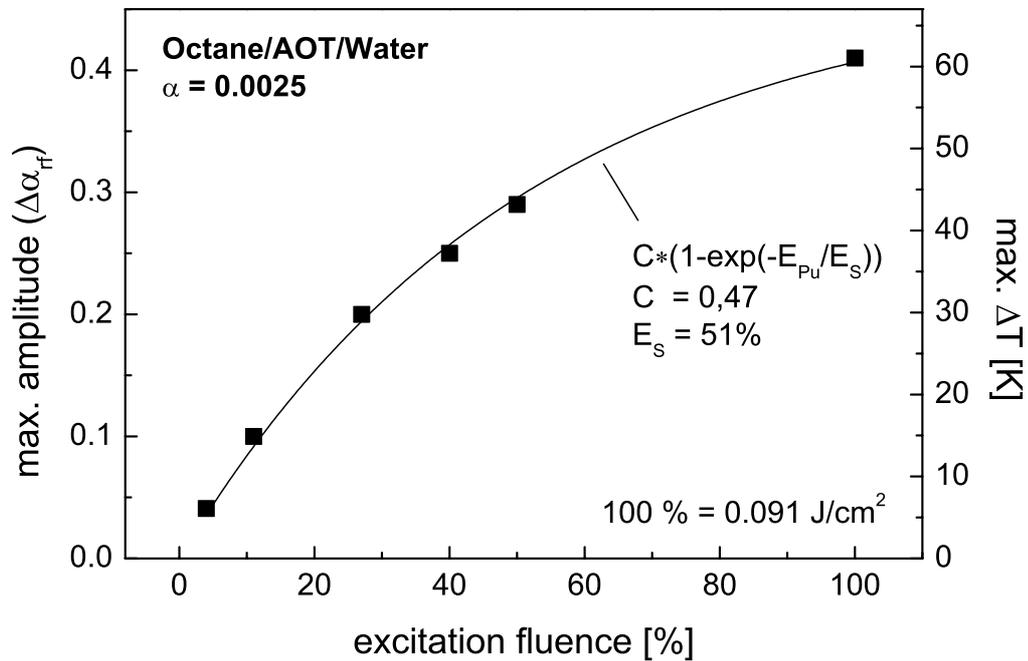


Abbildung 32: Die maximale Signalamplitude (linke Achse) als Funktion der Anregungsenergie-dichte. 100% entspricht $E_{Pu} = 0,091 \text{ J/cm}^2$. Die Anregung erfolgte bei 3300 cm^{-1} , die Abfrage bei 3350 cm^{-1} . Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung mit Gleichung (4.3). Aus der Signalamplitude lässt sich, wie im Text erläutert, die maximale Temperaturerhöhung in den Wassertropfen ermitteln (rechte Achse).

setzungsdifferenz immer mehr. Damit sinkt die Absorptionsstärke. Übertragen auf die $\nu(\text{OH})$ -Bande von reinem Wasser kommt neben der Besetzungssättigung ein weiterer Effekt hinzu. So wurde in [85] gezeigt, dass aufgrund der sehr schnellen Schwingungsrelaxation für Impulsdauern $\lesssim 1 \text{ ps}$ das Ausbleichen hauptsächlich auf die thermisch induzierte Bandenverschiebung zurückzuführen ist. In diesem Fall ist nicht die Intensität die bestimmende Größe, sondern allein die Anregungsenergie-dichte.

Wird rein thermisches Ausbleichen betrachtet, dann lässt sich aus den Ratengleichungen (2.9) und (2.10) sowie der Propagationsgleichung (2.8) der Zusammenhang zwischen maximaler Signalamplitude A_{max} als Funktion der Anregungsenergie-dichte E_{Pu} herleiten. Dazu wird ein Zwei-Niveau-System betrachtet. Zustand $|0\rangle$ entspricht dem Grundzustand des Systems bei Raumtemperatur und Zustand $|1\rangle$ dem strukturell veränderten Grundzustand bei erhöhter Temperatur (geschwächte Wasserstoffbrücken - blauverschobene $\nu(\text{OH})$ -Bande). Die Schwächung der Wasserstoffbrücken kann als „Besetzung“ von Zustand $|1\rangle$ aufgefasst werden. Die Beset-

zung erfolgt indirekt durch Absorption des Anregungsimpulses und anschließender Schwingungsrelaxation. Da aber die Schwingungsrelaxation quasi-instantan erfolgt, ist die Annahme einer direkten Besetzung zulässig. Von $|1\rangle$ relaxiert die Energie mit der in Abschnitt 2.2.1 eingeführte thermische Relaxationszeit τ zurück in Zustand $|0\rangle$; das Wasser kühlt ab. In der Näherung $t_p \ll \tau$ (t_p : Impulsdauer) erhält man [90]:

$$A_{max}(E_{Pu}) = C \left[1 - \exp\left(-\frac{E_{Pu}}{E_S}\right) \right] \quad (4.3)$$

E_S ist die Sättigungsenergiedichte, definiert als: $E_S = \hbar\omega/2\sigma_{01}$. σ_{01} kann als thermischer Wirkungsquerschnitt aufgefasst werden und beschreibt die thermische Reaktion der $\nu(\text{OH})$ -Bande an der Abfragefrequenz auf die Absorption eines Anregungsphotons $\hbar\omega$. Die Konstante C entspricht der maximal erreichbaren Ausbleichamplitude und ist von E_S unabhängig. Die Anpassung des Kurvenverlaufs in Abb. 32 mit Ausdruck (4.3) (dargestellt als durchgezogene Linie) liefert: $E_S = 0,046 \text{ J/cm}^2$ und $C = 0,47$. Eine genaue Diskussion dieser Größen würde hier zu weit führen, zumal Besetzungssättigung und thermisches Ausbleichen nicht vollständig getrennt werden können. Unabhängig davon, welcher Effekt für die Sättigung hauptverantwortlich ist, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei kleinen Anregungsenergiedichten die Absorption der Probe näherungsweise der Kleinsignal-Absorption entspricht, die Transmission somit der Kleinsignal-Transmission. Diese lässt sich mit konventioneller Spektroskopie ermitteln und kann herangezogen werden, um die Maximaltemperaturerhöhung für die niedrigste verwendete Anregungsenergie (4%) verlässlich abzuschätzen. Aus der gemessenen A_{max} - E_{Pu} -Abhängigkeit können damit dann alle weiteren Maximaltemperaturen bestimmt werden.

Für die betrachteten Systeme mit $\alpha = 0,0025$ ließ sich bei der Anregungsfrequenz 3300 cm^{-1} eine Kleinsignal-Transmission von 38% ermitteln. Der auf 4% seiner Maximalenergie abgeschwächte Anregungsimpuls besaß eine Energie von $0,8 \text{ }\mu\text{J}$. Somit betrug die im Untersuchungsvolumen absorbierte Energie $E_{exc}^* = 0,496 \text{ }\mu\text{J}$. Die Größe des Untersuchungsvolumen ergab sich aus der effektiven Fokalfläche $B_{eff} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ und der Probendicke $d = 500 \text{ }\mu\text{m}$ zu: $V_{obs} = B_{eff} \cdot d = 11 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$. Mit dem Volumenanteil des Wassers von $\phi_w = 1,75 \cdot 10^{-3}$ konnte die Energieänderung in eine Temperaturerhöhung umgerechnet werden, gemäß:

$$\Delta T_{max} = \frac{E_{exc}^*}{V_{obs}\phi_w c_p \rho} \quad , \quad (4.4)$$

was $\Delta T_{max} = 6 \text{ K}$ ergab. Hier wurde eine gleichmäßige Erwärmung der Wassertropfen über die gesamte Probenlänge angenommen. In Wahrheit nimmt aber die Anregungsenergie mit zunehmender Eindringtiefe ab. Die Tropfen im vorderen Bereich der Küvette werden stärker erhitzt als die im hinteren. Somit kann es sich bei der abgeschätzten Maximaltemperatur nur um einen mittleren Wert handeln. 6 K Temperaturerhöhung entsprach einer Maximalamplitude von $0,041$. Die rechte Achse in Abb. 32 wurde damit skaliert. Bei maximaler Anregungsenergie von 20

μJ (100%) betrug die maximale mittlere Temperatur in den Wassertropfen somit $\approx 85^\circ\text{C}$. Das ist schon deshalb bemerkenswert, da die Aggregate ihre grundsätzliche Tropfenstruktur transient beibehalten, wohingegen das Gesamtsystem im Gleichgewicht bei dieser Erwärmung bereits seine thermodynamische Stabilität hinsichtlich eines einphasigen Systems, bestehend aus inversen Mizellen, verloren hätte. Offensichtlich erfolgt die Abkühlung der Tropfen zu schnell, als dass makroskopische strukturelle Veränderungen stattfinden könnten.

