

Zeitaufgelöste Antistokes-Ramanspektroskopie an Dihalomethanen in flüssiger Phase

Dissertation

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

vorgelegt der

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

von

Marko Bartel

geb. am 01. 07. 1970 in Templin

Abgabe: 12.04.2005

Kolloquium: 14.07.2005

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinrich Graener
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Beschreibung	3
2.1	Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Materie . .	3
2.2	Besetzungsdynamik von Molekülen	3
2.2.1	Schwingungsanregung (Zwei-Niveau-Modell)	3
2.2.2	Reorientierung der Moleküle	5
2.2.3	Schwingungsrelaxation realer Molekülsysteme	6
2.3	Theorie der spontanen Ramanstreuung	7
2.3.1	Klassische Theorie	7
2.3.2	Halbklassische Beschreibung	9
2.4	Ramanstreuung nach Infrarotanregung	13
2.5	Mehrquantenübergänge	16
2.6	Stimulierte Ramanstreuung	17
3	Experimenteller Aufbau	20
3.1	Übersicht	20
3.2	Der Laseroszillator	20
3.3	Einzelimpulssektion und Verstärkung	22
3.4	Erzeugung von Anregungs- und Abfrageimpuls	24
3.4.1	Parametrische Mehr-Photonen-Wechselwirkung	24
3.4.2	Der optisch-parametrische Generator (OPG)	26
3.4.3	Der optisch-parametrische Verstärker (OPA)	27
3.4.4	Erzeugung des Abfrageimpulses	28
3.5	Delektionsanordnung	28
3.5.1	Aufbau	28
3.5.2	Spektrale Eigenschaften	30
3.5.3	Detektionsraumwinkel	33
3.5.4	Abschätzung des zu erwartenden Meßsignals	35
3.6	Zeitauflösung	36
4	Experimentelle Ergebnisse	37
4.1	Eigenschaften der untersuchten Moleküle	37
4.1.1	Fundamentalschwingungen des Dijodmethanmoleküls	37
4.1.2	Das Dibrommethanmolekül	39
4.1.3	Dichlormethan	41
4.2	Aufbereitung der Meßdaten	43
4.2.1	Ratengleichungsmodell	45
4.2.2	Anpassung an die Meßdaten	46
4.3	Relaxationsmodell	48
4.3.1	Kombinationsniveaus	48
4.3.2	Dunkle Zustände („Dark States“)	51
4.4	Umverteilung der CH ₂ -Streckschwingungen	53
4.4.1	Dijodmethan	55

4.4.2	Dibrommethan	60
4.4.3	Dichlormethan	63
4.4.4	Vergleichende Betrachtung	65
4.5	Relaxation in tiefliegende Niveaus	69
4.5.1	Dijodmethan (CH_2I_2)	71
4.5.2	Das Relaxationsschema von Dijodmethan	78
4.5.3	Dibrommethan (CH_2Br_2)	80
4.5.4	Erweiterung des Modells	84
4.5.5	Das Relaxationsschema von Dibrommethan	87
4.6	Diskussion der Relaxationsprozesse	89
4.6.1	Das IBC-Modell	89
4.6.2	Das INM-Modell	91
5	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	100

1 Einleitung

Eine Vielzahl chlor-, brom- und jodhaltiger organischer Verbindungen spielen bei den klimatischen Veränderungen auf unserem Planeten eine wichtige Rolle. Diese Verbindungen werden auf natürliche Weise durch biologische und chemische Prozesse im Ozean gebildet und bei Übersättigung des Meerwassers an die Atmosphäre abgegeben. Das Brom ist z.B. am Ozonabbau in der Troposphäre und der Stratosphäre beteiligt. Dies ist ein natürlicher Prozeß, der jedoch heute durch zusätzlichen Eintrag von Chlor aus menschlichen Aktivitäten schneller abläuft und damit die Ozonzerstörung weiter verstärkt. Jod ist sehr reaktiv in der unteren Troposphäre und dort für die Bildung von kleinen Partikeln verantwortlich, welche das Sonnenlicht reflektieren oder absorbieren können [1]-[3]. Da der Verlauf solcher chemischen Reaktionen stark an Energierelaxationsprozesse in den beteiligten Molekülen gekoppelt ist, liefert die Kenntnis dieser Prozesse einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der chemischen Reaktionen und ermöglicht somit z.B. eine bessere Entwicklung von geeigneten Umweltschutzmaßnahmen.

Auch für das bessere Verständnis vieler photochemischer Reaktionen ist eine detaillierte Kenntnis des Transfers von Schwingungsenergie innerhalb eines Moleküls von großer Bedeutung. Insbesondere gilt dies für die Steuerung chemischer Reaktionen durch geeignet geformte Lichtimpulse. Aus diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren durch die Entwicklung neuartiger Laserquellen große Fortschritte erzielt. Mit Hilfe von „Pulse-shaping“-Mechanismen ist es möglich, einen ultrakurzen Laserimpuls mit nahezu beliebig einstellbarem zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes zu generieren [4]-[6].

Für die Weiterentwicklung der „Femtochemie“ ist es notwendig, die Zusammenhänge der Kopplung der verschiedenen molekularen Schwingungsmoden, die intra- und intermolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie und deren Relaxation zu verstehen. Die Methoden konventioneller Raman- und Infrarotspektroskopie bieten hierzu durch die Analyse von Form und Breite der Spektrallinien durchaus Möglichkeiten, Informationen über die Schwingungsdynamik von Molekülen zu erlangen. Es ist aufgrund der Mischung von Beiträgen verschiedener Phänomene jedoch nicht möglich, die Schwingungsrelaxation gezielt zu untersuchen. Insbesondere gilt dies für Moleküle in flüssiger Phase, da hier die Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung die Relaxation stark beeinflusst. Deshalb sind zur Untersuchung solcher Prozesse angepaßte Experimente notwendig. Die Schwingungsrelaxation von mehratomigen Molekülen in flüssiger Phase erfolgt im Nano- bis Sub-Pikosekundenbereich. Deshalb sollten solche Experimente eine möglichst große Zeitauflösung bieten. Zur modenspezifischen Untersuchung ist ebenfalls eine hohe Frequenzauflösung notwendig.

Mit der Entwicklung des Lasers [7][8] als Basis für die Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse [9] lassen sich heute dynamische Prozesse mit einer Reihe von etablierten Techniken zeitaufgelöst beobachten. Für die Relaxation von Schwingungsenergie eignen sich z.B. die spontane Ramanstreuung aus angeregten Zuständen (Anregung über stimulierte Ramanstreuung [10][11] bzw. über resonante Infrarotabsorption [12][13]), die Fluoreszenzänderung nach Anregung elektronischer Zustände [14]

oder die transiente Infrarotspektroskopie (Anregung elektronischer Zustände oder resonante infrarote Schwingungsanregung (Infrarot-Doppelresonanz) [15][16]).

In der vorliegenden Arbeit wird ein Meßsystem vorgestellt, welches mit Hilfe der Anti-Stokes-Ramanspektroskopie die Beobachtung der Schwingungsenergieumverteilung und -relaxation eines Moleküls mit der Zeitauflösung einiger Pikosekunden im Spektralbereich des gesamten Schwingungsspektrums ermöglicht. Dabei werden die Moleküle durch Absorption eines intensiven Anregungsimpulses in einem Nichtgleichgewichtszustand gebracht, die Relaxation der Überschußenergie kann nachgewiesen werden. Aufgrund der Möglichkeit, alle (ramanaktiven) simultan zu erfassen, ist die spontane Ramanstreuung ideal für die Untersuchung von Relaxationsprozessen. Der Nachteil der Lichtschwäche kann durch die hocheffiziente Detektionstechnik gemildert werden. Durch die Erfassung zweier Spektren (mit und ohne Infrarotanregung) ist es möglich, nicht nur die typischen Zeitkonstanten zu bestimmen, sondern es lassen sich quantitative Aussagen über die Besetzungen der Schwingungsniveaus machen.

Durch die Anpassung des entwickelten Relaxationsmodells an die Meßdaten gewinnt die in dieser Form durchgeführte Bestimmung der Relaxationszeitkonstanten deutlich an Qualität, da das Ergebnis über die übliche Bestimmung effektiver Zeitkonstanten hinausgeht. Die Modellanpassung liefert als Ergebnis einen Satz mikroskopischer Zeitkonstanten und erlaubt somit eine Bestimmung der Umverteilungsraten zwischen zwei Schwingungsniveaus. Es wird gezeigt, daß sich auf diese Weise für die untersuchten Moleküle alle an der Relaxation der CH_2 -Streckschwingungen beteiligten Zeitkonstanten bestimmen lassen.

2 Theoretische Beschreibung

2.1 Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Materie

In der klassischen Elektrodynamik wird die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie und deren Wechselwirkung durch die Maxwellgleichungen [17] beschrieben. Für ein nicht ferromagnetisches, ungeladenes Medium mit verschwindender Leitfähigkeit läßt sich aus diesen Grundgleichungen der Elektrodynamik in der elektrischen Dipolnäherung die folgende Wellengleichung ableiten:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (2.1)$$

Der aus der linearen Optik bekannte proportionale Zusammenhang zwischen \mathbf{P} und \mathbf{E} gilt bei hohen Intensitäten im Bereich von einigen GW/cm^2 nicht mehr. Die Polarisation \mathbf{P} enthält nichtlineare Anteile \mathbf{P}^{NL} , die als eine Reihenentwicklung in Potenzen des elektrischen Feldes \mathbf{E} dargestellt und klassifiziert werden können:

$$\begin{aligned} P_i &= \varepsilon_0 \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \\ &= P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + P_i^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.2)$$

Der erste Term in dieser Entwicklung entspricht der linearen Optik, während der zweite Term $P_i^{(2)}$ Prozesse zweiter Ordnung (Frequenzverdopplung, Summen- und Differenzfrequenzerzeugung) beschreibt. Für Effekte mit intensitätsabhängigen Brechungsindex oder stimulierte Streuprozesse ist $P_i^{(3)}$ verantwortlich. Für die spontane Ramanstreuung nach resonanter Infrarotanregung ist der wichtige Term $P_i^{(5)}$ [18]:

$$P_i^{(5)}(\omega_R) = \varepsilon_0 \sum_{ijkl} \chi_{ijkl}^{(5)} E_j(\omega_{IR}) E_j^*(\omega_{IR}) E_k(\omega_G) E_k^*(\omega_G) E_l(\omega_R), \quad (2.3)$$

dabei ist ω_R die Frequenz des Raman-Streulichts, ω_{IR} die der Infrarotanregung und ω_G ist die Frequenz des Abfrageimpulses. Im allgemeinen Fall besteht $\chi^{(5)}$, ein Tensor sechster Stufe, aus 729 Komponenten, was die Beschreibung unübersichtlich und die Rechnung sehr aufwendig macht. Für die übersichtliche Beschreibung des Experiments wird der Meßprozeß zunächst in die beiden Teilprozesse resonante Anregung einer Molekülschwingung (siehe folgenden Abschnitt 2.2) und spontane Ramanstreuung (Abschnitt 2.3) zerlegt.

2.2 Besetzungsdynamik von Molekülen

2.2.1 Schwingungsanregung (Zwei-Niveau-Modell)

Für die Beschreibung der resonanten Anregung genügt es aufgrund der anharmonischen Verschiebung höherer Schwingungsniveaus, das Modell eines Zwei-Niveau-Systems mit Grundzustand und angeregtem Zustand zu betrachten. Die Beschreibung soll halbklassisch erfolgen. Das einfallende elektromagnetische Feld wird mit

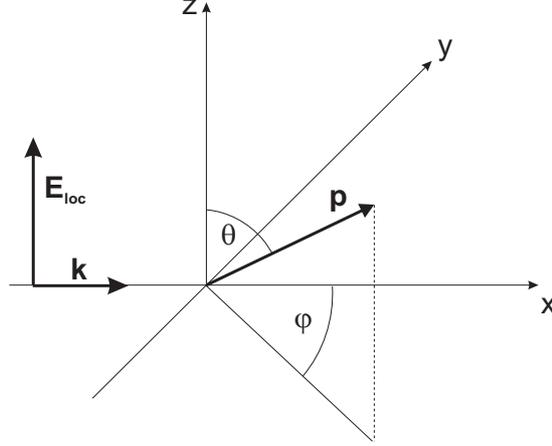


Abbildung 2.1: Koordinatensystem zur Beschreibung der Anregung, \mathbf{p} steht für das mikroskopische Dipolmoment, \mathbf{E} für den elektrischen Feldvektor und \mathbf{k} für die Ausbreitungsrichtung des Lichtes

den klassischen Wellengleichungen beschrieben, während die Beschreibung des Molekülsystems quantenmechanisch erfolgt. Die Kopplung eines einfallenden elektromagnetischen Feldes mit einer Molekülschwingung wird durch den Hamiltonoperator

$$H = H_0 + pE_{loc} \cos \theta \quad (2.4)$$

beschrieben. H_0 beschreibt das ungestörte System, p ist der Dipoloperator und E_{loc} das lokale elektrische Feld, welches als Fehlerkorrektur über den Lorentzfaktor $(n^2 + 2)/3$ mit dem einfallenden Feld verknüpft werden kann. θ ist der Winkel zwischen Dipolachse und Feldstärkevektor (vgl. Abbildung 2.1). Mit Hilfe des Dichtematrixformalismus wird nun die Bewegungsgleichung des Systems aufgestellt. Der Erwartungswert des Dipolmoments kann angesetzt werden als

$$\langle p \rangle = \frac{1}{2} \langle p \rangle e^{i(kx - \omega_{01}t)} + c.c. \quad (2.5)$$

Aus den mikroskopischen Dipolmomenten folgt für die makroskopische Polarisation

$$\mathbf{P}_{NL}(\theta, x, t) = \rho(\theta, x, t) \langle p(\theta, x, t) \rangle. \quad (2.6)$$

Unter der Annahme, daß die Laserfrequenz sehr nahe bei der Resonanz liegt, erhält man folgende Ratengleichungen [19]:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -\frac{I\sigma_{01}}{\hbar\omega} \cos^2(\theta) \mathfrak{L}\left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma}\right) [N_0(\theta) - N_1(\theta)] + \frac{n_1(\theta)}{T_1} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{I\sigma_{01}}{\hbar\omega} \cos^2(\theta) \mathfrak{L}\left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma}\right) [N_0(\theta) - N_1(\theta)] - \frac{n_1(\theta)}{T_1}. \quad (2.8)$$

σ_{01} bezeichnet dabei den Spitzenwert des Wirkungsquerschnitts, I ist die Intensität und $\mathfrak{L}\left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma}\right)$ steht für eine Lorentzlinie der Halbwertsbreite (HWHM) Γ . T_1 und

T_2 sind die Zeitkonstanten von Energie- bzw. Phasenrelaxation. Es gelten folgende Zusammenhänge:

$$\sigma_{01} = \frac{4\pi^2_0\omega T_2(n^2 + 2)^2}{9\hbar cn}, \quad \mathfrak{L}\left(\frac{\Delta\omega}{\Gamma}\right) = \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\Delta\omega)^2}, \quad \Gamma = \frac{1}{T_2}. \quad (2.9)$$

Man beachte, daß die Linienbreite Γ im allgemeinen kleiner ist als die der konventionellen Infrarot- bzw. Ramanspektroskopie, da sie nur den Anteil der Phasen-, nicht jedoch den der Orientierungsrelaxation enthält.