Die ermittelten Absoluttemperaturen wurden nun bei der Anpassung der mit verschiedenen Anregungsenergien gemessenen Signalverläufe berücksichtigt. Dazu wurde der entsprechende Temperaturwert als Integral über die in Abschnitt 4.4.1 abgeleitete, zeitlich gaußförmige Wärmequelle festgelegt. Dies entspricht der Annahme, dass sich ohne Berücksichtigung der Wärmeleitung die Temperatur des Wassertropfens nach Durchgang des Anregungsimpulses um den Wert ΔT_{max} erhöht hat. Zur Einbeziehung der Temperaturabhängigkeiten der thermischen Parameter von Wasser und Octan wurden zwei Grenzfälle betrachtet. Im ersten Fall wurde angenommen, dass Volumenveränderungen beliebig schnell erfolgen können. Damit konnte im gesamten Zeitbereich der Druck als konstant angenommen werden ($p = const.$, Umgebungsdruck), und es musste die Temperaturabhängigkeit sowohl der Wärmeleitfähigkeiten als auch der Wärmekapazitäten (in diesem Fall c_p) und der Dichten berücksichtigt werden. Hierbei wurde beachtet, dass eine Dichtenveränderung des Wassers eine Veränderung der Tropfenradien bewirkt. Über den Volumenausdehnungskoeffizienten $\gamma_w = 20,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ließ sich diese bei $\Delta T = 75 \text{ K}$ (100°C) mit $R_{100} \approx 1,005 \cdot R_{rt}$ errechnen (R_{rt} : Radius bei Raumtemperatur); sie konnte somit vernachlässigt werden. Alle weiteren Abhängigkeiten wurden der Literatur entnommen [34], außer $c_p(T)$ für Wasser aus Ref. [109] und $c_p(T)$ für Octan aus Ref. [110]. Im zweiten Fall wurde davon ausgegangen, dass Volumenexpansion auf einer deutlich langsameren Zeitskala als der betrachteten stattfindet ($V = const.$), somit speziell die Wassertropfen unter erhöhtem Druck stehen. Aus $\Delta p = \gamma_w \Delta T / \kappa_w$ ließ sich für $\Delta T_{max} = 60 \text{ K}$ eine maximale transiente Druckerhöhung von $\approx 27 \text{ MPa}$ oder $0,27 \text{ kbar}$ abschätzen ($\kappa_w = 45,9 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$, Kompressibilität für Wasser bei 20°C). Dichteänderungen waren in diesem Fall ausgeschlossen. $c_V(T)$ für Wasser wurde Ref. [111] und $c_V(T)$ für Octan Ref. [110] entnommen. Für die Wärmeleitfähigkeiten als Funktion der Temperatur bei konstantem Volumen konnte kein Zusammenhang gefunden werden, weshalb dieselben Beziehungen wie im Fall $p = const.$ verwendet wurden.

Insgesamt lieferte die Anpassung bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten kleinere Radien R_{td}^T im Vergleich zu der Anpassung mit konstanten Parametern bei Raumtemperatur (wie in Abb. 28 gezeigt). Allerdings betrug die Abweichungen im Fall $p = const.$ maximal 5% bei der höchsten verwendeten Anregungsenergie. Im Fall $V = const.$ waren sie noch kleiner. Die temperaturkorrigierten, thermodynamischen Radien, hier in Abhängigkeit von ΔT_{max} , sind in Abb. 33 dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen wieder polynomiellen Anpassungen. Die Extrapolation nach $\Delta T_{max} = 0$ ergab innerhalb der Unsicherheiten die gleichen

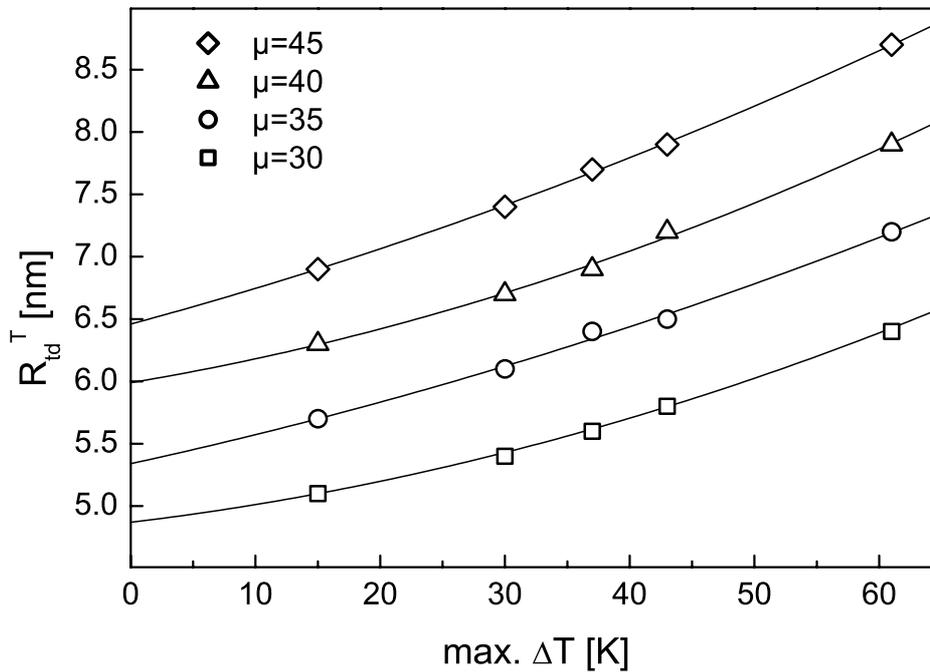


Abbildung 33: Angepasste thermodynamische Radien R_{td}^T als Funktion der maximalen Temperaturerhöhung unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Parameter von Wasser und Octan und bei Annahme $p = const.$ (Symbole). Die durchgezogenen Linien entsprechen polynomiellen Anpassungen 2. Ordnung.

Wassertropfenradien R_w wie in Abb. 29 dargestellt. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass das Anpassmodell auch bei Einbeziehung der Zustandsgrößenabhängigkeit der thermischen Parameter keinen konstanten, somit temperaturunabhängigen Radius lieferte. Stattdessen waren die thermodynamischen Radien bei maximaler Anregungsenergie, d.h. maximaler Temperaturerhöhung, immernoch etwa um ein Drittel größer als die Wassertropfenradien im Gleichgewicht bei Raumtemperatur. Es wäre allerdings denkbar, dass sich zumindest die thermischen Parameter des Wassers Temperatur- und Druckänderungen gegenüber deutlich anders verhalten, wenn Wasser im Innern inverser Mizellen, in eingeschränkter Geometrie, betrachtet wird. Dann sollten sich diese Parameter aber auch im Gleichgewicht bei Raumtemperatur von denen von reinem Wasser unterscheiden. Darauf gibt es in der Literatur keine Hinweise. Hingegen wurde dokumentiert, dass sich speziell die Wärmekapazität von Wasser in w/o-Mikroemulsionen wie die von reinem Wasser verhält [112]. Auch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen dies. Die bei kleinen Anregungsenergien ermittelten Radien stimmen sehr gut mit den dokumentierten Wassertropfenradien überein. Und um sie zu bestimmen, wurde ein Gleichgewichtsmodell unter Verwendung der Parameter der *bulk*-Komponenten verwendet. Diese

können sich also nicht wesentlich von denen in Mikroemulsionen unterscheiden.

Eine weitere bedeutende Frage stellt sich hinsichtlich der Funktion der AOT-Schicht für die Wärmeleitung aus den Wasserkernen in die Octanumgebung. Bisher wurde die AOT-Hülle vollständig vernachlässigt. Dies war nicht unvernünftig, wenn man die Struktur der inversen Mizellen berücksichtigt. Das Wasser kann die Kopfgruppen der AOT-Moleküle leicht penetrieren, die Kopfgruppen sind zudem keineswegs dicht gepackt. Somit besteht ein unmittelbarer Kontakt zwischen den Wassermolekülen und den AOT-Schwänzen, welche als alkan-artig angesehen werden können und zusätzlich von den Octanmolekülen penetriert werden. Es konnte somit davon ausgegangen werden, dass der Wärmeübertrag direkt von den Wassermolekülen auf die Octanmoleküle erfolgt bzw. dass die AOT-Schicht als octan-artig angesehen werden kann. Für eine erweiterte Diskussion der Wärmeleitung durch die AOT-Schicht wurde das Simulationsprogramm um eine zusätzliche Komponente erweitert. Betrachtet wurde ein Drei-Komponenten-System, bestehend aus einer Wasserkugel mit *bulk*-Eigenschaften, umgeben von einer Schicht mit unbekanntem thermischen Parametern und dem Lösungsmittel Octan. Die Dicke der Schicht wurde mit 1,0 nm festgelegt, was etwa der Länge eines AOT-Moleküls entspricht. Den unbekanntem thermischen Parametern der Schicht wurde Rechnung getragen, indem deren Temperaturleitwert χ_S variabel gelassen wurde.

Für verschiedene χ_S wurden die gemessenen Kurvenverläufe angepasst und der Anpassparameter R_{td} ermittelt. Wie zu erwarten, ergaben sich bei Verwendung von $\chi_S = 0,082 \text{ nm}^2/\text{ps}$, dem Temperaturleitwert von Octan, keinerlei Veränderungen im Vergleich zu den mit einem Zwei-Komponenten-Modell bestimmten Radien. Wurde χ_S ausgehend von diesem Wert vergrößert, lieferte die Anpassung tendenziell etwas größere Radien. Bei Verkleinerung von χ_S verkleinerten sich auch die Anpassradien. In beiden Fällen verschlechterte sich jedoch die Qualität der Anpassung, entsprechend einem größeren Fehlerquadrat. Exemplarisch wird dies in Abb. 34 verdeutlicht. Hier zu sehen ist das Ergebnis der Anpassung an den Signalverlauf einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion mit $\mu = 40$ und $\alpha = 0,0025$ bei einer Anregungsenergiedichte von $E_{Pu} = 0,036 \text{ J/cm}^2$. Die Kurven sind normiert, die Darstellung im Hauptbild ist halblogarithmisch gewählt. Auf die Wiedergabe der Messpunkte wurde verzichtet, um die kleinen, aber signifikanten Unterschiede der verschiedenen Anpasskurven besser erkennbar zu machen. Stattdessen werden im Inset die Abweichungen der mit variablen χ_S angepassten Verläufe, bezeichnet mit (1), (2) und (3), von einer Referenzkurve *ref.* gezeigt. Bei der Referenz handelt es sich um den bereits in Abb. 30 dargestellten und dort analysierten Verlauf. Dieser wurde mit dem Zwei-Komponenten-Modell gerechnet, und er reproduzierte den experimentellen Verlauf in nahezu vollständiger Übereinstimmung. Abweichungen von diesem gerechneten Verlauf sind somit Abweichungen von der Messkurve, entsprechend wird der Messsignalverlauf durch die durchgezogene Linie im Hauptbild von Abb. 34 wiedergegeben.

Man kann feststellen, dass ein merklich von dem von Octan abweichender Tempe-

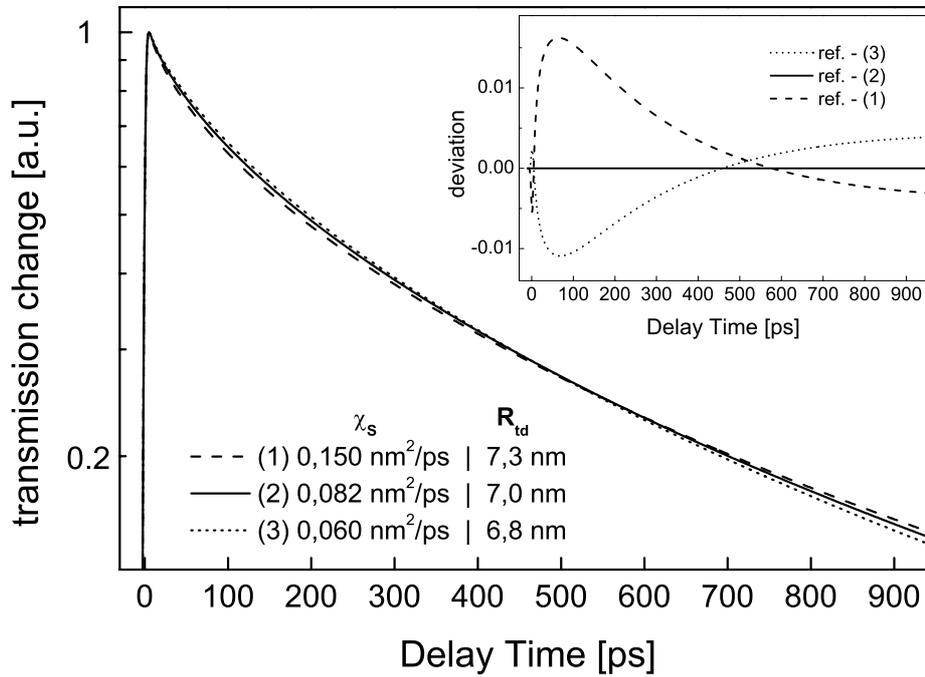


Abbildung 34: Mit einem Drei-Komponenten-Modell (Wasserkugel/AOT-Schicht/Octan) gerechnete Anpassungen an den Messsignalverlauf einer Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsion mit $\mu = 40$ und $\alpha = 0,0025$. In der Legende sind die resultierenden Anpassradien R_{td} bei Variation des Temperaturleitwertes der Schicht χ_s angegeben. Der Inset zeigt die Abweichungen der Anpasskurven von einem mit einem Zwei-Komponenten-Modell (Wasserkugel/Octan) berechneten Referenzverlauf ($R_{td} = 7,0$ nm). Der Referenzverlauf reproduziert die Messkurve nahezu vollständig, wie aus der Analyse in Abb. 30 ersichtlich.

temperaturleitwert der AOT-Schicht $\chi_s \leq 0,082$ nm²/ps sich dadurch bemerkbar macht, dass die Anpasskurven signifikant von dem gemessenen Verlauf abweichen. Eine sich daraus ergebende Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Abkühlung kann nicht einfach durch die Verwendung eines größeren bzw. kleineren Anpassradius kompensiert werden, ohne dass sich gleichzeitig die Qualität der Anpassung verschlechtert. Trotzdem sind die gezeigten Abweichungen sehr klein, weshalb eine enge Eingrenzung des Temperaturleitwertes der AOT-Hülle ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis und eine hohe Messpunktdichte voraussetzt. Im betrachteten Fall lässt sich $0,07 < \chi_s < 0,12$ nm²/ps angeben, was in einer zusätzlichen Radienunsicherheit von $\pm 0,1$ nm resultiert. Eine stärkere Eingrenzung war auch nach Analyse weiterer Messkurven bei höheren Anregungsenergien und somit etwas besserem Signal-Rausch-Verhältnis nicht möglich bzw. aufgrund der bereits diskutierten, ohnehin vorhandenen Unsicherheit der Radienbestimmung wenig sinnvoll. Es blieb allerdings festzustellen, dass die grundsätzlichen, hier getroffenen Aussagen bezüglich

des Einflusses der AOT-Hülle auf die Wärmeleitung für alle analysierten Verläufe bei unterschiedlichen μ und E_{P_u} ihre Gültigkeit behielten. Entsprechend konnte durch die Berücksichtigung der AOT-Schicht in der Simulation der Signalverläufe keine Verbesserung der Qualität der Anpassungen erzielt werden.

So lässt sich schlussfolgern, dass der AOT-Schicht Wärmeleiteigenschaften ähnlich denen von Octan zugeordnet werden können bzw. dass ein unmittelbarer Wärmekontakt zwischen den Wassermolekülen und den Octanmolekülen besteht, die AOT-Schicht somit für die Beschreibung der Wärmeleitung aus den Wassertropfen in die Octanumgebung als quasi nicht vorhanden aufgefasst werden kann. Die Simulation der Wärmeleitung in Octan/AOT/Wasser-Mikroemulsionen kann dementsprechend mit einem einfachen Zwei-Komponenten-Modell erfolgen. Zusätzlich unterlegt wird dies durch die Übereinstimmung hier bestimmter Wassertropfenradien mit den Werten aus Neutronen- und Röntgen-Streuexperimenten. Diese Verfahren betrachten in guter Näherung genau die Grenze zwischen dem Wasserkern und den AOT-Schwänzen (vergleiche Zitate in Tab. 2). Die IR-DRS misst thermisch induzierte Transmissionsänderungen des gesamten Wasserkerns von inversen Mizellen.