2.2.2 Reorientierung der Moleküle

Die durch den polarisierten Anregungsimpuls erzeugte anisotrope Verteilung verschwindet innerhalb einiger Pikosekunden durch die Rotation der Moleküle [20]. Das Modell der isotropen Rotationsdiffusion [23][22] fügt den Ratengleichungen (2.7) und (2.8) zusätzlich den Term

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_i(\theta', y', t) = \dots - DL\rho_i(\theta', y', t) \quad (2.10)$$

hinzu. Dabei bezeichnet L den Drehimpulsoperator und D die Diffusionskonstante. Die Symmetrie der Besetzungsdichten ρ_i bietet die Möglichkeit, sie in eine Reihe von Legendre-Polynomen $P_j(\cos\theta')$ zu entwickeln:

$$\rho_i(\theta', x', t) = \frac{N_i(x', t)}{4\pi} \sum_{i,j \text{ gerade}} c_{i,j}(x', t) P_j(\cos\theta'). \quad (2.11)$$

Das Integral läßt sich über die Projektion der Anregungsdichten ρ_i auf die Richtungen parallel und senkrecht zur Polarisation des Anregungsimpulses auswerten:

$$\begin{aligned} N_i(y', t) &= \int_{4\pi} \rho_i d\Omega' = \underbrace{\int_{4\pi} \cos^2(\theta') \rho_i d\Omega'}_{N_i^{\parallel}(y', t)} + 2 \underbrace{\int_{4\pi} \sin^2(\theta') \cos^2(\Phi') \rho_i d\Omega'}_{2N_i^{\perp}(y', t)} \\ &= N_i^{\parallel}(y', t) + 2N_i^{\perp}(y', t). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Im Ergebnis lassen sich die Besetzungsdichten durch die effektive Konzentration der parallel (N^{\parallel}) bzw. senkrecht (N^{\perp}) orientierten Moleküle ausdrücken. Mit (2.11) und

(2.12) lassen sich die Ratengleichungen schreiben [18]:

$$\frac{\partial N_0^{\parallel}}{\partial t} = -I_{01} \left(\frac{27}{35} \delta_{0,1}^{\parallel} - \frac{6}{35} \delta_{0,1}^{\perp} + \frac{8}{315} \Delta_{0,1} \right) + \frac{N_1^{\parallel}}{T_1} - \frac{2}{3} \eta_0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial N_0^{\perp}}{\partial t} = -I_{01} \left(\frac{4}{35} \delta_{0,1}^{\parallel} - \frac{3}{35} \delta_{0,1}^{\perp} + \frac{4}{315} \Delta_{0,1} \right) + \frac{N_1^{\perp}}{T_1} + \frac{1}{3} \eta_0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial N_0 c_{0,4}}{\partial t} = -I_{01} \left(\frac{60}{35} (\delta_{0,1}^{\parallel} - \delta_{0,1}^{\perp}) + \frac{39}{77} \Delta_{0,1} \right) + \frac{N_1^{\parallel} c_{1,4}}{T_1} - \frac{10}{3} \frac{N_0 c_{0,4}}{\tau_R} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial N_1^{\parallel}}{\partial t} = I_{01} \left(\frac{27}{35} \delta_{0,1}^{\parallel} - \frac{6}{35} \delta_{0,1}^{\perp} + \frac{8}{315} \Delta_{0,1} \right) - \frac{N_1^{\parallel}}{T_1} - \frac{2}{3} \eta_0 \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial N_1^{\perp}}{\partial t} = I_{01} \left(\frac{4}{35} \delta_{0,1}^{\parallel} - \frac{3}{35} \delta_{0,1}^{\perp} + \frac{4}{315} \Delta_{0,1} \right) - \frac{N_1^{\perp}}{T_1} + \frac{1}{3} \eta_0 \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial N_1 c_{0,4}}{\partial t} = I_{01} \left(\frac{60}{35} (\delta_{0,1}^{\parallel} - \delta_{0,1}^{\perp}) + \frac{39}{77} \Delta_{0,1} \right) - \frac{N_1^{\parallel} c_{1,4}}{T_1} - \frac{10}{3} \frac{N_1 c_{0,4}}{\tau_R}. \quad (2.18)$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\Delta_{0,1} = N_0 c_{0,4} - N_1 c_{0,4} \quad (2.19)$$

$$\delta_{0,1}^{\parallel, \perp} = N_0^{\parallel, \perp} - N_1^{\parallel, \perp} \quad (2.20)$$

$$\eta_i = \frac{N_i^{\parallel} - N_i^{\perp}}{\tau_R} \quad (2.21)$$

$$I_{01} = \frac{I(y', t) \sigma_{01}}{\hbar \omega} \mathfrak{L} \left(\frac{\Delta \omega}{\Gamma} \right) \quad (2.22)$$

Die Rotationszeitkonstante ergibt sich aus $\tau_R = (6D)^{-1}$. Dieses System von Gleichungen beschreibt die Schwingungsanregung und Relaxation in einem homogenen Zwei-Niveau-System inklusive Rotation.

2.2.3 Schwingungsrelaxation realer Molekülsysteme

Eine Relaxation der Besetzung vom angeregten in den Grundzustand bzw. die Umverteilung der Schwingungsenergie ausschließlich auf thermische Freiheitsgrade, etwa Translations- und Rotationsfreiheitsgrade, ist bei den hier untersuchten Molekülschwingungen sehr unwahrscheinlich, da die Energiedifferenz zwischen angeregten Fundamentalschwingungen und den thermischen Niveaus zu groß ist [21]. Die Relaxation der Schwingungsenergie erfolgt vielmehr durch eine schrittweise Umverteilung der Besetzung in tiefer gelegene Schwingungsniveaus, dabei erfolgt immer auch ein Energieübertrag auf Rotations- und Translationsfreiheitsgrade.

Da im Normalfall an einer Relaxation von Schwingungsenergie mehrere Schwingungsniveaus eines Moleküls beteiligt sind, muß die Einschränkung des Zwei-Niveau-Systems aufgehoben werden. Diese Schwingungsniveaus werden als zusätzliche Niveaus N_m in das System (2.13) bis (2.18) aufgenommen. Das System wird formal

erweitert, indem die Terme N_1/T_1 bzw. $N_1 c_{1,4}/T_1$ auf der rechten Seite durch [18]

$$\sum_{j \neq i} \frac{N_j^{\parallel, \perp}}{\tau_{ji}} - \frac{N_i^{\parallel, \perp}}{\tau_{ij}} \quad \text{bzw.} \quad \sum_{j \neq i} \frac{N_j c_{j,4}}{\tau_{ji}} - \frac{N_i c_{i,4}}{\tau_{ij}}$$

ersetzt werden. Unter der Annahme des „Principle of detailed Balance“ kann mit $\Delta\omega$ als Frequenzabstand, der Boltzmannkonstanten k_B und der Temperatur T zwischen Hin- und Rückrelaxation die Relation

$$\tau_{ji} = \tau_{ij} \exp\left(-\frac{\hbar\Delta\omega}{k_B T}\right), \quad (2.23)$$

hergestellt werden. Dieses Prinzip sagt, daß die Besetzungen im thermischen Gleichgewicht ($t \rightarrow \infty$) über den Boltzmann-Faktor verknüpft sind [31].

Diese inhomogenen Ratengleichungen lassen sich im allgemeinen nur numerisch lösen, eine analytische Lösung ist für Spezialfälle möglich. Betrachtet man das System zu späten Zeiten, zu denen der Anregungsimpuls das System bereits verlassen hat, läßt sich das dann vereinfachte Ratengleichungssystem formal analytisch lösen. Dies führt zur Diagonalisierung einer Ratenmatrix (Eigenwertproblem) [24] und wird daher für Systeme mit mehreren Energieniveaus aufwendig.

2.3 Theorie der spontanen Ramanstreuung

2.3.1 Klassische Theorie

Ausgangspunkt für die Beschreibung der spontanen Ramanstreuung auf der Grundlage der klassischen Elektrodynamik ist ein einzelnes ortsfestes Molekül ohne Berücksichtigung der Rotation, die Atomkerne können jedoch um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Die Polarisierbarkeit α eines Atoms wird dabei über das lokale elektrische Feld E_{loc} definiert [26]:

$$p = \alpha E_{loc}, \quad (2.24)$$

wobei p für das Dipolmoment steht. Zu beachten ist, daß das hier verwendete lokale Feld verschieden von E_{loc} in Gleichung (2.4) ist. Die Polarisierbarkeit ist eine atomare Eigenschaft und hängt von den Kernkoordinaten ab. Für ein nicht kugelförmiges Atom bzw. Molekül ist α ein Tensor und kann als Reihenentwicklung jeder einzelnen Komponente dargestellt werden:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 q_k q_l + \dots \quad (2.25)$$

Dabei ist $(\alpha_{ij})_0$ der Wert von α_{ij} im Gleichgewichtszustand, q_k, q_l, \dots sind die Normalkoordinaten der Schwingung mit der Kreisfrequenz $\omega_k, \omega_l, \dots$. Die Summation erfolgt über alle Normalkoordinaten. Bricht man die Reihenentwicklung nach dem zweiten Glied ab (harmonische Näherung), so folgt aus Gleichung (2.25):

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + (\alpha'_{ij})_k q_k \quad \text{mit} \quad (\alpha'_{ij})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \quad (2.26)$$

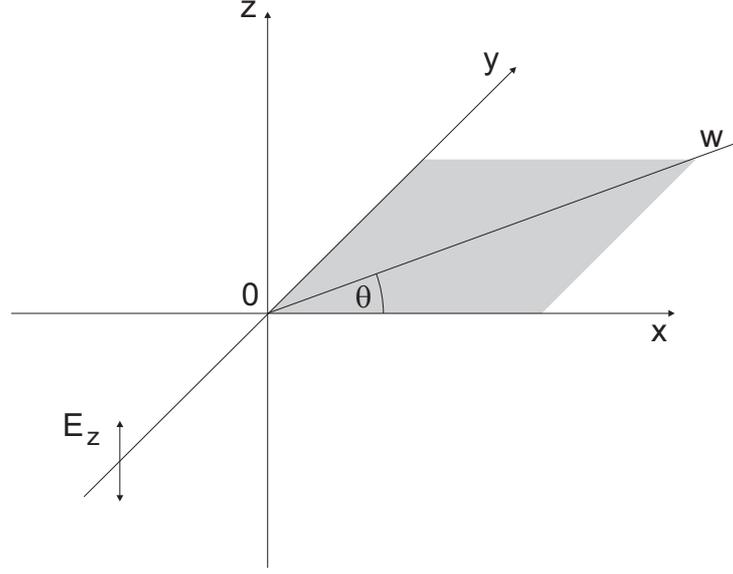


Abbildung 2.2: Einstrahl- und Detektionsgeometrie

als Komponenten des Raman-Tensor, welcher die Änderung der Polarisierbarkeit charakterisiert. Der Polarisierbarkeitstensor α_k läßt sich dann im harmonischen Fall mit $q_k = q_{0k} \cos(\omega_k t + \phi_k)$ darstellen als:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k q_{0k} \cos(\omega_k t + \phi_k). \quad (2.27)$$

Unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t$ ergibt sich nach Gleichung (2.24) eine lineare induzierte Polarisation

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(1)} &= \alpha_k \cdot \mathbf{E} \\ &= \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t + \alpha'_k \cdot \mathbf{E}_0 q_{0k} \cos \omega_0 t \cos(\omega_k t + \phi_k) \\ &= \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} q_{0k} \alpha'_k \cdot \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_0 - \omega_k)t - \phi_k] \\ &\quad + \frac{1}{2} q_{0k} \alpha'_k \cdot \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \phi_k]. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Der zweite Teil von Gleichung (2.28) zeigt, daß die induzierte Gesamtpolarisation $\mathbf{P}^{(1)}$ aus drei Komponenten besteht, welche mit verschiedenen Frequenzen verknüpft sind. Während der erste Summand $\mathbf{P}^{(1)}(\omega_0)$ für die elastische Rayleighstreuung verantwortlich ist, beschreiben der zweite bzw. der dritte Term $\mathbf{P}^{(1)}(\omega_0 - \omega_k)$ und $\mathbf{P}^{(1)}(\omega_0 + \omega_k)$ die inelastische Stokes- bzw. Antistokes-Ramanstreuung.

Bei der Berechnung der Streuintensität geht man von einem klassischen Dipol aus. Seine in eine Raumrichtung abgestrahlte Leistung beträgt [17]:

$$d\Phi = \frac{\pi^2 c \tilde{\nu}^4 P_0^2 \sin^2 \theta d\Omega}{2\varepsilon_0}, \quad (2.29)$$

dabei ist $\tilde{\nu} = \omega/2\pi c$ mit der Kreisfrequenz ω verknüpft und P_0 die Amplitude des Dipols. θ ist der Winkel zwischen Dipolachse und Detektionsrichtung und $d\Omega$ das Raumwinkelement. Aus (2.29) folgt für die Intensität:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\pi^2 c \tilde{\nu}^4 P_0^2 \sin^2 \theta}{2\varepsilon_0}. \quad (2.30)$$

Nun kann man P aus Gleichung (2.28) in (2.30) einsetzen und erhält die Streuintensität für die Ramanstreuung eines ortsfesten Moleküls ohne Berücksichtigung der Rotation:

$$I_{S/AS}(\theta) = \frac{\pi^2 c}{2\varepsilon_0} (\tilde{\nu}_0 \mp \tilde{\nu}_k)^4 \left[\left\{ (a'_{xz})_k^2 + (a'_{zz})_k^2 \right\} \sin^2 \theta + \left\{ (a'_{yz})_k^2 + (a'_{zz})_k^2 \right\} \cos^2 \theta \right] E_{0z}^2 q_{0k}^2. \quad (2.31)$$

$I_{S/AS}(\theta)$ bedeutet die Streuintensität für eine einfallende, senkrecht zur Streuebene polarisierte Welle mit $E_x = E_y = 0$ und $E_z \neq 0$ in eine durch θ festgelegte Raumrichtung (vgl. Abbildung 2.2).

Bei der Erweiterung des Modells der Ramanstreuung eines einzelnen Moleküls auf N Moleküle geht man von der Amplitude des induzierten Dipolmoments P_0 eines einzelnen Moleküls für jeweils eine Orientierung aus und mittelt dann über alle möglichen Orientierungen. Für die Streuintensität ergibt sich [28]:

$$I_{S/AS} = N \frac{\pi^2 c}{2\varepsilon_0} (\tilde{\nu}_0 \mp \tilde{\nu}_k)^4 \left[\frac{45(a')_k^2 + 7(\gamma')_k^2}{45} \right] E_{0z}^2 q_{0k}^2. \quad (2.32)$$

Die klassische Theorie liefert sowohl die richtigen Frequenzpositionen als auch die richtigen Polarisationsverhältnisse. Sie ist aber nicht in der Lage, das Verhältnis von Stokes- und Antistokes-Intensität zu beschreiben. Deshalb ist eine Erweiterung dieses klassischen Modells notwendig. Dazu sollen die elektromagnetischen Felder weiterhin klassisch, das Molekülsystem jedoch quantenmechanisch beschrieben werden. Es wird sich zeigen, daß sich mit der folgenden, teilweise quantenmechanischen Behandlung der Ramanstreuung einige Änderungen an den Gleichungen für die gestreuten Intensitäten ergeben. Diese zerstören jedoch nicht den grundlegenden Zusammenhang, der bisher dargestellt wurde. Es wird notwendig, die klassische Schwingungsamplitude q_{0k} durch einen quantenmechanischen Amplitudenfaktor zu ersetzen.

2.3.2 Halbklassische Beschreibung

In der Quantentheorie ist die Emission bzw. Absorption von Strahlung immer mit einem Übergang des Systems von einem zum anderen diskreten Energieniveau verbunden. Dabei ist die Strahlung selbst quantisiert. Beim Übergang von der klassischen zur quantenmechanischen Beschreibung werden die klassischen Größen durch die Erwartungswerte der entsprechenden Operatoren ersetzt. Für das Dipolmoment folgt:

$$\mathbf{P}_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{\mathbf{P}} | \Psi_i \rangle, \quad (2.33)$$

Ψ_i und Ψ_f bezeichnen die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes, $\hat{\mathbf{P}}$ ist der entsprechende Dipoloperator. Im Falle direkter Absorption steht $\hat{\mathbf{P}}$ für den Operator des permanenten Dipolmoments des Systems, bei Streuprozessen steht $\hat{\mathbf{P}}$ für den des induzierten Dipolmoments. Sowohl die Wellenfunktionen als auch die Operatoren sind zeitabhängige Funktionen der Molekülkoordinaten. Aus Gleichung (2.28) ergibt sich bei quantenmechanischer Betrachtungsweise für den Erwartungswert der Amplitude:

$$[\mathbf{P}_0^{(1)}]_{fi} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\alpha} | \psi_i \rangle \cdot \mathbf{E}_0, \quad (2.34)$$

wobei ψ_i und ψ_f nun für die zeitunabhängigen Wellenfunktionen stehen. Der Polarisierbarkeitstensor $\boldsymbol{\alpha}$ ist eine Funktion aller Koordinaten des Systems. Zu beachten ist, daß der Feldstärkevektor außerhalb des Raumintegrals steht. Diese Approximation gilt nur, wenn die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts groß gegenüber den Molekülabmessungen ist, die Feldstärke also über die Länge des Moleküls als konstant angesehen werden kann. Für ein Molekülsystem mit Abmessungen im Bereich von einigen Angström und Wellenlängen im sichtbaren Bereich sollte dies erfüllt sein. Unter Berücksichtigung des Vektorcharakters von \mathbf{P} und \mathbf{E} sowie der Tensorreigenschaften von $\boldsymbol{\alpha}$ ergeben sich die Komponenten von $[\mathbf{P}_0^{(1)}]_{fi}$ in der festgelegten Einstrahlgeometrie (vgl. Abbildung 2.2) zu:

$$\begin{aligned} [P_{0x}^{(1)}]_{fi} &= [\alpha_{xz}]_{fi} E_{0z} \\ [P_{0y}^{(1)}]_{fi} &= [\alpha_{yz}]_{fi} E_{0z} \\ [P_{0z}^{(1)}]_{fi} &= [\alpha_{zz}]_{fi} E_{0z} \end{aligned} \quad (2.35)$$

mit den zu den Komponenten des Polarisierbarkeitstensors gehörenden Matrixelementen

$$\begin{aligned} [\alpha_{xz}]_{fi} &= \langle \psi_f | \alpha_{xz} | \psi_i \rangle, \\ [\alpha_{yz}]_{fi} &= \langle \psi_f | \alpha_{yz} | \psi_i \rangle, \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.36)$$

für den Übergang $f \leftrightarrow i$. Es ist zu sehen, daß die Gleichungen (2.35) der klassischen Gleichung (2.28) sehr ähnlich sind. Die Elemente des Polarisierbarkeitstensors werden durch die Matrixelemente ersetzt. Gleichung (2.35) beschreibt sowohl Rayleigh- als auch Ramanstreuung. Im ersten Fall stimmen Anfangs- und Endzustand überein, im zweiten Fall unterscheiden sich diese.

Die zeitunabhängigen Wellenfunktionen ψ lassen sich in zwei Teile separieren [29]:

$$\psi = \phi \Theta, \quad (2.37)$$

dabei beschreibt ϕ die Schwingungen und Θ steht für die Rotationswellenfunktion. Für die Separation von Schwingungs- und Rotationswellenfunktion müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- die Frequenz des eingestrahnten Lichts muß groß gegenüber den Frequenzen der Rotations- bzw. Schwingungsübergänge sein,

- die Frequenz des eingestrahlenen Lichts muß klein gegenüber den Frequenzen eines elektronischen Übergangs sein,
- der elektronische Grundzustand darf nicht entartet sein.