Abschließend soll hier eine genauere Diskussion struktureller Veränderungen von inversen Mizellen als Folge einer Temperatur- bzw. Druckerhöhung erfolgen. So bietet sich als Mechanismus für die gemessene Verlangsamung der Thermalisierung mit zunehmender Anregungsenergie eine tatsächliche Größenveränderung der Tropfen an, nachdem beispielsweise die Temperaturabhängigkeit der thermischen Parameter als Ursache ausgeschlossen werden konnte. Aber auch die Existenz latenter, also verborgener Wärmemengen im System als Folge einer Deformation der AOT-Hülle ist denkbar. Eine numerische Simulation wäre aufgrund zu vieler Unbekannter noch zu spekulativ, weshalb sich im Weiteren auf eine empirische Betrachtung, gestützt durch Literaturdaten beschränkt werden soll.

Es ist bekannt, dass sich die Struktur von Alkan/AOT/Wasser-Mikroemulsionen verändert, wenn diese Temperatur- und Druckänderungen ausgesetzt werden. Es kommt zu Phasenübergängen, wobei das Phasenverhalten vielfältig ist und stark von den Konzentrationsparametern und dem Lösungsmittel, dem Alkanöl, bestimmt wird. Ausgehend von der L2-Phase, also dem einphasigen Bereich, in welchem ausschließlich inverse Mizellen existieren, werden (für Alkanzahlen ≥ 6) als Folge einer Temperaturerhöhung dieselben Phasenseparationen beobachtet, wie die, infolge einer Druckerhöhung [114, 115]. Makroskopisch betrachtet, werden die Phasenübergänge durch eine zunehmende attraktive Interpartikelwechselwirkung erklärt [116]. Dies begünstigt eine verstärkte Clusterung der inversen Mizellen und kann im Weiteren zur Ausbildung von zylinderartigen Mizellen [55], von Mizellenketten bzw. von lamellaren Strukturen [117, 118] führen. Oft wird dieses Verhalten auch als Perkolation oder Perkolationsübergang bezeichnet. Im Übergangsbereich scheint sich der Radius der Wasserkerne mit steigender Temperatur (steigendem Druck) zu verkleinern [55, 119]. Eine allgemein akzeptierte mikroskopische Erklärung für die Veränderung des Wechselwirkungspotentials zwischen den in-

versen Mizellen mit steigender Temperatur und steigendem Druck gibt es nicht. Es wird spekuliert, dass sich die Löslichkeit der AOT-Schwänze im umgebenden Öl reduziert, was zu einer Erniedrigung der Krümmung der AOT-Fläche und damit zu einer Destabilisierung der Tropfenform führt [119]. Auch eine mit steigender Temperatur erhöhte Löslichkeit der Na^+ -Ionen im Wasser wurde als Ursache vorgeschlagen [120]. Dies sollte zu einer stärkeren elektrostatischen Abstoßung der Kopfgruppen untereinander führen, was ebenfalls die Krümmung verkleinern würde. In jedem Fall wird infolge eines Energieeintrages in das Mikroemulsionssystem die AOT-Hülle um die Wassertropfen herum verändert, was einer Veränderung der Krümmungsenergie der Schicht entspricht. Diese wird mit dem Ansatz von Helfrich beschrieben [121] und ist durch (temperaturabhängige) Parameter wie natürlicher und tatsächlicher Krümmungsradius, Wasser/Octan-Oberflächen- spannung und Elastizität bestimmt.

Übertragen auf die in dieser Arbeit mit der IR-DRS untersuchten Mikroemulsionen sind die „makroskopischen Effekte“, wie die Clusterung, nicht von Bedeutung. Zum einen wurde mit hoch verdünnten Proben gearbeitet. Der Volumenanteil der dispergierten Phase $\phi = \phi_w + \phi_{AOT}$, Wasser plus AOT, betrug für ein typisches System ($\mu = 40$, $\alpha = 0,0025$) lediglich $\approx 0,002$. Dieser Wert ist sehr viel niedriger als der kleinste Volumenanteil, bei welchem Aggregationen nachgewiesen werden konnten (typischerweise ab $\phi > 0,05$). Zum anderen erfordern solche Prozesse eine Diffusion der inversen Mizellen durch das Octan. Aus Messungen mit Dynamischer Lichtstreuung ließ sich ein maximaler Diffusionskoeffizient von $D = 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ermitteln [103]. Innerhalb des betrachteten Zeitintervalls von $\Delta t = 3 \text{ ns}$ konnte die diffusionsbedingte Verschiebung der Tropfen also maximal $\bar{x} = \sqrt{D\Delta t} = 0,52 \text{ nm}$ betragen. Eine Aggregation, welche zweifellos zu einem veränderten Abkühlungsverhalten der Tropfen führen würde, war somit ausgeschlossen.

Hingegen sind die „mikroskopischen Effekte“ nicht vernachlässigbar. Die transient erreichten Temperaturen in unmittelbarer Umgebung der AOT-Schicht waren deutlich höher als die obere Phasenseparationstemperatur. Zudem ist davon auszugehen, dass die Deformation der AOT-Hülle als Folge einer thermischen Veränderung der Umgebung sehr schnell erfolgen kann. Sollte sich also beispielsweise die Löslichkeit der AOT-Schwänze im Octan mit steigender Temperatur herabsetzen, so sollte sich auch das Penetrationsvermögen der Octanmoleküle in das AOT verkleinern. Das würde den Wärmekontakt zwischen Wasser und Octan verschlechtern, wodurch sich die Wärmeleitung aus den Wassertropfen heraus verlangsamen müsste. Die beobachtete Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit von der Anfangstemperatur könnte damit erklärt werden. Dagegen sprechen allerdings die Betrachtungen weiter oben zum Einfluss der AOT-Hülle auf die Wärmeleitung. Ein sich verschlechternder Wärmekontakt zwischen Wasser und Octan sollte über einen kleineren Temperaturleitwert der AOT-Schicht simulierbar sein. Wie gezeigt, verschlechtert dies aber die Qualität der Anpassung an die Messkurven deutlich. Gerade bei hohen Anregungsenergiedichten, entsprechend hohen Anfangstemperaturen, liefert die Anpassung mit einem Zwei-Komponenten-Modell unter vollständiger

Vernachlässigung der AOT-Schicht die überzeugensten Ergebnisse. Dass tatsächlich die Wärmeleitung bei hohen Temperaturen durch die AOT-Schicht behindert wird, kann damit nahezu ausgeschlossen werden.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit liefert die Deformation der AOT-Hülle an sich. Für strukturelle Veränderungen wird Energie benötigt. Es ist davon auszugehen, dass die durch den Anregungsimpuls in das System eingebrachte Überschussenergie auch nach abgeschlossener Schwingungsrelaxation nicht komplett in Wärmeenergie überführt ist, sondern dass sich ein Teil in einer anderen Energieform, lokalisiert auf die AOT-Hülle, befindet, entsprechend einer veränderten Krümmungsenergie. Der Einfachheit halber soll diese Energieform als *Deformationsenergie* bezeichnet werden; eine genauere Charakterisierung wäre bei dem vorliegenden Erkenntnisstand noch zu spekulativ. Man kann sie aber auch als latente Wärmemenge im System auffassen, angelehnt an die Umwandlungswärmemengen bei der Behandlung von Phasenübergängen. In den bisherigen theoretischen Betrachtungen zum Wärmetransport wurden, da nicht genau charakterisierbar, latente Wärmemengen in der Energiebilanz unberücksichtigt gelassen. Bei kleinen Anregungsenergien erwies sich dies als gute Näherung. Offensichtlich ist deren Beitrag bei kleinen Temperaturerhöhungen vernachlässigbar. Bei großen Temperaturänderungen müssen sie allem Anschein nach berücksichtigt werden. Nur dann ist eine vollständige Simulation des Energietransportes in Mikroemulsionen, d.h. eine Beschreibung der Abkühlung inverser Mizellen auch bei hohen Anregungsenergien möglich. Die empirischen Befunde gestatten eine etwas genauere Charakterisierung der Deformationsenergie. So sollte sich deren Betrag mit zunehmender Anregungsenergie monoton vergrößern, somit temperaturabhängig sein. Ansonsten wäre der ermittelte Zusammenhang zwischen Abkühlungsgeschwindigkeit und Anregungsenergie nicht monoton. Würde zudem der Zusammenhang zwischen Deformationsenergie und Temperatur nichtlinear sein, so müsste dies auch zu der deutlichen Nichtlinearität des in Abb. 32 dargestellten Verlaufs der Maximaltemperatur mit der Anregungsenergie beitragen. Außerdem wäre nun erklärbar, warum die Abkühlung der Wassertropfen bei hohen Anregungsenergien langsamer erfolgt, wo doch eine Vergrößerung des Tropfenradius in der notwendigen Größenordnung als Ursache ausgeschlossen werden kann. Indem über Wärmeleitung Wärmeenergie aus dem Wassertropfen herausfließt, verkleinert sich dessen Temperatur. Im gleichen Moment wird Energie aus der Hülle auf das Wasser (und das Octan) rückübertragen, wodurch sich die Temperatur wieder erhöht. Die deformierte AOT-Hülle kann also als zeitlich nach dem Anregungsimpuls aktive Wärmequelle aufgefasst werden.