Für die Matrixelemente der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors folgt

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \langle \phi_f \Theta_f | \alpha_{xy} | \phi_i \Theta_i \rangle. \quad (2.38)$$

Mit x, y, z als festes Laborkoordinatensystem und x', y', z' als Molekülkoordinatensystem ergibt sich aus (2.38)

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \sum_{x'y'} [\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} \langle \Theta_{R^f} | \cos(xx') \cos(yy') | \Theta_{R^i} \rangle \quad (2.39)$$

mit

$$[\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} = \langle \phi_{v^f} | \alpha_{x'y'} | \phi_{v^i} \rangle. \quad (2.40)$$

In diesen Gleichungen sind v^i und v^f die Schwingungsquantenzahlen, R^i und R^f die Rotationsquantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes.

In Analogie zum Abschnitt 2.3.1 kann jede Komponente des Polarisierbarkeitstensors als Reihenentwicklung in Normalkoordinaten analog zu Gleichung (2.25) dargestellt werden. Aus (2.40) folgt:

$$[\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} = (\alpha_{x'y'})_0 \langle \phi_{v^f} | \phi_{v^i} \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial q_k} \right)_0 \langle \phi_{v^f} | q_k | \phi_{v^i} \rangle. \quad (2.41)$$

In harmonischer Näherung kann jede Schwingungswellenfunktion durch ein Produkt von Wellenfunktionen der Normalschwingungen des harmonischen Oszillators ausgedrückt werden. Für ϕ_{v^i} und ϕ_{v^f} läßt sich schreiben:

$$\phi_{v^i} = \prod_k \phi_{v_k^i}(q_k) \quad (2.42)$$

$$\phi_{v^f} = \prod_k \phi_{v_k^f}(q_k), \quad (2.43)$$

$\phi_{v_k^i}(q_k)$ und $\phi_{v_k^f}(q_k)$ sind die Wellenfunktionen der Normalschwingungen des harmonischen Oszillators mit den zugehörigen Quantenzahlen v_k^i und v_k^f . Multipliziert wird über alle Normalkoordinaten. Setzt man (2.42) und (2.43) in Gleichung (2.41) ein, so folgt:

$$\begin{aligned} [\alpha_{x'y'}]_{v^f v^i} &= (\alpha_{x'y'})_0 \langle \prod_k \phi_{v_k^f}(q_k) | \prod_k \phi_{v_k^i}(q_k) \rangle \\ &+ \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial q_k} \right)_0 \langle \prod_k \phi_{v_k^f}(q_k) | q_k | \prod_k \phi_{v_k^i}(q_k) \rangle. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Zur weiteren Betrachtung werden nun die Eigenschaften der Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators verwendet [30]:

$$\langle \phi_{v_k^f}(q_k) | \phi_{v_k^i}(q_k) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } v_k^f \neq v_k^i \\ 1 & \text{für } v_k^f = v_k^i \end{cases} \quad (2.45)$$

$$\langle \phi_{v_k^f}(q_k) | q_k | \phi_{v_k^i}(q_k) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } v_k^f = v_k^i \\ (v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{v_k} & \text{für } v_k^f = v_k^i + 1 \\ (v_k^i)^{\frac{1}{2}} b_{v_k} & \text{für } v_k^f = v_k^i - 1 \end{cases} \quad (2.46)$$

mit

$$b_{v_k}^2 = \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_k} \quad (2.47)$$

als quantenmechanisches Analogon zur klassischen Amplitude q_{0k} .

Mit Hilfe von (2.45) und (2.46) läßt sich Gleichung (2.41) auswerten. Der erste Term ist wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen nur dann ungleich Null, wenn sich keine Schwingungsquantenzahl beim Übergang vom Anfangs- zum Endzustand ändert. Der erste Term beschreibt demnach die Rayleighstreuung und stimmt mit der klassischen Beschreibung überein. Für die Ramanstreuung steht der zweite Term in Gleichung (2.41). Dieser Term verschwindet, wenn für alle Normalmoden k die Schwingungsquantenzahlen vor und nach dem Übergang übereinstimmen ($v_k^f = v_k^i$). Ist für nur eine Normalmode j diese Bedingung nicht erfüllt und ändert sich die Schwingungsquantenzahl v_j^i im Anfangszustand in $v_j^f = v_j^i \pm 1$ im Endzustand, so ist der Term von Null verschieden. Dabei entspricht $\Delta v_k = 1$ ($v_j^f = v_j^i + 1$) der Stokes-Ramanstreuung und $\Delta v_k = -1$ ($v_j^f = v_j^i - 1$) der Antistokes-Ramanstreuung.

Für die Matrixelemente der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors folgt dann im Fall der Stokes- und Antistokes-Ramanstreuung:

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_k^i+1, v_k^i} = (v_k^i + 1)^{\frac{1}{2}} b_{v_k} (\alpha'_{x'y'})_k \quad (2.48)$$

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_k^i-1, v_k^i} = (v_k^i)^{\frac{1}{2}} b_{v_k} (\alpha'_{x'y'})_k. \quad (2.49)$$

Es muß betont werden, daß die Auswahlregel (2.46) nur in harmonischer Näherung gilt.

Bei normalen Raumtemperaturen (300K) befindet sich ein Teil der Moleküle im Grundzustand ($v_k^i = 0$), der andere Teil ist angeregt und befindet sich in einem höheren Schwingungsniveau ($v_k^i = 1, 2, \dots$). In einem Ensemble von N Molekülen hängt die Streuung für einen gegebenen Übergang $v_k^i + 1 \leftarrow v_k^i$ vom Wert $N(v_k^i + 1)\rho_{v_k^i}$ ab, wobei $\rho_{v_k^i}$ der relative Anteil der Moleküle im Zustand v_k^i ist und der Besetzungsdichte des Zustandes entspricht. In harmonischer Näherung sind die Wellenzahlen der Schwingungsübergänge $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$, $3 \leftarrow 2$ gleich, so daß sich die gesamte Streuintensität aus der Summation von $N(v_k^i + 1)\rho_{v_k^i}$ über alle i der gegebenen Mode k ergibt. Aus dem Boltzmann-Gesetz folgt für die Besetzungsdichte $\rho_{v_k^i}$ im thermischen Gleichgewicht [31]:

$$\frac{\rho_{v_k^i}}{N} = \frac{e^{-v_k^i hc \tilde{\nu}_k / k_B T}}{\sum_i^\infty e^{-v_k^i hc \tilde{\nu}_k / k_B T}} \quad (2.50)$$

und im Fall der Stokes- bzw. Antistokes-Streuung wird der Faktor $(v_k + 1)$ in (2.48) zu

$$g_k \sum_{v_k=0}^{\infty} (v_k + 1) \rho_{v_k} = \frac{g_k N}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}_k/k_B T}} \quad (2.51)$$

$$g_k \sum_{v_k=0}^{\infty} (v_k) \rho_{v_k} = \frac{g_k N}{e^{hc\tilde{\nu}_k/k_B T} - 1}, \quad (2.52)$$

g_k gibt hier den Entartungsgrad der Schwingung an. Mit den Winkelmittlungen folgt für die Stokes-Intensität

$$I_S = \frac{g_k h N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{16 \varepsilon_0 \tilde{\nu}_k (1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/k_B T))} \left[\frac{45(a')_k^2 + 7(\gamma')_k^2}{45} \right] E_{0z}^2, \quad (2.53)$$

für die Antistokes-Intensität ergibt sich:

$$I_{AS} = \frac{g_k h N (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4}{16 \varepsilon_0 \tilde{\nu}_k (\exp(hc\tilde{\nu}_k/k_B T) - 1)} \left[\frac{45(a')_k^2 + 7(\gamma')_k^2}{45} \right] E_{0z}^2. \quad (2.54)$$

2.4 Ramanstreuung nach Infrarotanregung

Durch die Kombination der im Kapitel 2.2 dargestellten Entwicklung der durch einen Infrarotimpuls erzeugten Besetzungsdichte mit den Formalismen zur Berechnung der Raman-Streuintensität (2.3.2) gelangt man zu einem Ausdruck für die Ramanstreuung nach einer resonanten Infrarotanregung.

Da nach 2.3.2 im Ramanspektrum Ober- und Kombinationstöne nicht direkt beobachtet werden können, läßt sich nicht unterscheiden, ob ein Schwingungszustand in einem Molekül mehrfach oder in mehreren Molekülen einfach besetzt ist. Die Besetzungsdichte kann deshalb nicht als Besetzungsdichte ρ_{v_k} gedeutet werden, sondern entspricht der mittleren Besetzungsdichte ρ_k der Zustände k . Man kann annehmen, daß die durch den Infrarotimpuls entstandene Besetzungsdichte durch Übergänge der Art $(v_k = 0 \rightarrow v_k = 1)$ entstanden ist.

Der Übergang von einem Molekül zum Ensemble von N Molekülen wird vollzogen, indem der Faktor $(v_k^i + 1)$ in der Gleichung (2.48) für die Stokes-Intensität durch:

$$g_k \sum_{v_k=0}^{\infty} (v_k + 1) \rho_{v_k} - \rho_k(0 + 1) + \rho(1 + 1) = \frac{g_k N}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}_k/k_B T}} + \rho_k \quad (2.55)$$

ersetzt wird. Für die Antistokes-Intensität wird der Faktor (v_k^i) durch

$$g_k \sum_{v_k=0}^{\infty} (v_k) \rho_{v_k} - \rho_k \cdot 0 + \rho_k \cdot 1 = \frac{g_k N}{e^{hc\tilde{\nu}_k/k_B T} - 1} + \rho_k. \quad (2.56)$$

ersetzt. Der durch ρ_k entstehende zusätzliche Streubeitrag wird mit $\Delta I_{S/AS}$ bezeichnet. Die Anisotropie der Besetzungsdichte ρ_k muß bei der Orientierungsmittlung

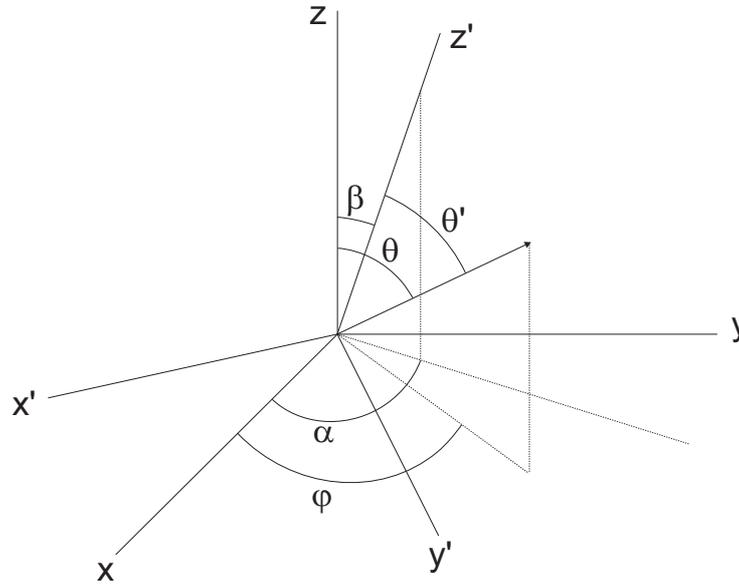


Abbildung 2.3: Relative Lage der Koordinatensysteme zur Verwendung des Additionstheorems der Kugelflächenfunktionen

Berücksichtigung finden. Dazu wird der Streubeitrag vor der Orientierungsmittelung mit der Besetzungszahl ρ_k gewichtet [34][35].

Nach (2.11) kann die Besetzungsdichte in eine Reihe von Legendre-Polynomen entwickelt werden. Unter Berücksichtigung, daß im allgemeinen Fall das Koordinatensystem der Infrarotabsorption nicht mit dem Koordinatensystem der Raman-Abfrage zusammenfällt, folgt für die Entwicklung von ρ_k [32]:

$$\begin{aligned} \rho_k(\theta', x', t) &= \frac{N_k(x', t)}{4\pi} \sum_{l \text{ gerade}} c_{k,l}(x', t) P_l(\cos \theta') & (2.57) \\ &= N_k(x, t) \sum_{l \text{ gerade}} \frac{c_{k,l}(x, t)}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\beta, \alpha) Y_{lm}(\beta, \alpha), \end{aligned}$$

Y_{lm} steht für die Kugelflächenfunktion, die Winkel α und β beschreiben die relative Lage der Koordinatensysteme zueinander (vgl. Abbildung 2.3).

Im Experiment stimmt die Propagationsrichtung des Anregungsimpulses (x') mit der Detektionsrichtung (x) überein. Damit ist $\alpha = 90^\circ$. Die Polarisationsrichtung des Anregungsimpulses ist in der verwendeten Detektions- und Einstrahlgeometrie mit der z -Achse des Raman-Abfrage-Koordinatensystems identisch, so daß $\beta = 0^\circ$ ist. Der Anregungsimpuls ist damit senkrecht zur Streuebene polarisiert.

Nach Ausführung der Orientierungsmittelung erhält man für die Änderung der

Stokes- bzw. Antistokesintensität [34][35]:

$$\begin{aligned} \Delta I_{S/AS} = & \frac{(\tilde{\nu}_0 \mp \tilde{\nu}_k)^4}{16\varepsilon_0\tilde{\nu}_k} \cdot E_{0z}^2 \cdot \int dV N_k(x, t) \\ & \cdot \left[(a'_k)^2 + \frac{7}{45}(\gamma'_k)^2 + \frac{c_{k,2}(x, t)}{15} \left(\frac{2}{21}(\gamma'_k)^2 - 4(a'_k)^2(\gamma'_k) - \frac{1}{7}(\gamma'_k) \right) \right. \\ & \left. + \frac{4}{315}c_{k,4}(x, t)(\gamma'_k)^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Der infrarote Anregungsimpuls breitet sich in in x-Richtung (Raman-Laborkoordinatensystem) aus. In der Näherung ebener Wellen ist die Besetzungsdichte in allen Punkten einer zur x-Achse senkrechten Ebene konstant. Nimmt man weiter an, daß sich die Besetzungsdichte auf einer Länge des Durchmessers des Abfrageimpulses nur wenig ändert, kann das Volumenintegral in (2.58) ausgeführt werden. Die Information über die zusätzliche Besetzung steckt sowohl in der Stokes- als auch in der Antistokes-Intensität. Da die hochfrequenten Schwingungen bei Raumtemperatur thermisch nicht besetzt sind, ist die relative Änderung auf der Antistokesseite größer. Aus (2.58) ist ersichtlich, daß im Gegensatz zu Transmissions- [20] bzw. Fluoreszenzexperimenten [36] [37] neben Termen zweiter Ordnung auch Terme vierter Ordnung zum Raman-Streusignal beitragen. Es wurde aber gezeigt, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen diese Terme vernachlässigt werden können [34]. Aus (2.58) folgt:

$$\begin{aligned} \Delta I_{AS} = & \frac{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4}{16\varepsilon_0\tilde{\nu}_k} \cdot E_{0z}^2 \cdot V N_k(t) \\ & \cdot \left[(a'_k)^2 + \frac{7}{45}(\gamma'_k)^2 + \frac{c_{k,2}(t)}{15} \left(\frac{2}{21}(\gamma'_k)^2 - 4(a'_k)^2(\gamma'_k) - \frac{1}{7}(\gamma'_k) \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Für Zeiten $t \gg \tau_R$ bzw. $t \gg t_P$ kann $c_{k,2}(t) \approx 0$ angenommen werden, es folgt für ΔI_{AS} :

$$\Delta I_{AS} \approx \frac{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4}{16\varepsilon_0\tilde{\nu}_k} \cdot E_{0z}^2 \cdot V N_k(t) \cdot \left[(a'_k)^2 + \frac{7}{45}(\gamma'_k)^2 \right]. \quad (2.60)$$

Mit Hilfe eines Stokes-Ramanspektrums ohne Infrarotanregung (2.53) läßt sich der Term $((a'_k)^2 + \frac{7}{45}(\gamma'_k)^2)$ ersetzen und man erhält einen Ausdruck, der zur relativen Besetzung n_k eines Zustandes proportional ist:

$$n_k = \frac{N_k(t)}{N} \propto \frac{g_k}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/k_B T)} \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4 I_{AS}}{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4 I_S}. \quad (2.61)$$

Dabei ist zu beachten, daß Gleichung (2.61) für die eingestellten Polarisationsverhältnisse exakt nur für Verzögerungszeiten t_D zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls gilt, die groß sind gegenüber der Impulsdauer t_P bzw. gegenüber der Rotationszeitkonstanten τ_R . Dies ist insbesondere im Bereich einiger Pikosekunden im der Auswertung zugrunde liegenden Modell zu berücksichtigen.

2.5 Mehrquantenübergänge

Die bisher vorgestellte Theorie betrachtete die Besetzungs- und Streuprozesse ausschließlich in harmonischer Näherung, nur für diese Näherung gilt auch „Fermis Goldene Regel“. Reale Potentiale zeigen mechanische und elektrische Anharmonizitäten. Das reale Potential wird durch die vollständige Taylorentwicklung:

$$\begin{aligned} V = & V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j \\ & + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots \end{aligned} \quad (2.62)$$

gegeben [39]. Dabei ist die Beschränkung auf den quadratischen Term nur für kleine Auslenkungen q_i gerechtfertigt. Die elektrische Anharmonizität ist verantwortlich für das Auftreten von Obertönen in Spektren im Zusammenhang mit Übergängen zwischen Energieniveaus, bei denen sich die Quantenzahlen um zwei oder mehr unterscheiden. Die Ursache sind quadratische und Terme höherer Ordnung im Dipolmoment [40]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_e x + \left(\frac{d^2\varepsilon}{dx^2} \right)_e x^2 + \dots \quad (2.63)$$

Durch mechanische und elektrische Anharmonizitäten kann es auch zu Mehrquantenübergängen kommen. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Mehrquantenübergänge ist jedoch deutlich geringer als für das Auftreten von Einquantenübergängen. Deshalb sind in Infrarot- und Ramanspektren die zu Einquantenübergängen gehörenden Schwingungsbanden sehr viel intensiver als die Banden von Mehrquantenübergängen.