Wenn es gelingt, die aus der Deformierbarkeit der AOT-Hülle resultierende nicht-thermische Überschussenergie im System qualitativ und quantitativ genauer zu beschreiben, sollte eine - nun vollständige - Simulation des Energietransports in Mikroemulsionen möglich sein. Die empirisch ermittelte Anregungsenergieabhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit kann dafür genutzt werden. Bei richtiger Modellierung sollte sich diese Abhängigkeit dann automatisch ergeben. Zudem sollten sich daraus neue Erkenntnisse z.B. über die Dynamik struktureller Veränderungen der AOT-Moleküle als Folge von Temperaturänderungen, also über das Phasenverhalten inverser Mizellen auf mikroskopischer Ebene, ableiten lassen.

4.6 Ausblick

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Mikroemulsionen vom Typ Alkan/AOT/-Wasser diskutiert, mit Wasser als Minoritätsphase (w/o-Mikroemulsionen). Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei in erster Linie auf die Thermodynamik solcher Systeme. Es ist insbesondere die nur ansatzweise aufgeklärte Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit von der Anregungsenergie, die weitergehende Untersuchungen notwendig macht. Im Folgenden wird aufgezeigt, welche das aus experimenteller Sicht, unter Verwendung der IR-DRS als Untersuchungsinstrument, sein sollten. Gleichzeitig wird exemplarisch auf die Bedeutung von Mikroemulsionen aus spektroskopischer Sicht eingegangen. Hierbei stehen Untersuchungen zur Schwingungsdynamik von Wassermolekülen (in eingeschränkter Geometrie) im Vordergrund.

Die Untersuchungen sollten auf w/o-Mikroemulsionen mit einem anderen Tensid ausgedehnt werden. Dafür in Frage kämen ionische Tenside des Typs $M^{2+}(AOT)_2$ (M^{2+} steht z.B. für Cu^{2+} , Ca^{2+} oder Mg^{2+}). Die (temperaturabhängige) Löslichkeit des Kations in wässriger Umgebung wird von der Art des Ions - seiner Größe und seiner Ladung - bestimmt. Ist, wie in Ref. [120] vorgeschlagen, die Ionen-Löslichkeit derjenige Parameter, der mikroskopisch betrachtet das Phasenverhalten von Mikroemulsionen bestimmt, so sollte sich die Energieabhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit inverser Mizellen ionen-spezifisch verhalten. Zudem ist bekannt, dass die Art des Kations maßgeblich die Form mizellarer Aggregate bestimmt [122]. Beispielsweise bilden sich bei Verwendung von $Cu^{2+}(AOT)_2$ (und bei kleinem μ) stäbchenförmige Aggregate. Es könnte experimentell überprüft werden, wie sich die Dynamik der Abkühlung länglicher Aggregate von der von sphärischen unterscheidet. Alternativ kann man die Mikroemulsionen einem elektrischen Gleichfeld in der Größenordnung einiger kV/cm aussetzen. In diesem deformieren sich die Tropfen entlang der Feldlinien [123]. Eine unterschiedliche Abkühlungsdynamik entlang der unterschiedlichen Achsen der Aggregate könnte in diesem Fall mit der Polarisationsauflösung des IR-DRS-Experimentes sichtbar gemacht werden. Außerdem ist die Verwendung nicht-ionischer Tenside interessant, beispielsweise vom Typ C_iE_j oder Igepal. Auch hier bilden sich inverse Mizellen, mit einer Monolage Tensidmoleküle. Mikroemulsionen mit solchen Tensiden zeigen im Vergleich zu AOT-Mikroemulsionen ein umgekehrtes Phasenverhalten bei Temperaturänderung; bei Raumtemperatur sind die Wassertropfenradien allerdings vergleichbar [91]. Hier sollte ein deutlich anderes Verhalten der Abkühlungsgeschwindigkeit gegenüber einer erhöhten Anregungsenergie zu erwarten sein.

Zusätzliche Erkenntnisse sind aus Messungen bei unterschiedlichen Gleichgewichtstemperaturen zu erwarten. Diese erfordern eine Temperierung der Messzelle, was problemlos möglich ist. Bei unterschiedlichen Temperaturen besitzen die thermischen Gleichgewichtsparameter unterschiedliche Werte. Entsprechend müsste die Abkühlung der Tropfen unterschiedlich schnell erfolgen. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass bei kleinen Anregungsenergien die Beschreibung der Wärme-

leitung über ein Zwei-Komponenten-Modell unter Verwendung von Gleichgewichtsparametern in guter Näherung möglich ist. Veränderungen der Abkühlungsgeschwindigkeit allein aufgrund einer stationären Temperaturänderung sind somit simulierbar. Darüber hinausgehende Veränderungen sollten Rückschlüsse auf das Phasenverhalten der Mikroemulsionen bzw. auf die Temperaturabhängigkeit der Trofenradien gestatten. Auch die Frage der strukturellen Stabilität inverser Mizellen bei lokaler Temperaturerhöhung ist in diesem Zusammenhang interessant. Die in dieser Arbeit abgeschätzte transiente Maximaltemperatur der Wassertropfen betrug 85 °C. Es gab keine Hinweise darauf, dass dabei die inversen Mizellen zerstört werden. Nach Vorheizen der Probe sollten lokal Temperaturen ≥ 110 °C möglich sein. Es ist ungewiss, wie das System darauf reagiert.

Unter spektroskopischen Gesichtspunkten besonders interessant sind w/o-Mikroemulsionen auf AOT-Basis mit Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) als Lösungsmittel. Auch hier werden bei Raumtemperatur inverse Mizellen gebildet, allerdings beschränkt auf einen Bereich $\mu < 20$ [124]. CCl_4 besitzt im Frequenzbereich zwischen 2000 und 4000 cm^{-1} keine Eigenabsorption. Dies eröffnet die Möglichkeit, zusätzlich zur $\nu(\text{OH})$ -Bande des Wassers die AOT-Hülle zu spektroskopieren. Bei Verwendung eines Alkans als Lösungsmittel werden die CH-Absorptionen der AOT-Ketten von denen des Alkans überdeckt. Wie erste Untersuchungen gezeigt haben, ist es problemlos möglich, die CH-Streckschwingungsmoden des AOTs selektiv anzuregen. Dies gestattet das Studium sowohl der Schwingungsdynamik der AOT-Moleküle als auch des Energieübertrags aus der AOT-Hülle in den Wasserkern. Ein weiterer Vorteil von CCl_4 /AOT/Wasser-Mikroemulsionen ist, dass sie die Untersuchung der $\nu(\text{OH})$ -Besetzungsdynamik von *bulk*-Wasser gestatten, ohne dass auf extrem dünne Proben zurückgegriffen werden muss. Aufgrund der hohen Absorptionsstärke von reinem Wasser sind dafür i.A. Probendicken von 1-2 μm notwendig. Im Innern inverser Mizellen behält der Großteil des Wassers seine *bulk*-Konfiguration bei, während die Absorptionsstärke der Probe beliebig über die Mizellenkonzentration eingestellt werden kann. Der 1 \rightarrow 2-Übergang (ESA) der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung kann nahezu ungestört betrachtet werden, was bei Alkan/AOT/Wasser-Systemen nicht möglich ist (vergl. Abschnitt 4.3.1). Dehnt man die Untersuchungen auf Systeme mit sehr kleinem Wasser-zu-AOT-Teilchenzahlverhältnis aus, so sollte sich z.B. die Schwingungsdynamik von Wasser in Hydrathüllen untersuchen lassen. Es wurde gezeigt, dass die $\nu(\text{OH})$ -Schwingung signifikant durch die Nachbarschaft von Ionen beeinflusst und die Schwingungslebensdauer ionen-spezifisch verlängert wird [125, 126]. Ein solcher Einfluss wäre auch durch die anionischen AOT-Kopfgruppen bzw. die Na^+ -Ionen zu erwarten.

5 Zusammenfassung

Im Vordergrund der Untersuchungen dieser Arbeit stand die Abkühlungsdynamik nanoskopischer Wassertropfen im Innern inverser Mizellen nach Absorption eines intensiven Laserimpulses. Betrachtet wurden Alkan/AOT/Wasser-Mikroemulsionen. Es sollte überprüft werden, inwieweit die hohe thermische Sensibilität der $\nu(\text{OH})$ -Bande als Sonde genutzt werden kann, um transiente Temperaturänderungen in den Wassertropfen zuverlässig zu bestimmen. Zudem stellte sich die Frage, ob eine makroskopische Beschreibung der Abkühlung über etablierte Konzepte zur Wärmeleitung in flüssigen kolloidalen Systemen zulässig ist. Als Messmethode fand in erster Linie die Infrarot-Doppelresonanz-Spektroskopie Anwendung. Ein infraroter, ultrakurzer Anregungsimpuls wurde resonant zur OH-Streckschwingungsbande der Wassermoleküle eingestrahlt und erzeugte eine transiente Änderung der Schwingungsbesetzung. Die Schwingungsrelaxation führte zu einem quasi-instantanen Aufheizen der Wassertropfen. Als Folge der Wärmeleitung aus den Tropfen heraus in das sie umgebende Lösungsmittel kühlten diese anschließend wieder ab. Die Dynamik des gesamten Thermalisierungsprozesses wurde auf einer Piko- bis Nanosekunden-Zeitskala registriert und analysiert.

Zuerst wurde mit Hilfe konventioneller FT-IR-Spektroskopie der Bindungszustand des Wassers sowie die Reaktion der $\nu(\text{OH})$ -Bande auf stationäre thermische Veränderungen studiert. Es bestätigte sich, dass bei großen Wasser-zu-AOT-Teilchenzahlverhältnissen $\mu > 20$ das dispergierte Wasser in guter Näherung als freies Wasser betrachtet werden kann, mit weitestgehend identischen physiko-chemischen Eigenschaften wie die von reinem Wasser (*bulk*). Gegenüber stationären Temperaturänderungen zeigt die $\nu(\text{OH})$ -Bande das für reines Wasser bekannte Verhalten. Bedingt durch die Schwächung der Wasserstoffbrücken mit steigender Temperatur verschiebt sich die Bande zu höheren Frequenzen. Gleichzeitig reduziert sich die Absorptionsstärke. Im Frequenzintervall zwischen 3200 und 3400 cm^{-1} wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Temperaturänderung und Absorptionsänderung ermittelt, was diesen Bereich als spektroskopische Sonde für die Messung von Temperaturänderungen wie geschaffen macht.

Mit der IR-DRS wurden die transienten spektralen Veränderungen der $\nu(\text{OH})$ -Bande nach Schwingungsanregung der OH-Streckschwingung der Wassermoleküle untersucht. Diese ließen sich in besetzungsinduzierte und thermisch induzierte Beiträge unterteilen. Es erwies sich, dass besetzungsinduzierte Transmissionsänderungen nur wenig zum Messsignal beitrugen und zudem, aufgrund der quasi-instantan erfolgenden Schwingungsrelaxation, auch nur zu sehr kurzen Zeiten unmittelbar während der Anregung. Im Wesentlichen wurden die transienten Spektren durch thermische Veränderungen der Wassertropfen bestimmt. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass im Frequenzbereich zwischen 3200 und 3400 cm^{-1} auch im Fall transienter thermischer Veränderungen von einem linearen Zusammenhang zwischen gemessener Transmissionsänderung und Temperaturänderung der Tropfen ausgegangen werden kann. Dies bildete die Grundlage für die Analyse der gemessenen

senen zeitlichen Signalverläufe über eine Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Temperatur.

Der gesamte Temperaturverlauf wurde in das Aufheizen der Wassertropfen und deren Abkühlung unterteilt. Der Heizprozess konnte mit Hilfe bekannter Daten zur Schwingungsrelaxation in Wasser und dem in Abschnitt 2.1 vorgestellten Propagations- und Ratengleichungssystem reproduziert werden. Daraus ließ sich schlussfolgern, dass die Schwingungsrelaxation von Wasser im Innern inverser Mizellen keiner wesentlich langsameren Dynamik folgt als die von reinem Wasser. Die Abkühlung der Tropfen konnte in einem makroskopischen Bild beschrieben werden. Hier fand ein eigens dafür entwickeltes numerisches Verfahren Anwendung, welches die Simulation der Wärmeleitung in flüssigen Multi-Komponenten-Systemen gestattet. Dieses zeichnet sich durch seine Vielseitigkeit aus und erlaubt die Berücksichtigung weitreichender Modellannahmen u.a. hinsichtlich der Struktur der betrachteten Systeme und der thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten. Angewandt auf die untersuchten w/o-Mikroemulsionen erwies sich das Modell einer heißen Wasserkugel in einer kalten Alkan-Umgebung bei Verwendung von Gleichgewichtsparametern als ausreichend, um wesentliche strukturelle Informationen zu gewinnen. So konnte mit diesem einfachen Modell der Wassertropfenradius als Funktion von μ bestimmt werden. Es ergab sich ein linearer Zusammenhang der Form: $R_w = 0,122 \cdot \mu + 1,15$. Daraus ließ sich für die AOT-Kopfgruppenfläche ein Wert von $a_h = 0,72 \pm 0,03 \text{ nm}^2$ ableiten. Als Obergrenze für die Polydispersität der untersuchten Systeme ergab sich $\approx 15\%$. Ein spezifischer Einfluss der Art des verwendeten Lösungsmittels, verschiedene Alkan-Öle wurden betrachtet, auf die Tropfengröße konnte nicht festgestellt werden.

Ein weiteres sehr interessantes Ergebnis der Untersuchungen war, dass sich die Abkühlung der Wassertropfen mit steigender Anregungsenergie, und damit steigender Anfangstemperaturerhöhung, stark verlangsamt. Dafür in Frage kommende Ursachen wurden diskutiert und zum Teil durch Erweiterungen des numerischen Verfahrens überprüft. So konnten beispielsweise die Zustandsgrößenabhängigkeit der thermischen Parameter oder eine Aggregation der inversen Mizellen untereinander als denkbare Mechanismen ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich ist eine transiente strukturelle Veränderung der AOT-Hülle in Folge der Temperaturerhöhung für den Effekt verantwortlich. Zwar konnte nachgewiesen werden, dass die AOT-Schicht keine merkliche Barriere für die Wärmeleitung zwischen Wasser und Alkan-Umgebung darstellt. Die dokumentierte Energieabhängigkeit ist jedoch ein Hinweis darauf, dass insbesondere bei großen Temperaturerhöhungen eine quantitative Beschreibung des Energietransferprozesses in inversen Mizellen nur dann vollständig sein kann, wenn neben den Wärmemengen auch die für strukturelle Veränderungen notwendigen Energiemengen berücksichtigt werden. Die Messdaten legen nahe, dass die IR-DRS einen Zugriff auf die Krümmungsenergie der AOT-Hülle unter Nichtgleichgewichtsbedingungen gestattet, womit weiterführende Untersuchungen beispielsweise zur Elastizität der Hülle und deren Temperaturabhängigkeit möglich sein sollten. In diesem Zusammenhang bemerkenswert war die Tatsache, dass die

inversen Mizellen auch bei sehr hohen transienten Temperaturen der Wassertropfen von bis zu 85 °C ihre grundsätzliche makroskopische Tropfenstruktur beibehalten. Offensichtlich ist eine Zerstörung der Hülle auf einer Pikosekunden-Zeitskala nicht möglich. Dies eröffnet vielversprechende neue Anwendungen für die Benutzung von inversen Mizellen als Nanoreaktoren für chemische und biologische Reaktionen in den Wasserkernen und soll Bestandteil kommender Untersuchungen sein.