Für größere Auslenkungen q_i können die Eigenwerte über eine Störungsrechnung bestimmt werden, bei der man vom harmonischen Potential V ausgeht und die höheren Terme der Taylorreihe (2.62) als Störpotential V' ansetzt. Der Hamiltonoperator ist mit $H_0 = T + V$ und $H' = V'$ dann:

$$H = H_0 + H'. \quad (2.64)$$

Die Lösungen

$$\psi = \sum_k c_k \psi_{v_k} \quad (2.65)$$

der Schrödingergleichung werden nach den Eigenfunktionen ψ_v des harmonischen Oszillators entwickelt. Nach dem üblichen Verfahren der Störungsrechnung wird (2.65) in die Schrödingergleichung eingesetzt, mit der konjugiert-komplexen Wellenfunktion ψ^* multipliziert und integriert. Man erhält dann die Matrixelemente

$$H_{ik} = \int \psi_{v_i}^* H' \psi_{v_k} d\tau \quad (2.66)$$

des Störungsoperators H' gebildet mit den Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators. Die Energieeigenwerte des anharmonischen Oszillators lassen sich dann für

nichtentartete Schwingungen durch

$$E_i^{anh} = E_i^0(v_1, v_2, v_3) + \sum_k \frac{H_{ik}^2}{E_i^0 - E_k^0} \quad (2.67)$$

ausdrücken. Dabei steht E_i^0 für die „ungestörten“ Energien in harmonischer Näherung und v_i für die Schwingungsquantenzahlen. Der Störanteil und damit die Verschiebung der gestörten Niveaus E_i^{anh} bzw. E_k^{anh} wird besonders groß, wenn zwei Schwingungsniveaus in harmonischer Näherung fast entartet sind ($E_i^0 \approx E_k^0$). Diese zufällige Entartung kann durch die anharmonische Kopplung beider Molekülschwingungen zur einer Resonanz führen. Eine solche Resonanz wurde erstmals von E. Fermi zwischen einem Oberton und seiner Fundamentalen in CO_2 entdeckt [38]. Das Vorhandensein einer solchen Resonanz zwischen Molekülschwingungen ist eine Möglichkeit, daß Mehrquantenübergänge intensive Spektallinien verursachen können. Dies spielt eine wichtige Rolle für die Relaxation von Schwingungsenergie in Molekülen. Da der Störoperator H' symmetrisch gegenüber allen Symmetrieeoperationen des Moleküls ist, werden seine Matrixelemente $H_{ik} = 0$, wenn ψ_{v_i} und ψ_{v_k} unterschiedliche Symmetrien haben. Daraus folgt die wichtige Einschränkung, daß nur Molekülschwingungen vom gleichen Symmetriotyp aufgrund der Anharmonizität des Potentials miteinander wechselwirken können [25]. Durch das nichtharmonische Potential werden Kopplungen zwischen den einzelnen Normalschwingungen bewirkt, d.h. jede Normalschwingung beeinflußt alle anderen Schwingungen der gleichen Symmetrie.

2.6 Stimulierte Ramanstreuung

Bei großer Laserintensität kann die Raman-Streustrahlung eine Feldstärke erreichen, bei der deren Einfluß auf die Moleküle nicht vernachlässigt werden kann. Die Wechselwirkung erfolgt gleichzeitig sowohl mit der Laserwelle der Frequenz ω_L als auch mit der Ramanwelle ω_S . Beide Wellen sind über die Molekülschwingung ω_V miteinander gekoppelt:

$$\omega_S = \omega_L + \omega_V. \quad (2.68)$$

Diese Parametrische Wechselwirkung ermöglicht einen Energieaustausch zwischen Laserwelle, die als Pumpwelle betrachtet werden kann, und der Stokes- bzw. Antistokes-Welle. Sie kann zur Ausbildung einer intensiven, gerichteten Strahlung auf den Frequenzen $\omega_{AS/S} = \omega_L \pm \omega_V$ führen. Dieses Phänomen der induzierten Ramanstreuung wurde zuerst von Woodbury et. al. [41] beobachtet und von Eckhardt [42] erklärt. Man beschreibt das Raman-Medium durch N harmonische Oszillatoren, die unter dem Einfluß beider Wellen mit der Feldstärke

$$\mathbf{E}(z, t) = \frac{1}{2} [\mathbf{E}_L e^{i(\omega_L t + k_L z)} + \mathbf{E}_S e^{i(\omega_S t + k_S z)} + c.c.] \quad (2.69)$$

eine Auslenkung erfahren. Dies führt mit Gleichung (2.24) zu einer potentiellen Energie von

$$W_{pot} = -\mathbf{p}\mathbf{E} = -\alpha(q)(E(z, t))^2. \quad (2.70)$$

Die Kraft auf ein Molekül ergibt sich dann mit Hilfe von Gleichung (2.25) zu

$$\mathbf{F}(z, t) = -grad W_{pot} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 (E(z, t))^2. \quad (2.71)$$

Nun kann die Bewegungsgleichung für die erzwungene Schwingung des Oszillators mit der Masse m und der Eigenfrequenz ω_V aufgestellt werden:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial q}{\partial t} + \omega_V q = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \frac{(E(z, t))^2}{m}. \quad (2.72)$$

Dabei ist γ die Dämpfungskonstante. Zur Lösung der Differentialgleichung (2.72) wird der Lösungsansatz

$$q = \frac{1}{2} (q_V e^{i\omega t} + c.c.) \quad (2.73)$$

verwendet. Durch Einsetzen von (2.73) in die Differentialgleichung (2.72) erhält man mit (2.69):

$$(\omega_V^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) q_V e^{i\omega t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 E_L E_S^* e^{i[(\omega_L - \omega_S)t - (k_L - k_S)z]}. \quad (2.74)$$

Der Exponentenvergleich liefert die Frequenzbedingung:

$$\omega = \omega_L - \omega_S. \quad (2.75)$$

Durch die Wechselwirkung der Moleküle mit beiden Wellen werden diese zu erzwungenen Schwingungen auf der Differenzfrequenz ω angeregt. Für die Amplitude dieser Schwingung, die sich mit den beiden Wellen im Medium fortpflanzt, erhält man aus Gleichung (2.74):

$$q_V = \frac{(\partial \alpha / \partial q)_0 E_L E_S}{2m[\omega_V^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 + i(\omega_L - \omega_S)\gamma]} e^{-i(k_L - k_S)z}. \quad (2.76)$$

Die induzierten Dipole $\mathbf{p}(\omega, z, t)$ führen zu einer Polarisation $\mathbf{P} = N\mathbf{p}$. Der Anteil \mathbf{P}_S , der für die Raman-Streuung verantwortlich ist, ist durch

$$\mathbf{P}_S = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \mathbf{E} \quad (2.77)$$

gegeben. Wird nun für q Gleichung (2.76) und für \mathbf{E} Gleichung (2.69) eingesetzt, so folgt für die nichtlineare Polarisation:

$$\mathbf{P}_S(\omega_S) = N \cdot \frac{(\partial \alpha / \partial q)_0^2 E_L^2 E_S}{4m[\omega_V^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 + i(\omega_L - \omega_S)\gamma]} e^{-i(\omega_S t - k_S z)} + c.c. \quad (2.78)$$

Die Polarisationswelle \mathbf{P}_S breitet sich durch das Medium aus. Ihr Wellenvektor \mathbf{k}_S ist identisch mit dem der Stokes-Welle, weshalb sie diese verstärken kann. Aus der Wellengleichung (2.1) folgt für das Stokes-Feld:

$$\frac{dE_S}{dz} = \frac{1}{2} N \frac{k_S}{\epsilon} E_L \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_V. \quad (2.79)$$

Setzt man q_V aus Gleichung (2.76) ein, folgt mit $\omega_V = \omega_L - \omega_S$:

$$\frac{dE_S}{dz} = \frac{N(\partial\alpha/\partial q)^2 E_L^2}{4m\epsilon i\gamma(\omega_L - \omega_S)} E_S = gE_S. \quad (2.80)$$

Die Integration von Gleichung (2.80) liefert die Amplitude

$$E_S(z) = E_S(0)e^{\frac{1}{2}g(\omega)I_L z} \quad (2.81)$$

der induzierten Stokes-Welle. Die Verstärkung des Stokes-Feldes hängt neben dem Verstärkungsfaktor $g(\omega)$, von der Intensität der eingestrahnten Laserwelle und von der Wechselwirkungslänge z beider Felder im Medium ab. Der Verstärkungsfaktor $g(\omega)$ hängt dabei vom Term $(\partial\alpha/\partial q)^2$, also von der nichtlinearen Komponente $\alpha'_{ij} = (\partial\alpha_{ij}/\partial q)_0$ des Raman-Tensors ab (vgl. Abschnitt 2.3.1)

Während bei der spontanen Raman-Streuung die Antistokes-Intensität wegen der geringen thermischen Besetzung der Moden mit einer energetischen Lage oberhalb 1000 cm^{-1} gering ist, kann dies bei der induzierten Raman-Streuung völlig anders aussehen. Durch die einfallende intensive Pumpwelle wird ein beträchtlicher Anteil der Moleküle in das angeregte Schwingungsniveau gepumpt und es läßt sich eine intensive Antistokes-Strahlung bei der Frequenz $\omega_{AS} = \omega_L + \omega_V$ beobachten.

3 Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit wurde ein System verwendet, welches eine zeitaufgelöste Messung von Ramanspektren nach resonanter Infrarotanregung erlaubt. Dieses Meßprinzip bietet ein hohes Maß an Funktionalität und eignet sich deshalb für die Beobachtung einer Vielzahl ultraschneller molekularer Prozesse. In diesem Kapitel werden die einzelnen Komponenten des Meßsystems detailliert beschrieben.

3.1 Übersicht

Die Untersuchung dynamischer Prozesse erfordert zum einen eine Impulsdauer, welche deutlich kleiner ist als die entsprechenden Zeitkonstanten der zu beobachtenden dynamischen Prozesse. Zum Anderen sollte die spektrale Breite der Impulse an die Breite der Absorptionslinien angepaßt werden. Zeitliche Dauer und spektrale Breite sind über die Bandbreitenbegrenzung miteinander verknüpft. Mit dem Raman-Spektrometer läßt sich die spontane Ramanstreuung einer durch einen intensiven Infrarotimpuls (Anregungsimpuls, Pump) angeregten Probe frequenz- und zeitaufgelöst registrieren. Die Impulserzeugung erfolgt in einem blitzlampengepumpten Nd:YLF-Lasersoszillator. Anschließend werden die Impulse in mehreren blitzlampengepumpten Verstärkern verstärkt und durchlaufen verschiedene Frequenzkonversionsstufen, deren Ergebnis ein Anregungsimpuls im mittleren infraroten Spektralbereich und ein grüner Abfrageimpuls ist. Über eine Verzögerungsstrecke läßt sich der Abfrageimpuls gegenüber dem Anregungsimpuls zeitlich verzögern und ermöglicht so zeitaufgelöste Messungen.

Im gesamten experimentellen Aufbau wird, bis auf wenige Ausnahmen mit horizontaler bzw. vertikaler Polarisationsrichtung der Laserimpulse gearbeitet. Die entsprechenden Polarisationsrichtungen werden über $\lambda/2$ -Verzögerungsplatten eingestellt. Weiterhin befinden sich im Strahlengang mehrere Konvex- und Konkav-Linsen, welche teilweise auch zu Linsen-Teleskopen zusammengefaßt sind. Diese dienen der Anpassung der Strahldivergenz an Aperturen optischer Kristalle. In den schematischen Darstellungen des Aufbaus sind diese in der Regel nicht dargestellt. Es soll an dieser Stelle auch darauf hingewiesen werden, das einfache Umlenkelemente wie Spiegel und Prismen in den Abbildungen zwar dargestellt, jedoch nicht einzeln bezeichnet werden.

3.2 Der Laseroszillator

Die für das Experiment verwendeten Laserimpulse werden in einem blitzlampengepumpten modengekoppelten Festkörper-Lasersoszillator erzeugt. Das aktive Lasermedium ist mit Neodym dotiertes Lithium Yttrium Fluorid (Nd:YLF), die Dotierung liegt bei ca. 1%. Dieses Lasermedium hat eine relativ lange Fluoreszenzlebensdauer des Laserübergangs und zeigt eine natürliche Doppelbrechung. Damit ist es sehr gut zur Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse geeignet. Den Aufbau des Oszillators zeigt Abb. 3.1. Der Resonator wird aus zwei planen Endspiegeln $S1$ und $S2$ gebildet, sie besitzen eine Reflektivität von jeweils 99 %. Seine optische Länge beträgt

1,5 m. Die für die stimulierte Emission notwendige Besetzungsinversion erzeugt eine Xenon-Blitzlampe. Im Oszillator breiten sich Laserimpulse aus, welche linear polarisiert sind. Dabei ist die Polarisationsrichtung parallel zur c-Achse des YLF-Kristalls, es ergibt sich eine Fundamentalwellenlänge von 1047 nm. Die Impulsverkürzung wird durch aktive und passive Modenkopplung erreicht. Der akusto-optische Modulator (AOM) moduliert die Güte des Oszillators im Takt der Umlaufs eines Impulses. Dies führt zu einer Verkürzung des im Oszillator umlaufenden Impulses bis zu Impulsdauern von etwa 100 ps (aktive Modenkopplung). Eine weitere Verkürzung des Impulses wird über die passive Modenkopplung erreicht. Die passive Modenkopplung erfolgt über Kerr-Lens-Modelocking (KLM). Dazu bilden die beiden Sammellinsen $L1$ und $L2$ das Teleskop, in dem sich eine 1 cm lange Küvette mit dem Kerr-Medium befindet. Die Blende B gehört ebenfalls zu dieser Funktionseinheit. Für das KLM wird die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Intensität ausgenutzt, dabei gilt:

$$n = n_0 + n_2 I.$$

n_2 bezeichnet die Nichtlinearität des Kerrmediums. Die Ursache für diese Abhängigkeit sind die induzierten Dipole des Kerr-Mediums, welche sich im elektrischen Feld orientieren. Im Ergebnis entsteht im Kerr-Medium ein Brechungsindexprofil, welches das Laserbündel im Oszillator ähnlich einer Linse mit intensitätsabhängiger Brennweite beeinflusst. Dadurch erfolgt für die Anteile mit hoher Intensität (Spitzen) des umlaufenden Impulses eine stärkere Fokussierung als für Anteile niedriger Intensität (Flanken). Die Verluste an der Blende B sind für die intensive Spitze des umlaufenden Impulses kleiner als für seine Flanken. Dies führt zur weiteren Verkürzung des Impulses. Als Kerr-Medium wird CS_2 eingesetzt, da dies einen vergleichsweise hohen nichtlinearen Brechungsindex n_2 besitzt. Über den Energieregelmehanismus des Feedback-Control-Modelockings (FCM) wird die im Oszillator umlaufende Energie konstant gehalten. Dazu wird von einer Photodiode das vom Endspiegel $S1$ transmittierte Signal detektiert und entsprechend die Regelspannung der Pockelszelle $PC1$

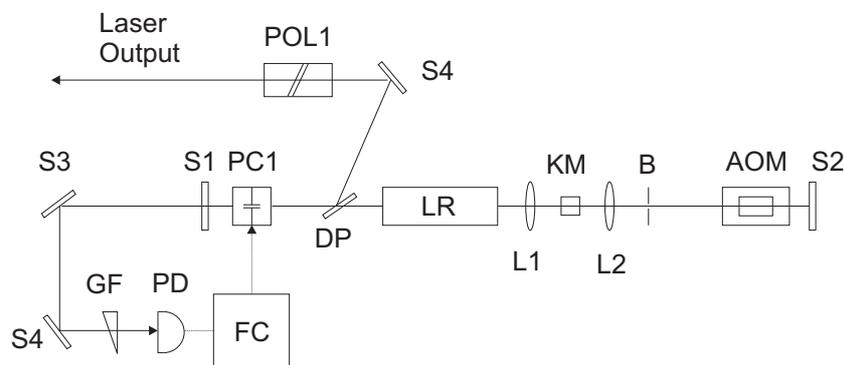


Abbildung 3.1: Aufbau des Laseroszillators

S1-S4 Spiegel, AOM akusto-optischer Modulator, PC Pockelszellen, DP Dünnschichtpolarisator, LR Nd:YLF-Laserstab mit Blitzlampe, L1 und L2 Kerr-Lens-Teleskop, KM nichtlineares Kerr-Medium, B Kerr-Lens-Blende, PD Photodiode für FCM-Regelung (FC).

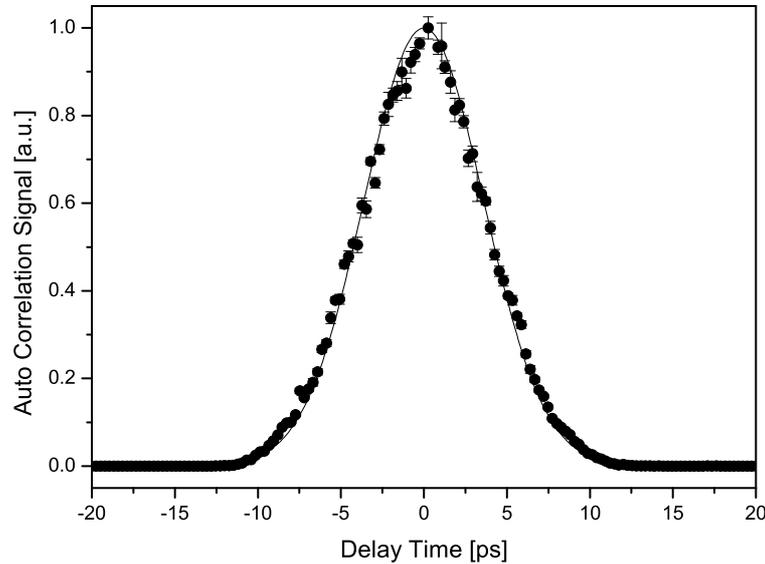


Abbildung 3.2: Autokorrelationssignal (●) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen beiden Teilimpulsen. Die durchgezogene Linie zeigt die berechnete Autokorrelationsfunktion bei Annahme eines Gaussimpulses.

verändert. Bei hoher Intensität wird die Polarisation des im Oszillator umlaufenden Impulses gedreht und somit mehr Signal am Dünnschichtpolarisator DP ausgekoppelt. Dabei arbeitet die Regelung im Bereich von 10ns, die Regelung wirkt sich also schon auf dem nächsten umlaufenden Impuls aus. Der Laseroszillator emittiert als Ergebnis einen Impulszug, der sich aus ca. 800 Einzelimpulsen zusammensetzt. Bei einem Einzelimpulsabstand von 10 ns beträgt die Länge des Impulszuges ca. $8\mu s$. Die Folgefrequenz der Impulszüge, die sog. Repetitionsrate, beträgt 60 Hz. Die Impulsdauer wurde mit einer Autokorrelationsanordnung mit Hilfe der Frequenzverdopplung in einem BBO¹-Kristall zu $t_p = 3,9 ps$ bestimmt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die durchgezogene Linie beschreibt die berechnete Autokorrelationsfunktion, wobei ein Gaussimpuls mit einer Impulsdauer von $t_p = 3,9 ps$ angenommen wurde.

3.3 Einzelimpulsselektion und Verstärkung

Für das Experiment werden jeweils ein Anregungs- und Abfrageimpuls benötigt, welche aus einem Einzelimpuls generiert werden. Dieser Einzelimpuls wird vom Impulszug getrennt, bevor dieser nachverstärkt die Frequenzkonversionsstufen durchläuft. Dies erfolgt polarisationsoptisch durch das Zusammenspiel eines Polarisators und einer vorgeschalteten Pockelszelle, indem hier ein Hochspannungsimpuls mit einer $\lambda/2$ -Spannung (ca. 8kV) und einer Dauer von ca. 10ns angelegt wird. Der Schaltzeit-

¹ β -BaB₂O₄

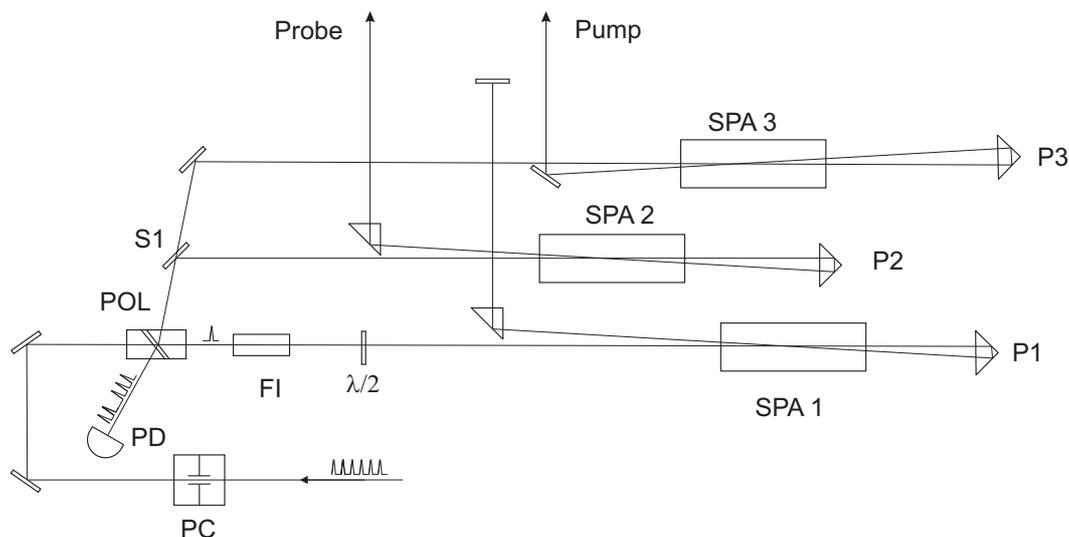


Abbildung 3.3: Verstärkeranordnung

PC Pockelszelle (Einzelimpulsselektor), *P1-P3* 89,6°-Prismen, *S1* Strahlteiler ($R=0,4$; $T=0,6$), *POL* Glan-Polarisator, *PD* Photodiode, *FI* Faraday-Isolator, $\lambda/2$ Verzögerungsplatte, *SPA1* Vorverstärker, *SPA1* Probe-Verstärker, *SPA3* Pump-Verstärker

punkt wird über ein Signal getriggert, welches aus der Verschaltung der im Impulszug auftretende Intensitätsspitze (Spike) und dem Transmissionsfenster des akustooptischen Modulators im Oszillator hervorgeht. Er ist dabei so eingestellt, daß das „Schneidfenster“ genau über einem Einzelimpuls liegt. Die Polarisation des einfallenden Lichts wird nur für diesen einen Impuls um 90° gedreht. Der Impulszug wird mit Hilfe eines Glan-Polarisators polarisationsoptisch vom Einzelimpuls abgetrennt.

Der Einzelimpuls wird dann in einem blitzlampengepumpten Nd:YLF-Vorverstärker auf eine Einzelimpulsenergie von ca. 1mJ verstärkt. Den Ein- und Ausgang dieses Verstärkers bildet der Glan-Polarisator *POL* (vgl. Abbildung 3.3). Der Eingangsimpuls wird polarisationsoptisch durch das Zusammenwirken von Polarisator *POL*, Faraday-Isolator *FI* und $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte vom verstärkten Ausgangsimpuls getrennt. Der Faraday-Isolator ist ein optisch isotroper Quatzkristall, der von einem konstanten Magnetfeld umgeben ist. Die Richtung des Magnetfelds ist parallel zur optischen Achse des Kristalls, die Feldstärke ist so gewählt, daß das den Kristall durchlaufende Licht eine Polarisationsdrehung von 45° erfährt (Faraday-Effekt). Dabei ist die Drehrichtung von der Durchlaufrichtung unabhängig [55]. Der vom Polarisator transmittierte, horizontal linear polarisierte Einzelimpuls wird im Faraday-Isolator in seiner Polarisation um 45° gedreht. Die $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte dreht die Polarisation (abhängig von der Durchlaufrichtung) um weitere 45°, die Polarisationsrichtung ist nun vertikal. Der Impuls durchläuft dann den blitzlampengepumpten Nd:YLF-Verstärker insgesamt viermal, dabei ist der Nd:YLF-Kristall so orientiert, daß seine c-Achse parallel zur Polarisationsrichtung der Impulses (vertikal) verläuft. Mit Hilfe eines 89,6°-Prismas erfolgt die geometrische Trennung von Hin- und Rücklauf. Nach der Durchlauf durch den Verstärkerkristall wird die Po-

larisation durch das Zusammenwirken von $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte (Rechtsdrehung) und Faraday-Isolator (Linksrotation) nicht geändert und ist damit gegenüber der Ausgangspolarisation um 90° gedreht.

Der vorverstärkte Einzelimpuls wird dann über den 60/40 Strahlteiler *S1* in je einen Anteil für die Erzeugung von Anregungs- und Abfrageimpuls aufgeteilt. Beide Teilimpulse werden in jeweils einem blitzlampengepumpten Nachverstärker weiter verstärkt. Beide Nachverstärker werden im Zweifachdurchlauf betrieben. Die geometrische Trennung von Hin- und Rücklauf erfolgt wieder mit Hilfe von $89,6^\circ$ -Prismen. Die so gewählte Verstärkeranordnung bietet den Vorteil, daß zum einen die Impulsenergie in den einzelnen Verstärkerkristallen moderat und damit das Risiko einer Beschädigung optischer Elemente, insbesondere der Laserkristalle, klein gehalten wird. Zudem kann die Nachverstärkung für den Anregungs- und Abfrageimpuls unabhängig voneinander eingestellt werden. Die Ausgangsenergien betragen ca. 1-2 mJ beim Anregungs- und ca. $700\mu\text{J}$ beim Abfrageimpuls. Die Impulsdauer hat sich durch „spectral gain narrowing“ um etwa 1 ps verlängert [49].

3.4 Erzeugung von Anregungs- und Abfrageimpuls

Für die zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie wird ein Anregungsimpuls im mittleren infraroten Spektralbereich um 3000 cm^{-1} benötigt. Die Durchstimbarkeit der Frequenz sollte über einen weiten Bereich gewährleistet sein. Dies wird durch Frequenzkonversion der verstärkten Infrarotimpulse aus des Nd:YLF-Laser von den nahen in den mittleren infraroten Spektralbereich realisiert. Für die praktische Umsetzung gibt es verschiedene Konzepte [56][57]. Meist werden dazu Verfahren benutzt, welche zuerst einen abstimmbaren Impuls im nahen Infrarot erzeugen, der dann in einer parametrischen Verstärkerstufe in den mittleren Infrarotbereich konvertiert wird. Eine Möglichkeit zur Erzeugung durchstimmbarer Impulse im nahen Infrarot bieten Farbstofflasersysteme [58],[59]. In dem hier vorgestellten Experiment erfolgt die Erzeugung des durchstimmbaren Impulses im nahen Infrarot in einem 3-Photonen-Prozeß in einem Optisch Parametrischen Generator(OPG).

3.4.1 Parametrische Mehr-Photonen-Wechselwirkung

In einem Medium ist die induzierte Polarisation P bei hohen Intensitäten nicht proportional zum angelegten elektrischen Feld E . Üblicherweise wird in einem solchen Fall die Polarisation in eine Potenzreihe nach Gleichung (2.2) entwickelt (vgl. Kapitel 2.1). Die als Suszeptibilitäten n -ter Ordnung bezeichneten $\chi^{(n)}$ sind Materialparameter. Der zweite Term beschreibt Effekte zweiter Ordnung, zu denen Frequenzverdopplungs- und -mischungsprozesse gehören. Die Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ ist ein Tensor dritter Stufe, der im allgemeinen 27 verschiedene Elemente besitzt. Diese Zahl läßt sich jedoch aufgrund der Vertauschbarkeit der elektrischen Felder in Gleichung (2.2) auf 18 unabhängige Komponenten reduzieren. Dritte und höhere Ordnungen werden für die Beschreibung der parametrischen Konversionsprozesse zur Erzeugung den Anregungs- und Abfrageimpulses nicht benötigt. Zur weiteren Beschreibung wird die induzierte Polarisation in einen linearen und in einen nicht-

linearen Anteil aufgeteilt:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL}. \quad (3.1)$$

Setzt man voraus, daß es sich bei dem Medium um einen nicht geladenen Isolator handelt, der keinen Ferromagnetismus zeigt, läßt sich aus den Maxwell-Gleichungen eine Wellengleichung für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem nicht-linearen Medium herleiten[60]:

$$\Delta^2 \mathbf{E} - \mu_o \varepsilon_o \frac{\partial^2 n^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_o \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{NL}. \quad (3.2)$$

Für den Lösungsansatz dieser Differentialgleichung setzt man drei Felder in Form von Wellenpaketen an [61]. Diese werden in Abhängigkeit ihrer Frequenz als Pump-, Signal- und Idlerwelle bezeichnet, wobei $\nu_P < \nu_S \leq \nu_I$ gilt. Da sowohl Energie- als auch Impulserhaltung erfüllt sein müssen, gilt:

$$\omega_p = \omega_i + \omega_s, \quad (3.3)$$

$$\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_s. \quad (3.4)$$

Bei Vernachlässigung des Abbaus des Pumpfeldes und der Gruppenlaufzeitdispersion der drei Komponenten, ist es möglich, eine analytische Lösung für die Intensitäten anzugeben [60]:

$$I_P(z) = I_p(0) \quad (3.5)$$

$$I_S(z) = I_S(0) \sinh^2(az) \quad (3.6)$$

$$I_I(z) = \frac{n_S \omega_I}{n_I \omega_S} I_S(0) \sinh 2(az), \quad (3.7)$$

dabei ist

$$\alpha = \frac{\mu_0 c}{2} \sqrt{\frac{\omega_S \omega_I}{n_S n_I}} d_{eff} E_P(0). \quad (3.8)$$

Hierbei ist d_{eff} ein von der Suszeptibilität des Mediums und dessen Orientierung abhängender Materialparameter, $I_P(0)$ und $I_S(0)$ bezeichnen die Anfangsintensitäten zu Beginn der nichtlinearen Wechselwirkung. Im Fall hoher Verstärkung erhält man aus den Gleichungen (3.6) und (3.7) ein exponentielles Anwachsen der Intensitäten von Signal- und Idlerwelle.

Bei diesem nichtlinearen Wechselwirkungsprozeß entstehen immer nur solche Signal-Idler-Paare, für die die Energieerhaltung 3.3 erfüllt ist. Etwas anders ist es bei der Impulserhaltung. Die Einhaltung von Gleichung 3.4 nennt man Phasenanpassung und ist entscheidend für die Effizienz des parametrischen Prozesses verantwortlich. Für den Fall kollinearer Phasenanpassung läßt sich mit $k = \omega n/c_0$ die Gleichung für die Beträge umschreiben:

$$n_P \omega_P = n_S \omega_S + n_I \omega_I. \quad (3.9)$$

Im Bereich normaler Dispersion läßt sich diese Bedingung nicht einhalten. Sie kann nur in doppelbrechenden Kristallen erfüllt werden, da hier der Brechungsindex nicht nur von der Frequenz einer Welle abhängt, sondern auch von deren Polarisation. Man unterscheidet ordentliche und außerordentliche Polarisation.

Grundsätzlich können zwei Arten der Phasenanpassung unterschieden werden:

- Bei der Phasenanpassung vom Typ I sind Signal- und Idlerwelle gleich polarisiert, aber verschieden von der Polarisation der Pumpwelle.
- Ist die Polarisation von Signal- und Idlerwelle verschieden, so spricht man von Phasenanpassung des Typs II. Die Polarisation der Pumpwelle entspricht entweder der der Signal- oder der der Idlerwelle.

Welche Art der Phasenanpassung sich als optimale Lösung erweist, hängt von der verwendeten Feldern und den Dispersionsrelationen für ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex des jeweiligen Materials ab.

3.4.2 Der optisch-parametrische Generator (OPG)

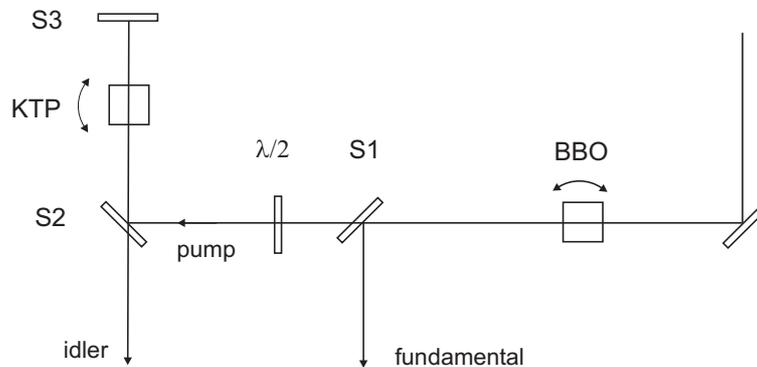


Abbildung 3.4: Aufbau des OPG

BBO nichtlinearer Kristall (β -BaB₂O₄, drehbar), Verzögerungsstrecke, *S1* dichroitischer Strahlteiler (HR 1047nm, HT 523nm), $\lambda/2$ Verzögerungsplatte, *S2* dichroitischer Strahlteiler (HR 523nm, HT 1100-1700nm), *KTP* nichtlinearer Kristall (drehbar).

Der für die Generation des Anregungsimpulses vorgesehene Einzelimpuls wird in einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt und dient als Pumpimpuls für die nächste Frequenzkonversionsstufe im optisch-parametrischen Generator (vgl. Abbildung 3.4). Die Konversionseffizienz beträgt bei diesem Prozeß etwa 5%. Am dichroitischen Strahlteiler *S1* erfolgt dann die Abtrennung der Fundamentalen (1047nm), welche als Pumpwelle für die letzte der parametrischen Stufen genutzt wird.