Literatur

- [1] M.D. Fayer (Ed.), *Ultrafast Infrared and Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001
- [2] K. Spanner, A. Laubereau, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 44, 88 (1976)
- [3] H. Graener, R. Dohlus, A. Laubereau, in: G.R. Fleming, A.E. Siegman (Eds.), *Ultrafast Phenomena V*, Springer, Berlin, 1986
- [4] E.J. Heilweil, M.P. Casassa, R.R. Cavanagh, J.C. Stephenson, *Chem. Phys. Lett.* 117, 185 (1985)
- [5] H. Graener, G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* 185, 68 (1991)
- [6] H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2092 (1991)
- [7] H. Graener, T.Q. Ye, A. Laubereau, *J. Chem. Phys.* 90, 3413 (1989)
- [8] G. Seifert, T. Patzlaff, H. Graener, *Chem. Phys. Lett.* 333, 248 (2001)
- [9] P.L. Luisi, B.E. Straub (Eds.), *Reverse Micelles - Biological and Technological Relevance of Amphiphilic Structures in Apolar Media*, Plenum Press, New York, 1984
- [10] M.P. Pileni (Ed.), *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*, Elsevier, Amsterdam, 1989
- [11] M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 97, 6961 (1993)
- [12] F.T. Arecchi, R. Bonifacio, *IEEE J. Quant. Electron.* ED-12, 169 (1965)
- [13] A. Laubereau, W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* 50, 607 (1978)
- [14] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, 1970
- [15] M.D. Levenson, S.S. Kano, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, Academic Press, Boston, 1988
- [16] J.T. Yardley, *Introduction to Molecular Energy Transfer*, Academic Press, New York, 1980
- [17] L.D. Favro, *Phys. Rev.* 119, 53 (1960)
- [18] G. Seifert, Dissertation, Universität Bayreuth (1994)
- [19] Y.B. Band, *J. Chem. Phys.* 83, 5453 (1985)
- [20] Y.B. Band, *Phys. Rev. A* 34, 326 (1986)
- [21] H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, *Chem. Phys.* 175, 193 (1993)
- [22] M. Hofmann, R. Zürl, H. Graener, *J. Chem. Phys.* 105, 6141 (1996)
- [23] M. Hofmann, Dissertation, Universität Bayreuth (1995)

- [24] R. Laenen, C. Rauscher, Chem. Phys. 230, 223 (1998)
- [25] R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, J. Phys. Chem. B 102, 9304 (1998)
- [26] H.E. Lessing, E. von Jena, M. Reichert, Chem. Phys. Lett. 36, 517 (1975)
- [27] D.W. Miller, S.A. Adelman, Int. Rev. Phys. Chem. 13, 359 (1994)
- [28] S.A. Egorov, J.L. Skinner, J. Chem. Phys. 105, 7047 (1996)
- [29] T. Yamaguchi, Y. Kimura, N. Hirota, J. Chem. Phys. 113, 4340 (2000)
- [30] D.W. Oxtoby, Annu. Rev. Phys. Chem. 32, 77 (1981)
- [31] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik - Band VI*, Akademie Verlag, Berlin, 1991
- [32] M. Kotlarchyk, R.B. Stephens, J.S. Huang, J. Phys. Chem. 92, 1533 (1988)
- [33] M. Kotlarchyk, S.-W. Chen, Phys. Rev. A 29, 2054 (1984)
- [34] T.E. Daubert, R.P. Dannert, H.M. Sibul, C.C. Stebins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: Data Compilation*, Taylor & Francis, Bristol, 1994
- [35] C. Rullière (Ed.), *Femtosecond Laser Pulses*, Springer, Berlin, 1998
- [36] W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, Springer, Berlin, 1996
- [37] K. Wolfrum, P. Heinz, Opt. Comm. 84, 290 (1991)
- [38] P. Heinz, A. Laubereau, J. Opt. Soc. Am. B 7, 182 (1990)
- [39] D.N. Nikogosyan, *Properties of Optical and Laser-Related Materials*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997
- [40] F. Lindenberger, R. Stöckl, R. Laenen, A. Laubereau, Opt. Comm. 117, 268 (1995)
- [41] V. Magni, G. Cerullo, S. De Silvestri, Opt. Comm. 96, 348 (1993)
- [42] G. Woltersdorf, Diplomarbeit, Universität Halle-Wittenberg
- [43] A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley & Sons, New York, 1989
- [44] R. Laenen, K. Simeonidis, A. Laubereau, J. Opt. Soc. Am. B 15, 1213 (1998)
- [45] K. Wolfrum, R. Laenen, A. Laubereau, Opt. Comm. 97, 41 (1993)
- [46] P. Di Trapani, A. Andreoni, D. Podenas, R. Danielius, A. Piskarskas, Opt. Comm. 118, 338 (1995)
- [47] A.G. Yodh, H.W.K. Tom, G.D. Aumiller, R.S. Miranda, J. Opt. Soc. Am. B 8, 1663 (1991)
- [48] R. Zürl, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg (1998)

- [49] G. Seifert, H. Graener, *Opt. Comm.* 115, 216 (1995)
- [50] G. Seifert, T. Patzlaff, H. Graener, *Vib. Spectrosc.* 23, 219 (2000)
- [51] T. Nishimi, C.A. Miller, *Langmuir* 16, 9233 (2000)
- [52] B.K. Paul, S.P. Moulik, *J. Dispersion Sci. Technol.* 18, 301 (1997)
- [53] D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 77, 601 (1981)
- [54] H. Mays, G. Ilgenfritz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 3145 (1996)
- [55] D.I. Svergun, P.V. Konarev, V.V. Volkov, M.H.J. Koch, W.F.C. Sager, J. Smeets, E.M. Blokhuis, *J. Chem. Phys.* 113, 1651 (2000)
- [56] G.J.M. Koper, W.F.C. Sager, J. Smeets, D. Bedeaux, *J. Phys. Chem.* 99, 13291 (1995)
- [57] N. Micali, S. Trusso, F. Mallamace, S.H. Chen, *Nuovo Cimento D* 18, 1317 (1996)
- [58] M. Camardo, M. D'Angelo, S. Mannaioli, G. Onori, A. Santucci, *Colloids Surf. A* 119, 183 (1996)
- [59] R.E. Riter, D.M. Willard, N.E. Levinger, *J. Phys. Chem. A* 102, 2705 (1998)
- [60] J.E. Boyd, A. Briskman, V.L. Colvin, D.M. Mittleman, *Phys. Rev. Lett.* 87, 147401-1 (2001)
- [61] K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds*, Wiley, New York, 1978
- [62] T.K. Jain, M. Varshney, A. Maitra, *J. Phys. Chem.* 93, 7409 (1989)
- [63] Q. Li, S. Weng, J. Wu, N. Zhou, *J. Phys. Chem. B* 102, 3168 (1998)
- [64] D. Pant, R.E. Riter, N.E. Levinger, *J. Chem. Phys.* 109, 9995 (1998)
- [65] M. Bey Tamsamani, M. Maeck, I. El Hassani, H.D. Hurwitz, *J. Phys. Chem. B* 102, 3335 (1998)
- [66] J. Faeder, B.M. Ladanyi, *J. Phys. Chem. B* 104, 1033 (2000)
- [67] Q. Li, T. Li, J. Wu, *J. Phys. Chem. B* 104, 9011 (2000)
- [68] C. Boissière, J.B. Brubach, A. Mermet, G. de Marzi, C. Bourgaux, E. Prouzet, P. Roy, *J. Phys. Chem. B* 106, 1032 (2002)
- [69] M. D'Angelo, D. Fioretto, G. Onori, L. Palmieri, A. Santucci, *Phys. Rev. E* 52, 4620 (1995)
- [70] G. Onori, A. Santucci, *J. Phys. Chem.* 97, 5430 (1993)
- [71] P. Amico, M. D'Angelo, G. Onori, A. Santucci, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* 17, 1053 (1995)