Der OPG besteht aus einem zweiachsig doppelbrechenden KTP²-Kristall, dieser liegt im x-z-Schnitt vor. Der Pumpimpuls und auch der generierte Idler sind senkrecht, die Signalwelle parallel zur x-z-Ebene polarisiert. Damit entspricht diese Anordnung der Phasenanpassung vom Typ II. Die für den nachfolgenden Differenzfrequenzprozeß notwendige Wellenlänge wird über den Phasenanpassungswinkel θ , welcher dem Winkel zwischen Propagationsrichtung und optischer Achse des Kri-

²KTiOPO₄

stalls entspricht, eingestellt. Aus Gleichung 3.9 folgt:

$$\sin \theta = \sqrt{\frac{n_{x,s}^2 n_{z,s}^2}{n_{x,s}^2 - n_{z,s}^2} \left[\left(\frac{\lambda_i - \lambda_p}{\lambda_i n_{p,y} - \lambda_p n_{i,y}} \right)^2 - \frac{1}{n_{s,x}^2} \right]}, \quad (3.10)$$

$n_{k,l}$ bezeichnet hierbei den Brechungsindex der parametrischen Komponente l (p,s,i) mit der Polarisation in der kristallographischen Richtung k .

Der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der optischen Achse wird als Schnittwinkel bezeichnet und beträgt bei dem hier verwendeten Kristall 63° . Der für die Einstellung des Kristalls notwendige externe Winkel läßt sich aus Phasenanpassungs- und Schnittwinkel berechnen. Mit einer Verdrehung des Kristalls von bis zu 30° erhält man einen Durchstimmbereich von 1170 bis 1980 nm.

3.4.3 Der optisch-parametrische Verstärker (OPA)

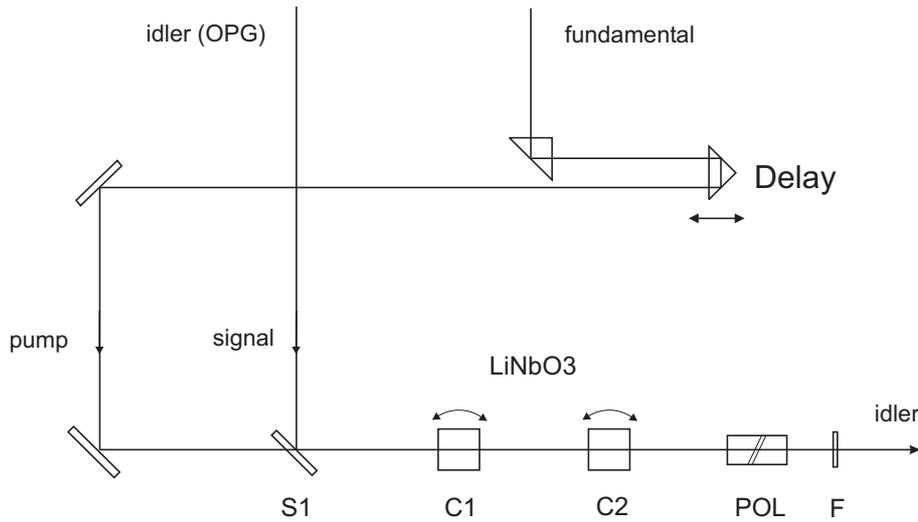


Abbildung 3.5: Aufbau des OPA

Delay Verzögerungsstrecke, *S2* dichroitischer Strahlteiler (HR 1100-1700nm, HR 1047nm), *C1*, *C2* nichtlineare Kristalle (LiNbO₃, drehbar), *POL* Rochon-Polarisator, *F* Germanium-Langpaßfilter.

Im parametrischen Verstärker findet ein weiterer Drei-Photonen-Wechselwirkungsprozeß seine Anwendung. In einem LiNbO₃-Kristall (einachsig doppelbrechend) wird der OPG-Idlerimpuls, der hier zum Signal wird, mit dem Fundamentalimpuls, welcher als Pump dient, überlagert. Die Einstellung der zeitlichen Überlagerung beider Impulse erfolgt mit Hilfe der Verzögerungsstrecke (vgl. Abbildung 3.5). Das Ergebnis dieses Differenzfrequenzprozesses ist ein Idler im mittleren infraroten Spektralbereich. Dabei gelten nach Abschnitt 3.4.1 sowohl Energie- als auch Impulserhaltung (3.3) und (3.4). Für die Idler-Frequenz ergibt sich:

$$\omega_I = \omega_P - \omega_S. \quad (3.11)$$

Die Phasenanpassung wird in Analogie zum OPG über die Kristallwinkel eingestellt. Den Aufbau des optisch-parametrischen Verstärkers zeigt Abbildung 3.5. Um den Strahlenversatz, welcher beim Verdrehen der Kristalle entsteht, zu kompensieren, wurde der Verstärker zweistufig aufgebaut. Beim Durchstimmen werden beide Kristalle gegensinnig gedreht. Im Gegensatz zum OPG sind die Kristalle des parametrischen Verstärkers so angeordnet, daß der außerordentliche Brechungsindex nur die Ausbreitung der Pumpwelle beeinflußt, sie ist außerordentlich polarisiert. Idler- und Signalwelle sind ordentlich polarisiert, was der Phasenanpassung des Typs I entspricht. Mit LiNbO_3 -Kristallen läßt sich ein Durchstimmbereich von 2500 bis 4000 cm^{-1} (entspr. 4 bis 2,5 μm) und eine Einzelimpulsenergie von bis zu 35 μJ erreichen.

Mit Hilfe des Rochon-Polarisators *POL* (vgl. Abbildung 3.5) wird die Pumpwelle von den beiden anderen parametrischen Komponenten polarisationsoptisch abgetrennt, das Germaniumfilter *F* transmittiert nur die Idlerwelle. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes ist es für eine stabile Frequenzkonversion notwendig, die Kristalle mit einer geregelten Heizung auf einer konstanten Temperatur (hier etwa 70°C) zu halten.

3.4.4 Erzeugung des Abfrageimpulses

Der andere Teil des verstärkten Fundamentalimpulses wird im KTP-Kristall frequenzverdoppelt und dient als Raman-Abfrageimpuls. Mit der Typ II-Phasenanpassung wurde eine Verdopplungseffizienz von 28 % erreicht. Damit steht für das Experiment ein Raman-Abfrageimpuls mit einer Einzelimpulsenergie bis etwa 40 μJ zur Verfügung. Über eine Verzögerungsstrecke mit einer Länge von ca. 25 cm, die sechs mal durchlaufen wird, kann eine Verzögerungszeit t_D zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls zwischen -100 ps und 4 ns eingestellt werden.

3.5 Delektionsanordnung

3.5.1 Aufbau

Die Detektionsanordnung des Raman-Spektrometers ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Diese befindet sich zur Abschirmung des Umgebungslichts in einem lichtundurchlässigen Gehäuse. Der infrarote Anregungsimpuls wird über die ZnSe-Linse *L2* mit einer Brennweite von $f=100$ mm in die Probenküvette fokussiert. Der Fokaldurchmesser beträgt ca. 80 μm . Der grüne Abfrageimpuls wird durch die Linse *L1* mit einer Brennweite von $f=200$ mm in die Probe fokussiert, der Fokaldurchmesser beträgt ca. 100 μm .

Als Probenküvette wird eine Durchflußküvette des Herstellers Helma verwendet. Diese besitzt einen quadratischen Querschnitt mit einer Kantenlänge von ca. 200 μm und besteht aus OH-freiem Quarzglas Suprasil 300TM. Zur Vermeidung von Aufwärmeeffekten befindet sich die Probe in einem geschlossenen Kreislauf. Für den Transport zwischen Küvette und Vorratsbehälter sorgt eine Schlauchpumpe. Im gesamten Probenkreislauf werden nur chemisch sehr beständige Materialien wie Quarzglas, Edelstahl und PTFE eingesetzt. Der entscheidende Vorteil besteht in der

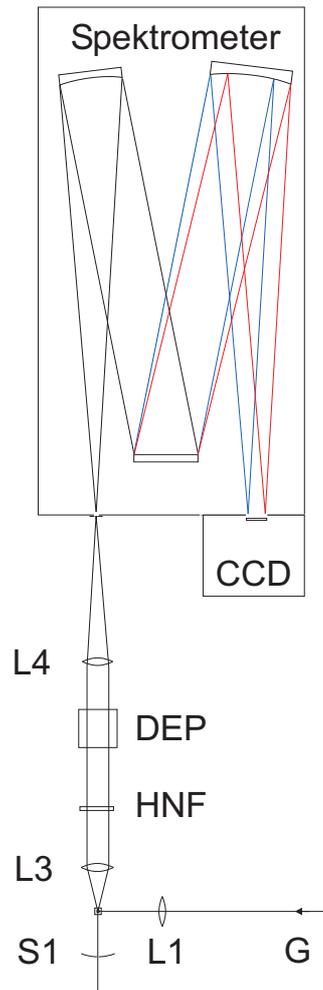


Abbildung 3.6: Detektionsanordnung im Überblick; *IR* Anregungsimpuls, *G* Abfrageimpuls, *AO* Aufspaltungsoptik, *L1*, *L2* Fokussierlinsen ($f = 150 \text{ mm}$ und $f = 50 \text{ mm}$), *L3* Objektiv ($f = 55 \text{ mm}$), *HNF* Holographisches Notch-Filter, *DEP* Depolarisator, *L4* Achromat, *CCD*-Kamera.

Möglichkeit, die Probe ohne eine Neujustage der Küvette zu wechseln. Ein Nachteil ist die relativ große Menge (etwa 10 ml), die sowohl für die Messung als auch zu Spülen des Kreislaufs notwendig ist.

Das aus dem Probenvolumen sowohl inelastisch als auch elastisch gestreute Licht wird im Kameraobjektiv *L3* (chromatisch korrigiert, $f=55 \text{ mm}$, $f/1,4$) gesammelt. Das folgende Notch-Filter (volumenholographisch hergestelltes Beugungsgitter mit einem ausgeprägtem Beugungsmaximum) unterdrückt die Rayleigh-Linie (elastisches Streulicht) bei 523.5 nm (19102 cm^{-1}) um mehr als fünf Größenordnungen [65] [66]. Das eingesetzte Filter besitzt das Reflexionsmaximum bei $523,5 \text{ nm}$ mit

einer Halbwertsbreite von 11 nm. Bis auf das Reflexionsmaximum weist das Notch-Filter im sichtbaren Spektralbereich eine Transmission von 75% oder mehr auf. Um die Abhängigkeit der Gittereffizienz von der Polarisierung der einfallenden Lichtwelle auszugleichen, befindet sich weiterhin ein Depolarisator im Strahlengang. Der an das Öffnungsverhältnis des Spektrometers ($f=640$ mm, $f/5,7$) angepaßte Achromat *L4* fokussiert das Streulicht auf den Eintrittsspalt des Spektrometers.

Die Detektion erfolgt mit einer hochempfindlichen CCD-Kamera (Hersteller: Princeton Instruments). Diese Detektortechnologie stammt aufgrund ihrer hohen Lichtempfindlichkeit aus der astronomischen Forschung [67][68]. Der eigentliche Detektor besteht aus einer Matrix mit 1100×330 (Breite \times Höhe) Pixeln (MOS-Kondensatoren) mit einer Größe von jeweils $24 \mu\text{m} \times 24 \mu\text{m}$ auf p-dotiertem Siliziumsubstrat. In der Verarmungszone im Substrat werden zum einen durch einfallende Photonen, wie bei einem Detektor erwünscht, zum anderen aber auch thermisch (unerwünscht) Elektronen-Loch-Paare generiert und die Elektronen dieser Paare in den MOS-Kondensatoren gespeichert. Der hier verwendete Detektor wird nicht, wie bei herkömmlichen CCD-Detektoren üblich, von vorn durch die Gate-Schicht beleuchtet, sondern durch das Substrat, um Verluste durch Reflexionen an den Gate-Elektroden zu vermeiden. Dazu ist das Substrat auf etwa $15 \mu\text{m}$ heruntergedünnt (geätzt) und mit einer dielektrischen Antireflex-Schicht versehen worden („thinned-back-illuminated-CCD“). Der hier eingesetzte Detektor weist im Bereich von 450 nm bis 750 nm eine Quanteneffizienz von 70% auf.

Die Besonderheit der CCD-Technologie ist, daß die erzeugten Elektronen durch Anlegen einer Steuerspannung an den Gate-Elektroden fixiert und mit geringen Verlusten zwischen den Pixeln transportiert werden können. Zum Auslesen des Detektors werden die Ladungen zunächst zeilenweise in eine spezielle Auslesezeile verschoben. Durch aufeinanderfolgende Ladungsträgertansfers können die Ladungen mehrerer Pixelzeilen ohne zusätzliches Rauschen bereits auf dem Detektor addiert werden („binning“). Nun werden die Elektronen spaltenweise in ein Auslesepixel verschoben, wobei wiederum mehrere Spalten addiert werden können. Von diesem Auslesepixel fließen die Ladungen in einen Verstärker ab, werden dort verstärkt und digitalisiert. Die Digitalisierung umfaßt 16 Bit, dabei entspricht die kleinste erfaßbare Einheit (LSB) 3 Elektronen (Angaben zur Kamera aus [63]). Das Ausleserauschen beträgt ca. 5 Elektronen. Zur Minimierung des Dunkelstroms, welcher durch thermisch erzeugte Elektronen-Loch-Paare entsteht, erfolgt eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Eine geregelte Heizung erzeugt eine konstante Temperatur von 170K. Im abgekühlten Zustand beträgt das Dunkelstromrauschen noch etwa ein Elektron pro Pixel und Stunde.

3.5.2 Spektrale Eigenschaften

Die wellenlängenabhängige Transmission von Objektiv und Notch-Filter sowie die Gittereffizienz können nicht einfach vernachlässigt werden. Um diese zu berücksichtigen, ist es notwendig, die Meßdaten entsprechend zu korrigieren. Diese Korrekturfaktoren beinhalten zum einen die Gittereffizienz des verwendeten Gitters [80] und zum anderen die Transmissionscharakteristik von Notch-Filter und Abbildungsob-

Tabelle 3.1: Spektrale Eigenschaften der Detektionsanordnung bei Verwendung verschiedener Gitter und einem typischen Eintrittsspalt des Spektrometers von $100\ \mu\text{m}$, Auflösungsgrenze bei einer Ramanverschiebung von $0\ \text{cm}^{-1}$ ($523,5\ \text{nm}$)

Gitter	detektierbarer Bereich	Auflösungsgrenze	
		in [nm]	in [cm^{-1}]
150 l/mm	270 nm	1,18	43
384,5 l/mm	150 nm	0,46	17
1200 l/mm	33,7 nm	0,15	5,5

ektiv. Es zeigt sich, daß sich insbesondere bei den CH_2 -Streckschwingungen um $3000\ \text{cm}^{-1}$ die deutlich abnehmende Transmission des Objektivs im blauen Spektralbereich um $450\ \text{nm}$ (Antistokesbereich der CH_2 -Streckschwingungen) bemerkbar macht. Die Transmissionscharakteristik des Notch-Filters wirkt sich demgegenüber deutlich stärker auf das Streusignal der tiefliegenden Schwingungsniveaus aus.

Für die Messung des Antistokes-Signals wurde das Gitter mit $384,6\ \text{l/mm}$ verwendet, mit dem der gesamte Antistokes-Bereich detektiert werden kann. Die Auflösung des Spektrometers beträgt bei Verwendung dieses Gitters und einem Eintrittsspalt von $80\ \mu\text{m}$ $0,37\ \text{nm}$. Dies entspricht etwa $18\ \text{cm}^{-1}$ auf der Antistokes-Seite bei $-3000\ \text{cm}^{-1}$ und $10\ \text{cm}^{-1}$ auf der Stokes-Seite bei $3000\ \text{cm}^{-1}$. Aufgrund dieses geringen Auflösungsvermögens ist es nur sehr eingeschränkt möglich, Aussagen über Änderungen von Linienformen oder -verschiebungen zu treffen. Die Verwendung eines Gitters mit $150\ \text{l/mm}$ bietet zwar den Vorteil, Stokes- und Antistokesspektrum gleichzeitig zu messen, mit dem eingestellten Eintrittsspalt des Spektrometers von $80\ \mu\text{m}$ beträgt die erreichbare Frequenzauflösung $50\ \text{cm}^{-1}$ (vgl. Tabelle 3.1). In Abbildung 3.7 ist der Antistokes-Bereich der CH_2 -Streckschwingungen von Dijodmethan dargestellt. Das obere Bild zeigt das Spektrum bei einer Spaltbreite von $100\ \mu\text{m}$ und der Verwendung des Gitters mit $150\ \text{l/mm}$. Das untere Antistokes-Spektrum wurde mit dem besser auflösenden Gitter mit $384,6\ \text{l/mm}$ gemessen. Um die Auflösung weiter zu verbessern, wurde die Spaltbreite auf $80\ \mu\text{m}$ verkleinert. Die Integrationszeit ist bei beiden identisch und beträgt $20\ \text{s}$. Zwar ist eine sichtbare Trennung der Antistokes-Banden beider CH_2 -Streckschwingungen mit dem 150er Gitter durchaus möglich, die Anpassung mit einer Doppel-Gauss-Funktion liefert aber bei schwacher Besetzung eines der Schwingungsniveaus sehr große Fehler. Das Gitter mit $384,6\ \text{l/mm}$ bietet den notwendigen Kompromiß zwischen der Frequenzauflösung von $\Delta\nu = 19\ \text{cm}^{-1}$ und dem Meßbereich.

Da die Auflösungsgrenze des Spektrometers teilweise über der anharmonischen Verschiebung realer Potentiale liegt, ist die Modellrechnung in harmonischer Näherung zumindest für die tiefliegenden Schwingungen unproblematisch. Eine vergleichende Übersicht über die aus [78] entnommenen Anharmonizitäten und der spektralen Auflösung der Detektionsanordnung ist in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Für höher aufgelöste Messungen steht ein Gitter $1200\ \text{l/mm}$ zur Verfügung. Durch die größere Dispersion dieses Gitter verliert man jedoch die Möglichkeit, das gesamte

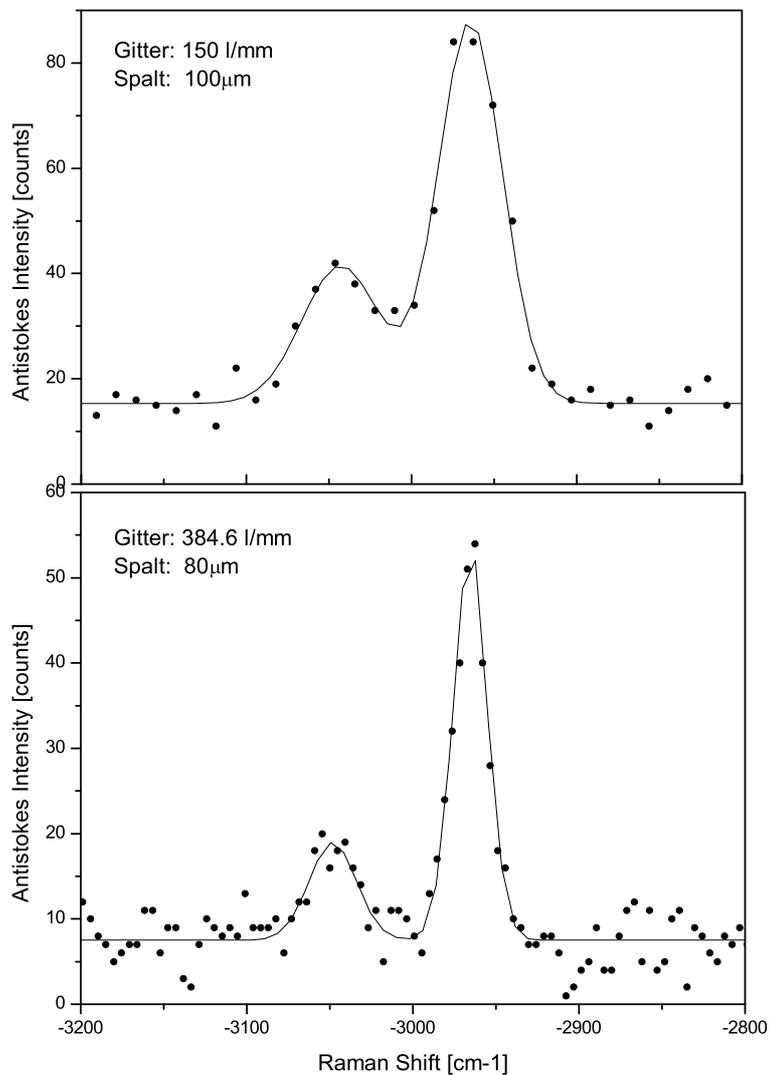


Abbildung 3.7: Antistokes-Ramanspektrum von Dijodmethan im Bereich der CH₂-Streckschwingungen bei einer Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls von $t_D = 7 \text{ ps}$. Angeregt wurde jeweils die asymmetrische Streckschwingung ν_6 bei 3046 cm^{-1} . Das obere Bild zeigt das Spektrum bei Verwendung des Gitters mit 150 l/mm und einer Spaltbreite von $100 \mu\text{m}$. Im unteren Bild wurde das Antistokes-Spektrum mit dem besser auflösenden Gitter mit $384,6 \text{ l/mm}$ detektiert, die Spaltbreite wurde auf $80 \mu\text{m}$ verkleinert. Die Durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung mit einer Doppel-Gauss-Funktion.

Tabelle 3.2: Anharmonische Verschiebung ausgewählter Fundamentalschwingungen des Dijodmethan-Moleküls im Vergleich zur spektralen Auflösung der Detektionsanordnung bei Verwendung des Gitters mit 384,6 l/mm und einem Eintrittsspalt von 80 μm

	harm. Frequenz [cm^{-1}]	anharm. Verschiebung [cm^{-1}]	Auflösung [cm^{-1}]
ν_6	3048	116	18,4
ν_1	2967	112	18,3
ν_2	1351	51	15,7
ν_9	570	4,5	14,5
ν_3	484	3,8	14,4

Antistokesspektrum gleichzeitig zu detektieren. In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Daten der zur Verfügung stehenden Gitter zusammengefaßt.

3.5.3 Detektionsraumwinkel

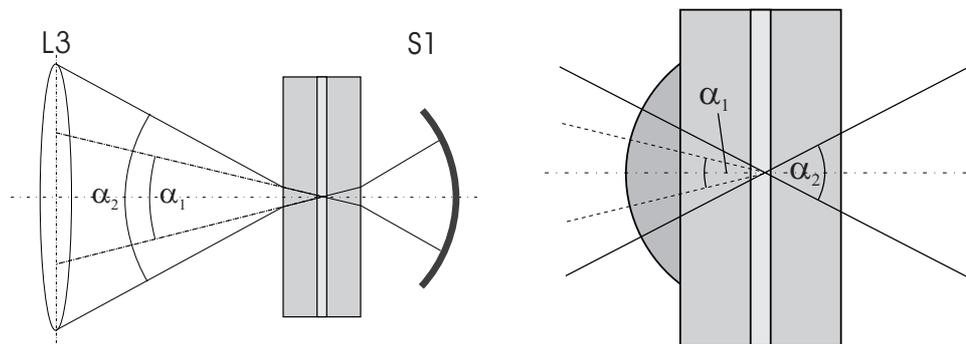


Abbildung 3.8: Strahlengang in der Küvette

Da die Ramanstreuung in den gesamten Raum erfolgt, ist es sinnvoll, die gestreuten Photonen möglichst innerhalb eines großen Raumwinkels zu detektieren. Mit der verwendeten Abbildungsanordnung des vorgestellten Detektionssystems läßt sich ein Raumwinkel von 0,38 sr erfassen. Dieser wird vor allem durch den Öffnungswinkel $\alpha_2 = 53^\circ$ der Abbildungslinse $L3$ bestimmt (vgl. Abbildung 3.8).

Einen entscheidenden Einfluß auf den tatsächlich erfaßbaren Raumwinkel hat die Küvettegeometrie. In der Abbildung 3.8 (linkes Bild) ist dieser Einfluß bei Verwendung der Quarzglas-Küvetten dargestellt. Es existieren zwei Grenzflächen, an denen Brechung auftritt. Die Erste ist die Grenzfläche zwischen Probe und Küvettenmaterial. Hier verursacht der Brechungsindexunterschied zwischen Quarzglas ($n_{\text{Supasil}} = 1,462$) und den untersuchten Chemikalien ($n_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1,424$ [69]; $n_{\text{CH}_2\text{Br}_2} = 1,541$ [69]; $n_{\text{CH}_2\text{I}_2} = 1,741$ [70]) eine Vergrößerung des maximalen, detektierbaren Streuwinkels um 3% beim CH_2Cl_2 bzw. eine Verkleinerung des selben

um 5% beim CH_2Br_2 und 17% beim CH_2I_2 . Die zweite brechende Fläche ist die Grenzfläche Suprasil/Luft. Das linke Bild in der Abbildung 3.8 zeigt den vom Objektiv erfaßbaren Raumwinkel α_2 (Öffnungswinkel) im Vergleich zum tatsächlich nutzbaren Raumwinkel α_1 (gestrichelter Strahlenverlauf). Der tatsächlich nutzbare Raumwinkel verringert sich aufgrund der Brechung am Küvettenaustrittsfenster auf 0,15 sr.

Um diese zusätzliche Verringerung des Raumwinkels zu verhindern, wurde mittels einer Indexmatching-Flüssigkeit eine Linse ($d=3\text{mm}$, $f=4\text{mm}$) auf die Küvette aufgebracht. Die vergrößerte Ansicht dieser Anordnung ist in Abbildung 3.8 rechts dargestellt. Das Material, aus dem die Linse besteht, ist Lasfn9. Es weist im Vergleich zum Suprasil einen etwas größeren Brechungsindex von $n_{\text{Lasfn9}} = 1,85$ auf. Mit dieser speziellen sphärischen Geometrie passiert jeder von der Probe ausgehende Lichtstrahl die Grenzfläche zwischen Küvettenmaterial und der umgebenden Luft unter einen Einfallswinkel von annähernd 0° [71]. Insgesamt kann durch den Einsatz der Linse die Brechung am Küvettenaustrittsfenster verhindert und damit der detektierbare Raumwinkel auf 0,34 sr mehr als verdoppelt werden. Ein großer Nachteil ist zum einen die deutliche Zunahme der Justageempfindlichkeit, zum anderen verliert man die Möglichkeit zur gleichzeitigen Detektion von Referenzspektren ohne Infrarotanregung mit Hilfe einer Aufspaltungsoptik [33]. Diese Möglichkeit könnte durch den Einsatz einer Zylinderlinse erhalten werden, wodurch jedoch die Vergrößerung des detektierbaren Raumwinkels deutlich bescheidener ausfällt.

Eine prinzipielle Verdopplung der Streusignal-Amplituden kann durch die Verwendung eines sphärischen Konkavspiegels (Aluminiumspiegel, $r=50\text{mm}$, S1 in Abbildung 3.8, linkes Bild) bei Vernachlässigung der Reflexionsverluste erreicht werden. Dieser reflektiert einen Teil der rückgestreuten Photonen in die Probe zurück und vergrößert somit den detektierbaren Raumwinkel nochmals auf theoretisch 0,78 sr. Eine Öffnung mit einem Durchmesser von 6 mm gewährleistet weiterhin die Einstrahlung des Anregungsimpulses. In der Praxis konnte durch den Einsatz des Spiegels eine Erhöhung der Streuintensität um bis zu 50% erreicht werden. Damit beträgt der gesamte detektierbare Raumwinkel etwa 0,5 sr. Die Effizienz der Detektion läßt sich theoretisch durch das Aufbringen der Linse und den Einsatz des Konkavspiegels um einen Faktor 3 steigern. Praktisch konnte demgegenüber eine Steigerung der Detektionsrate pro Kanal von 5 auf 10 Count/s (Maximum der CH -Streckschwingung CHCl_3) erreicht werden. Dies entspricht einer Erhöhung um den Faktor 2.

Weiterhin ist zu beachten, daß sich die Tiefenschärfe bei einer eingestellten Spaltbreite von $80\ \mu\text{m}$ durch den Einsatz der Linse von etwa $90\ \mu\text{m}$ auf $60\ \mu\text{m}$ verringert [72]. Das in die Detektion abgebildete Teilvolumen wird in Detektionsrichtung verkleinert. Geht man von einer gleichmäßigen Ausleuchtung dieses Teilvolumens durch den Abfrageimpuls aus, so nimmt die durch die Absorption des Anregungsimpulses erreichbare mittlere Besetzung der angeregten Schwingungsmode in diesem Teilvolumen ab, wenn die Eindringtiefe des Anregungsfeldes größer wird als $60\ \mu\text{m}$. Mit Hilfe der aus konventionellen Absorptionsspektren von Dijodmethan (CH_2I_2) ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten von $\alpha_{\text{asym}} \approx 530\ \text{cm}^{-1}$ für die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung und $\alpha_{\text{sym}} \approx 110\ \text{cm}^{-1}$ für die symmetrische CH_2 -Streckschwingung läßt sich die Absorption des Pumpfeldes über die abgebildete Pro-

benlänge von $60 \mu\text{m}$ berechnen. Der auf die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung abgestimmte Anregungsimpuls besitzt nach Durchlaufen der Probe noch 4% seiner Anfangsintensität, der auf die symmetrische CH_2 -Streckschwingung abgestimmte Impuls besitzt noch 52% seiner Ausgangsintensität. Damit werden 96% bzw. 48% der eingestahlten Photonen von der Probe im Teilvolumen, welches in die Detektion abgebildet wird, absorbiert. Da sich die Anregungsfrequenzen beider CH_2 -Streckschwingungen um weniger als 100 cm^{-1} unterscheiden, kann sowohl von gleichen Fokaldurchmessern als auch von gleichen Einzelimpulsenergien beider Anregungsimpulse ausgegangen werden. Es ergibt sich ein Verhältnis der über das Teilvolumen gemittelten Anregungsdichten von $\rho_{\nu_k}^{\text{asym}}/\rho_{\nu_k}^{\text{sym}} = 2$.

3.5.4 Abschätzung des zu erwartenden Meßsignals

Unter der Annahme, daß über die Küvettenlänge $l \approx 200 \mu\text{m}$ der eingestrahlte Infrarotimpuls vollständig absorbiert wird, kann eine grobe Abschätzung der mittleren Besetzungsdichte ρ_{ν_k} aus der eingestrahnten Infrarotenergie erfolgen. Nimmt man weiterhin an, daß die Relaxation der angeregten Molekülschwingung (ν_1 bei 2967 cm^{-1}) sehr langsam im Vergleich zur Impulsdauer des Anregungsimpulses verläuft ($t_P \ll T_1$) und vernachlässigt die Molekülrotation ($\tau_R \ll t_P$), erhält man mit dem Fokaldurchmesser des Anregungsbündels von $d_{P_u} = 100 \mu\text{m}$ und der Konzentration $c = 12 \text{ mol/l}$ [73] die Zahl der angeregten Moleküle N_{ex} . Das Verhältnis zur Gesamtzahl der im angeregten Volumen $V_{ex} = ld^2$ vorhandenen Moleküle entspricht einer über das gesamte Volumen gemittelten relativen Besetzung von ca. 4%. Für eine Wellenlänge des Abfrageimpulses im sichtbaren Spektralbereich läßt sich in der Literatur [74][75] ein typischer differentieller Streuquerschnitt von $(d\sigma/d\Omega)_{AS} = 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ finden. Die Anzahl der in den Raumwinkel $\Delta\Omega = 0,5 \text{ sr}$ gestreuten Antistokes-Photonen läßt sich mit Hilfe von

$$N_{Ph}^{AS} = \frac{1}{hc\nu_{AS}} \rho_{\nu_k} NV \frac{E_{Pr}}{A} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{AS} \Delta\Omega \quad (3.12)$$

berechnen. Setzt man die entsprechenden Werte von Energie ($E_{Pr} = 25 \mu\text{J}$) und Bündelquerschnittsfläche ($A = 100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$) des Abfrageimpulses, die Wellenzahl der gestreuten Antistokes-Photonen ($\nu_{AS} = 22069 \text{ cm}^{-1}$) und die Zahl der Moleküle im Volumen $V = 60 \mu\text{m} \cdot d^2$, welches in die Detektion abgebildet wird ein, so liefert Gleichung (3.12) pro Laserschuß 76 Antistokes-Photonen, welche im Raumwinkel vom abgebildeten Probenvolumen gestreut werden. Berücksichtigt man weiterhin die Transmission der Detektion, die Quanteneffizienz der Kamera und die Verluste am Eintrittsspalt des Spektrometers, so ergibt sich ein Detektorsignal von 3,5 Photonen pro Laserschuß. Bei einer Repetitionsrate des Lasersystems von 60 Hz läßt sich ein Wert von ca. 210 Photonen pro Sekunde in der Detektion erwarten.

Diese Abschätzung beinhaltet weder Reflexionsverluste an weiteren Komponenten der Detektion (Depolarisator, Achromat) noch führt die Annahme einer über das Probenvolumen konstanten Besetzungsdichte zu eine Überschätzung des zu erwartenden Meßsignals.

3.6 Zeitauflösung

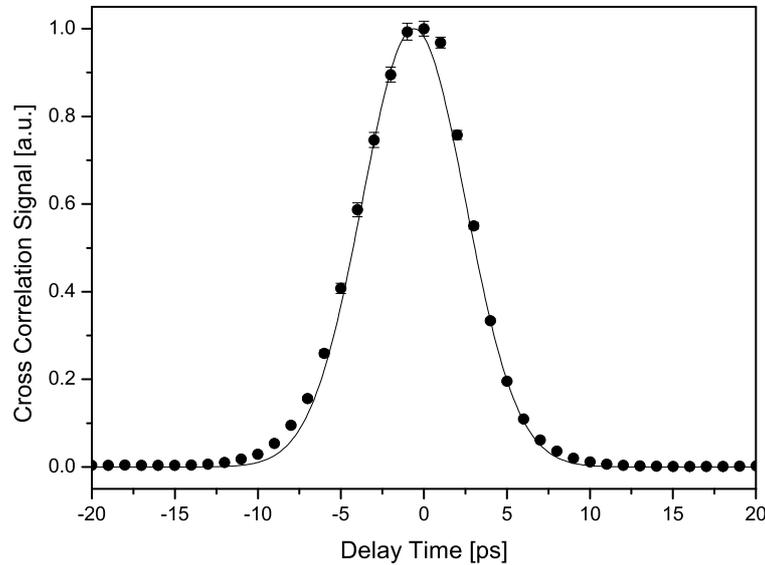


Abbildung 3.9: Summenfrequenzsignal (●) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls. Die Frequenz des Anregungsimpulses wurde auf 3000 cm^{-1} eingestellt.