- [72] C.H. Cho, S. Singh, G.W. Robinson, *J. Chem. Phys.* 107, 7979 (1997)
- [73] R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2622 (1998)
- [74] R. Laenen, K. Simeonidis, A. Laubereau, *J. Phys. Chem. B* 106, 408 (2002)
- [75] D.S. Venables, K. Huang, C.A. Schmuttenmaer, *J. Phys. Chem. B* 105, 9132 (2001)
- [76] H.R. Wyss, M. Falk, *Can. J. Chem.* 48, 607 (1970)
- [77] T. Iwata, J. Koshoubu, C. Jin, Y. Okubo, *Appl. Spectrosc.* 51, 1269 (1997)
- [78] H.J. Eichler, P. Günter, D.W. Pohl, *Laser-Induced Dynamic Gratings*, Springer, Berlin, 1986
- [79] C.V. Shank, D.H. Auston, *Phys. Rev. Lett.* 34, 479 (1975)
- [80] A. von Jena, H.E. Lessing, *Appl. Phys.* 19, 131 (1979)
- [81] S. Woutersen, H.J. Bakker, *J. Opt. Soc. Am. B* 17, 827 (2000)
- [82] H. Graener, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* 98, 36 (1992)
- [83] A.J. Lock, S. Woutersen, H.J. Bakker, *J. Phys. Chem. A* 105, 1238 (2001)
- [84] J.C. Deak, S.T. Rhea, L.K. Iwaki, D.D. Dlott, *J. Phys. Chem. A* 104, 4866 (2000)
- [85] K.L. Vodopyanov, *J. Chem. Phys.* 94, 5389 (1991)
- [86] H.J. Bakker, H.-K. Nienhuys, G. Gallot, N. Lascoux, G.M. Gale, J.-C. Leicknam, S. Bratos, *J. Chem. Phys.* 116 (2002)
- [87] G.M. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, S. Bratos, J.-C. Leicknam, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1068 (1999)
- [88] E.P. Ippen, C.V. Shank, *Appl. Phys. Lett.* 26, 92 (1975)
- [89] M. Hirai, R. Kawai-Hirai, M. Sanada, H. Iwase, S. Mitsuya, *J. Phys. Chem. B* 103, 9658 (1999)
- [90] H. Graener, T. Patzlaff, N. Kadarisman, G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* 348, 403 (2001)
- [91] S. Lipgens, D. Schübel, L. Schlicht, J.-H. Spilgies, G. Ilgenfritz, J. Eastoe, R.K. Heenan, *Langmuir* 14, 1041 (1998)
- [92] S. Nave, J. Eastoe, R.K. Heenan, D. Steytler, I. Grillo, *Langmuir* 16, 8741 (2000)
- [93] J.S. Huang, S.T. Milner, B. Farago, D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2600 (1987)
- [94] M.M. Velázquez, M. Valero, F. Ortega, *J. Phys. Chem. B* 105, 10163 (2001)

- [95] M.F.F. Marques, H.D. Burrows, M.D. Miguel, A.P. deLima, C.L. Gil, G. Duplatre, *J. Phys. Chem.* 100, 7595 (1996)
- [96] T.H. Wines, A.S. Dukhin, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.* 216, 303 (1999)
- [97] Y.N. Cao, H.X. Chen, G.J. Diebold, T. Sun, M.B. Zimmt, *J. Phys. Chem. B* 101, 3005 (1997)
- [98] G. Zhou, G. Li, A. Lou, W. Chen, M. Bao, *Sci. China B* 44, 398 (2001)
- [99] A. Amamarene, M. Gindre, J.-Y. Le Huerou, W. Urbach, D. Valdez, M. Waks, *Phys. Rev. E* 61, 682 (2000)
- [100] B.H. Robinson, C. Toprakcioglu, J.C. Dore, P. Chieux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 80, 13 (1984)
- [101] J. Eastoe, W.K. Young, B.H. Robinson, D.C. Steytler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 2883 (1990)
- [102] E.W. Kaler, J.F. Billman, J.L. Fulton, R.D. Smith, *J. Phys. Chem.* 95, 458 (1991)
- [103] T. Patzlaff, M. Janich, G. Seifert, H. Graener, *Chem. Phys.* 261, 381 (2000)
- [104] H. Mays, J. Pochert, G. Ilgenfritz, *Langmuir* 11, 4347 (1995)
- [105] R. Johannsson, M. Almgren, J. Alsins, *J. Phys. Chem.* 95, 3819 (1991)
- [106] C.A. Laia, W. Brown, M. Almgren, S.M.B. Costa, *Langmuir* 16, 8763 (2000)
- [107] L.M.M. Nazario, J.P.S.G. Crespo, J.F. Holzwarth, T.A. Hutton, *Langmuir* 16, 5892 (2000)
- [108] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, San Diego, 1996
- [109] G.S. Kell, in *Water: A Comprehensive Treatise - Vol. 1*, F. Franks (Editor), Plenum Press, New York, 1972
- [110] C.A. Cerdeiriña, C.A. Tovar, D. González-Salgado, E. Carballo, L. Romani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5230 (2001)
- [111] T. Kuroki, N. Kagawa, H. Endo, S. Tsuruno, J.W. Magee, *J. Chem. Eng. Data* 46, 1101 (2001)
- [112] S. Perez-Casas, R. Castillo, M. Costas, *J. Phys. Chem. B* 101, 7043 (1997)
- [113] D.G. Peck, R.S. Schechter, K.P. Johnston, *J. Phys. Chem.* 95, 9541 (1991)
- [114] M.W. Kim, J. Bock, J.S. Huang, *Phys. Rev. Lett.* 54, 46 (1985)
- [115] J. Eastoe, B.H. Robinson, D.C. Steytler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 511 (1990)

- [116] H. Seto, D. Okuhara, Y. Kawabata, T. Takeda, M. Nagao, J. Suzuki, H. Kamikubo, Y. Amemiya, *J. Chem. Phys.* 112, 10608 (2000)
- [117] C. Cametti, P. Codastefano, P. Tartaglia, J. Rouch, S.H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1461 (1990)
- [118] Z. Saidi, J.L. Daridon, C. Boned, *J. Phys. D* 28, 2108 (1995)
- [119] H. Seto, M. Nagao, Y. Kawabata, T. Takeda, *J. Chem. Phys.* 115, 9496 (2001)
- [120] S.-H. Chen, J. Rouch, F. Sciortino, P. Tartaglia, *J. Phys.: Condens. Matter* 6, 10855 (1994)
- [121] W. Helfrich, *Z. Naturforsch. C* 28, 693 (1973)
- [122] J. Eastoe, T. Towey, B.H. Robinson, J. Williams, R.K. Heenan, *J. Phys. Chem.* 97, 1459 (1993)
- [123] L. Schlicht, J.-H. Spilgies, G. Ilgenfritz, *J. Mol. Liq.* 72, 295 (1997)
- [124] D. Fioretto, M. Freda, G. Onori, A. Santucci, *J. Phys. Chem. B* 103, 8216 (1999)
- [125] M.F. Kropman, H.J. Bakker, *Science* 291, 2118 (2001)
- [126] M.F. Kropman, H.J. Bakker, *J. Chem. Phys.* 115, 8942 (2001)

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bedanken

vor allem bei Prof. Dr. Heinrich Graener und Dr. Gerhard Seifert. Es war ihre Erfahrung und ihr Gespür für interessante Forschungsthemen, die es mir ermöglicht haben, mich wissenschaftlich weiterzuentwickeln, ohne jemals das Gefühl gehabt zu haben, in eine Sackgasse zu steuern. Beide waren stets am Fortschritt meiner Arbeit interessiert und mit Geduld bereit, auch die einfachsten Probleme zu diskutieren.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern der Fachgruppe Optik, welche mir während meiner Arbeit sehr kollegial, teilweise freundschaftlich zur Seite gestanden haben. Besonderer Dank gilt Dr. Martin Janich, Dr. Jens Lange, Dipl.-Phys. Marko Bartel und Dipl.-Phys. Georg Woltersdorf für ihre Unterstützung in Fachfragen und technischen Dingen.

Den Mitarbeitern der Elektronik- und Mechanikwerkstätten des Fachbereiches Physik danke ich für die gewissenhafte und sehr zügige Erledigung der erteilten Aufträge.

Meiner Familie danke ich für ihre moralische Unterstützung.

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Dissertation zum Thema „Pikosekunden-Infrarotspektroskopie der ultraschnellen Abkühlung nanoskopischer Wassertropfen in Mikroemulsionen“ selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel habe ich nicht benutzt. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Halle/Saale, den 29.06.2002

Toralf Patzlaff

Persönliche Angaben und Werdegang

Persönliche Daten

Toralf Patzlaff
geboren am 08. 07. 1973
in Halle/Saale

Schulische Ausbildung

09/1980 - 07/1990 Polytechnische Oberschule

09/1990 - 07/1992 Gymnasium

Hochschulausbildung

10/1992 - 11/1997 Studium an der Martin-Luther-Universität in Halle
Studiengang **Physik**
Diplomarbeit in der Fachgruppe Optik zum Thema:
„Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse mit Hilfe
dioden-gepumpter Festkörperlaser“

10/1999 - 07/2001 Studium an der Martin-Luther-Universität in Halle
Studiengang **Medizinische Physik**
bis zum Erreichen des Vordiploms

seit 02/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Fachbereich Physik - Fachgruppe Optik
der Martin-Luther-Universität in Halle

Halle/Saale, den 28. 06. 2002