Zur Bestimmung der erreichbaren Zeitauflösung des Meßsystems kann eine Kreuzkorrelationsmessung durchgeführt werden. Diese Messung erfolgt mit der gleichen Detektionsanordnung, die auch für die Ramanexperimente verwendet wird. Auf ein Substrat (z.B. CaF_2) wird Pulver eines nichtlinearen Kristalls mit einer Korngröße von einigen μm aufgebracht. Dieses Substrat wird nun anstelle der Probenküvette in den Bereich der räumlichen und zeitlichen Überlagerung von Anregungs- und Abfrageimpuls gebracht. Aufgrund der kleinen Wechselwirkungslänge in den Kristalliten kommt es zur Summen- und Differenzfrequenzerzeugung. Das vom Überlagerungsvolumen gestreute Licht kann dann spektral zerlegt und in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls detektiert werden. Das Ergebnis einer solchen Kreuzkorrelationsmessung zeigt Abbildung 3.9. Die durchgezogene Linie stellt die berechnete Kreuzkorrelationsfunktion zweier Gaussimpulse mit Impulsdauern von $t_p^{IR} = 2,8 \text{ ps}$ und $t_p^G = 4 \text{ ps}$. Aus der abfallenden Flanke der Kreuzkorrelationsfunktion wurde die erreichbare zeitliche Auflösung zu $1,9 \text{ ps}$ bestimmt.

4 Experimentelle Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde die Umverteilung von Schwingungsenergie in Dihalomethanen nach Besetzung jeweils einer der CH_2 -Streckschwingungen untersucht. Die Experimente wurden ausschließlich mit reinen, unverdünnten Chemikalien (HPLC-grade) durchgeführt. Deshalb ist bei den betrachteten Relaxationsprozessen keine Unterscheidung zwischen intramolekularer und intermolekularer Relaxation möglich. Bei Intramolekularen Prozessen erfolgt eine Umverteilung der Schwingungsenergie auf andere Freiheitsgrade im selben Molekül. Eine intermolekulare Wechselwirkung liegt vor, wenn während der Relaxation Schwingungsenergie auf ein benachbartes Molekül übertragen wird. Dieses Kapitel geht zunächst auf die Vorgehensweise bei der Berechnung der Besetzungen aus den Meßdaten ein. Desweiteren wird Anschließend werden die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen der Anti-Stokes-Ramanstreuung nach resonanter Infrarotanregung vorgestellt und es wird gezeigt, wie das verwendete Modell zu erweitern ist, um den zeitlichen Verlauf der Meßdaten wiederzugeben.

4.1 Eigenschaften der untersuchten Moleküle

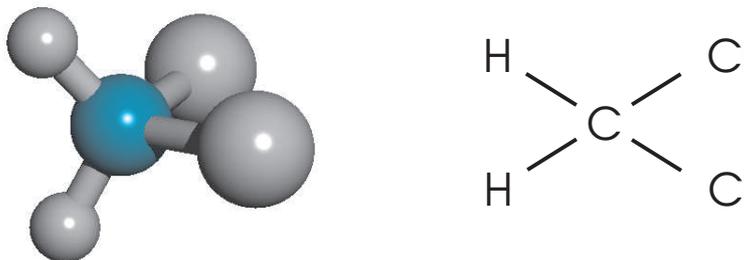


Abbildung 4.1: Struktur eines Dihalomethanmoleküls am Beispiel von Dichlormethan

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an Dijod-, Dibrom und Dichlormethan (auch Methylenjodid, -bromid, -chlorid) durchgeführt. Alle drei Substanzen gehören zur Gruppe der Dihalomethane. Das vierte Mitglied dieser Gruppe ist Difluormethan. Dieses konnte nicht untersucht werden, da Difluormethan bei Raumtemperatur den gasförmigen Aggregatzustand annimmt, das verwendete Meßsystem erlaubt nur die Untersuchung von Molekülen in flüssiger Phase. Dihalomethane sind kleine fünfatomige Moleküle (vgl. Abbildung 4.1). Sie gehören zur Symmetrieklasse C_{2v} . Das Molekül besitzt neun Fundamentalschwingungen.

4.1.1 Fundamentalschwingungen des Dijodmethanmoleküls

Abbildung 4.2 zeigt das Absorptions- und das Stokes-Ramanspektrum von Dijodmethan. Das Absorptionsspektrum wurde mit einem FT-IR-Spektrometer des Typs Tensor 37 der Firma Bruker aufgenommen. Zur Aufnahme des Ramanspektrums stand ein FT-Spektrometer IFS66 (mit einem Ramanmodul FRA106) vom selben

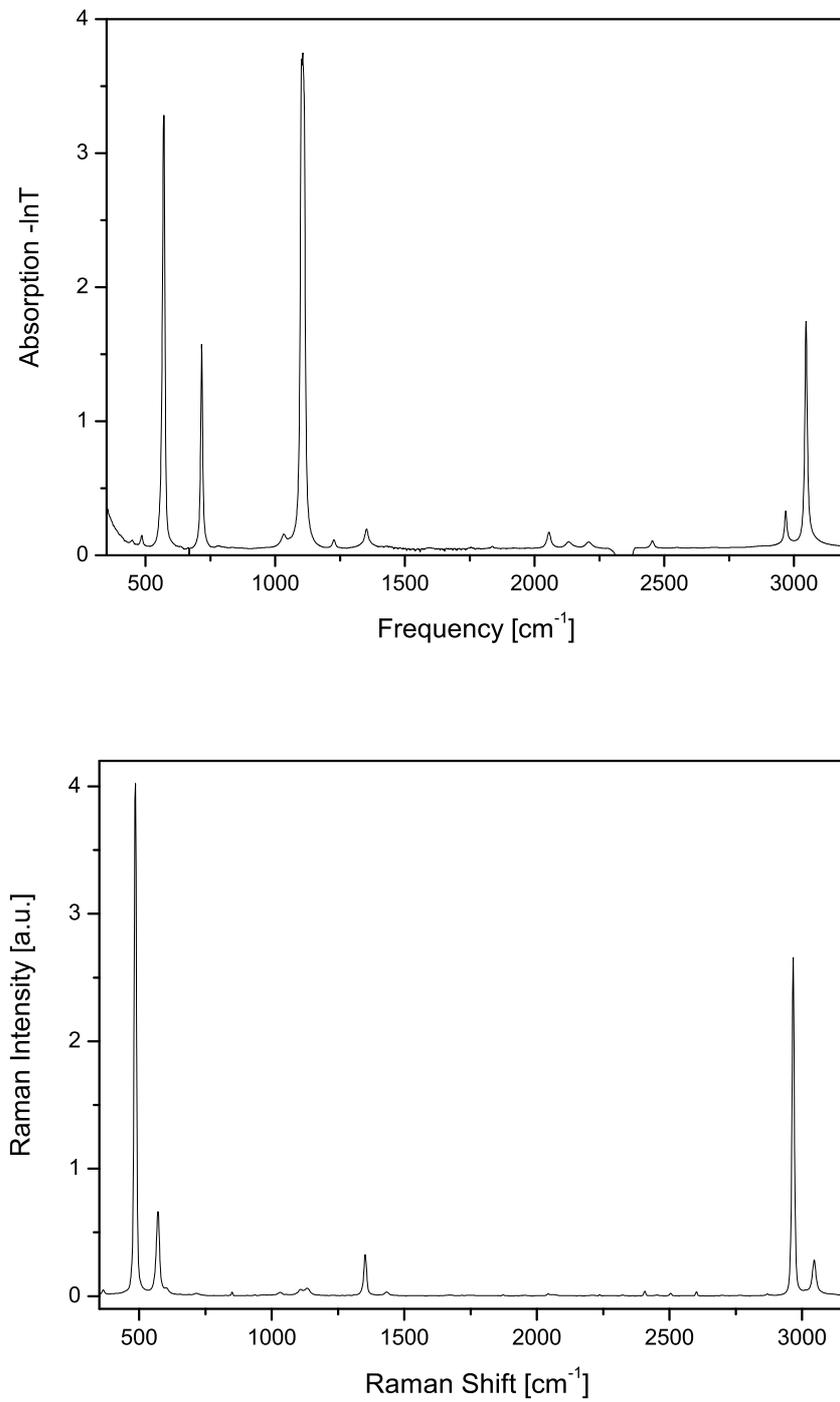


Abbildung 4.2: Infrarot- und Ramanspektrum von Dijodmethan

Hersteller zur Verfügung. Die Auflösung des Absorptionsspektrums beträgt 1 cm^{-1} , die des Ramanspektrums 2 cm^{-1} . Während der Absorptionsmessung befand sich die Probe in einer $25\text{ }\mu\text{m}$ langen CaF_2 -Küvette. Für die Messung des Ramanspektrums wurde ein Glasröhrchen verwendet.

Tabelle 4.1: Frequenzpositionen aller Fundamentalschwingungen des Dijodmethanmoleküls (Angaben in cm^{-1})

Bezeichnung	Infrarot		Raman	
	[79]	Abb. 4.2	[79]	Abb. 4.2
ν_1	2967	2968	2967	2966
ν_2	1360	1351	1360	1351
ν_3	485	485	485	485
ν_4	121	–	121	–
ν_5	–	1035	–	1032
ν_6	3048	3047	3048	3045
ν_7	717	717	717	715
ν_8	1107	1106	1107	1106
ν_9	570	570	570	571

Bei der Bezeichnung der Fundamentalschwingungen beginnt man mit der Nummerierung bei der höchstfrequenten Schwingung und zählt die symmetrischen vor den asymmetrischen [25]. Die symmetrische Fundamentalschwingung mit der höchsten Frequenz von 2967 cm^{-1} ist die symmetrische CH_2 -Streckschwingung. Sie wird mit ν_1 bezeichnet. Dann folgen mit ν_2 die symmetrische CH_2 -Biegeschwingung bei 1351 cm^{-1} und die symmetrische CI_2 -Streckschwingung ν_3 bei 484 cm^{-1} . Mit ν_4 wird die symmetrische CI_2 -Biegeschwingung bei 121 cm^{-1} bezeichnet. In der Reihenfolge stehen nun die Torsionsschwingung der H_2 - und I_2 -Gruppen um das C-Atom ν_5 bei 1033 cm^{-1} und die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 mit einer Frequenz von 3046 cm^{-1} . Dann folgen die CH_2 -Biegeschwingungen ν_7 bei 716 cm^{-1} und ν_8 bei 1106 cm^{-1} . Den Abschluß bildet die asymmetrische CI_2 -Streckschwingung ν_9 bei 570 cm^{-1} . In Tabelle 4.1 sind die aus den Spektren der Abbildung 4.2 ermittelten und aus [79] entnommenen Frequenzpositionen für alle Fundamentalschwingungen zusammengestellt.

4.1.2 Das Dibrommethanmolekül

Da der Aufbau des Dibrommethanmoleküls mit dem des Dijodmethans identisch ist, stimmen Symmetrieklasse und Bandenzuordnung überein. Die Eigenfrequenzen der Fundamentalschwingungen sind aufgrund der kleineren Masse des Bromatoms verschoben. Abbildung 4.3 zeigt das Absorptions- und das Stokes-Ramanspektrum von Dibrommethan. Die verwendeten Küvetten und Spektrometer sowie die Auflösung der Spektren entspricht den Angaben in 4.1.1.

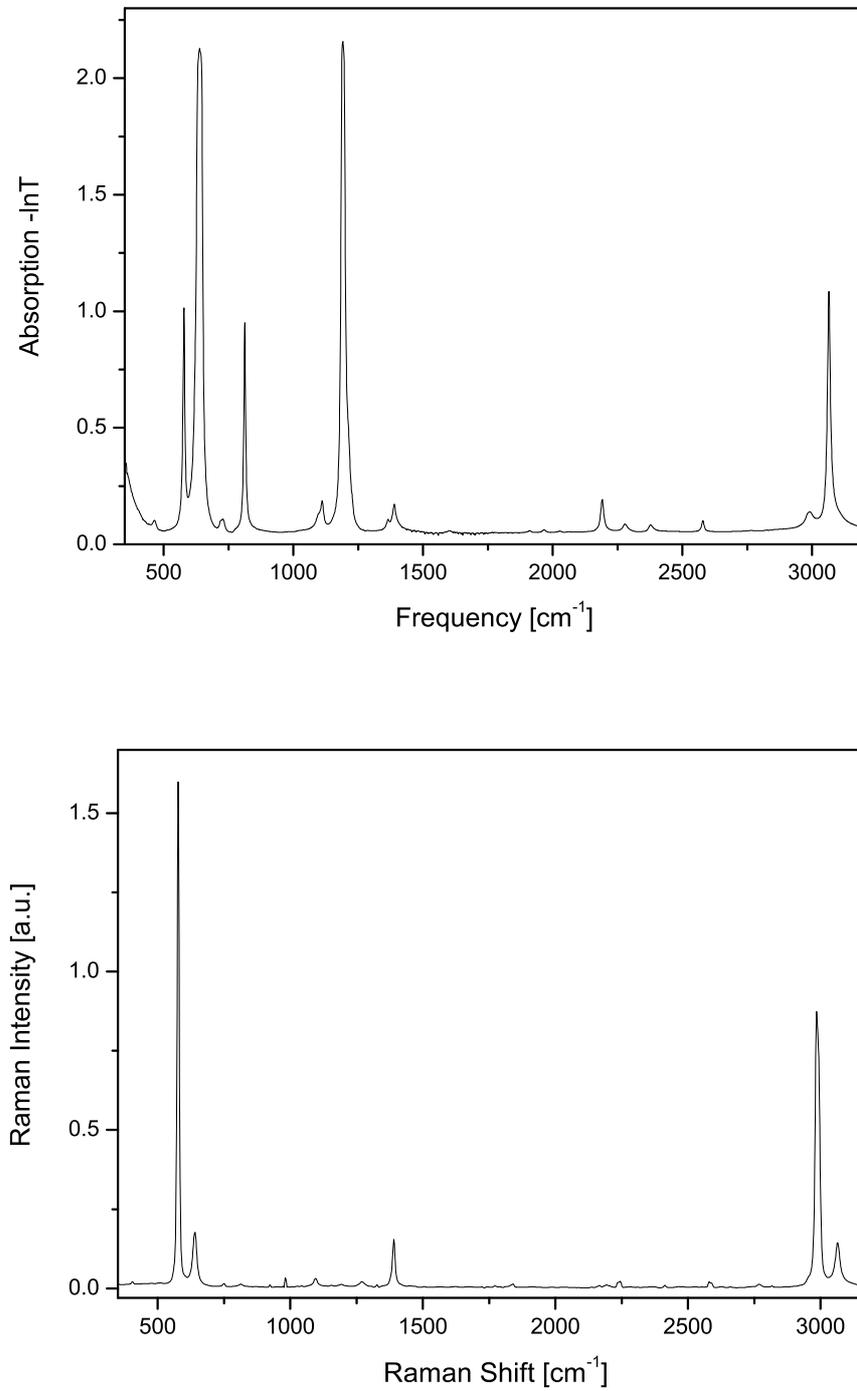


Abbildung 4.3: Infrarot- und Ramanspektrum von Dibrommethan

Tabelle 4.2: Frequenzpositionen aller Fundamentalschwingungen des Dibrommethan-Moleküls (Angaben in cm^{-1})

Bezeichnung	Infrarot		Raman	
	[79]	Abb. 4.3	[79]	Abb. 4.3
ν_1	2987	2992	2987	2988
ν_2	1389	1389	1389	1390
ν_3	577	578	577	577
ν_4	173	–	173	–
ν_5	–	1107	–	1107
ν_6	3065	3065	3065	3063
ν_7	812	813	812	813
ν_8	1193	1192	1193	1192
ν_9	640	637	640	640
	2185	2191	2185	

Die symmetrische Fundamentalschwingung mit der höchsten Frequenz von 2990 cm^{-1} ist die symmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_1 . Es folgen mit ν_2 die CH_2 -Biegeschwingung bei 1389 cm^{-1} und die symmetrische CBr_2 -Streckschwingung (ν_3) bei 577 cm^{-1} . Mit ν_4 wird die symmetrische CBr_2 -Biegeschwingung bei 173 cm^{-1} bezeichnet. In der Reihenfolge stehen weiter die Torsionsschwingung der H_2 - und Br_2 -Gruppen um das C-Atom ν_5 bei 1107 cm^{-1} und die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 mit einer Frequenz von 3065 cm^{-1} . Dann folgen die CH_2 -Biegeschwingungen ν_7 bei 813 cm^{-1} , ν_8 bei 1192 cm^{-1} und abschließend die asymmetrische CBr_2 -Streckschwingung ν_9 bei 640 cm^{-1} . Tabelle 4.2 zeigt alle Fundamentalschwingungen mit den aus den Spektren in Abbildung 4.3 ermittelten und aus [79] entnommenen Frequenzpositionen.

4.1.3 Dichlormethan

Die im Vergleich zum Brom- bzw. Jodatome kleinere Masse des Chloratoms führt zu einer Verschiebung der Eigenfrequenzen der Fundamentalschwingungen. Abbildung 4.4 zeigt das Absorptions- und das Stokes-Ramanspektrum von Dichlormethan. Die verwendeten Küvetten und Spektrometer sowie die Auflösung der Spektren entspricht den Angaben in 4.1.1.

Die symmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_1 besitzt eine Eigenfrequenz von 2986 cm^{-1} . Es folgen mit ν_2 die CH_2 -Biegeschwingung bei 1422 cm^{-1} und die symmetrische CCl_2 -Streckschwingung (ν_3) bei 703 cm^{-1} . Mit ν_4 wird die symmetrische CCl_2 -Biegeschwingung bei 285 cm^{-1} bezeichnet. In der Reihenfolge stehen weiter die Torsionsschwingung der H_2 - und Cl_2 -Gruppen um das C-Atom ν_5 bei 1156 cm^{-1} und die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 mit einer Frequenz von 3054 cm^{-1} . Dann folgen die CH_2 -Biegeschwingungen ν_7 bei 895 cm^{-1} und ν_8 bei 1264 cm^{-1} . Die mit ν_9 bezeichnete Fundamentalschwingung ist die asymmetrische CCl_2 -Streckschwingung

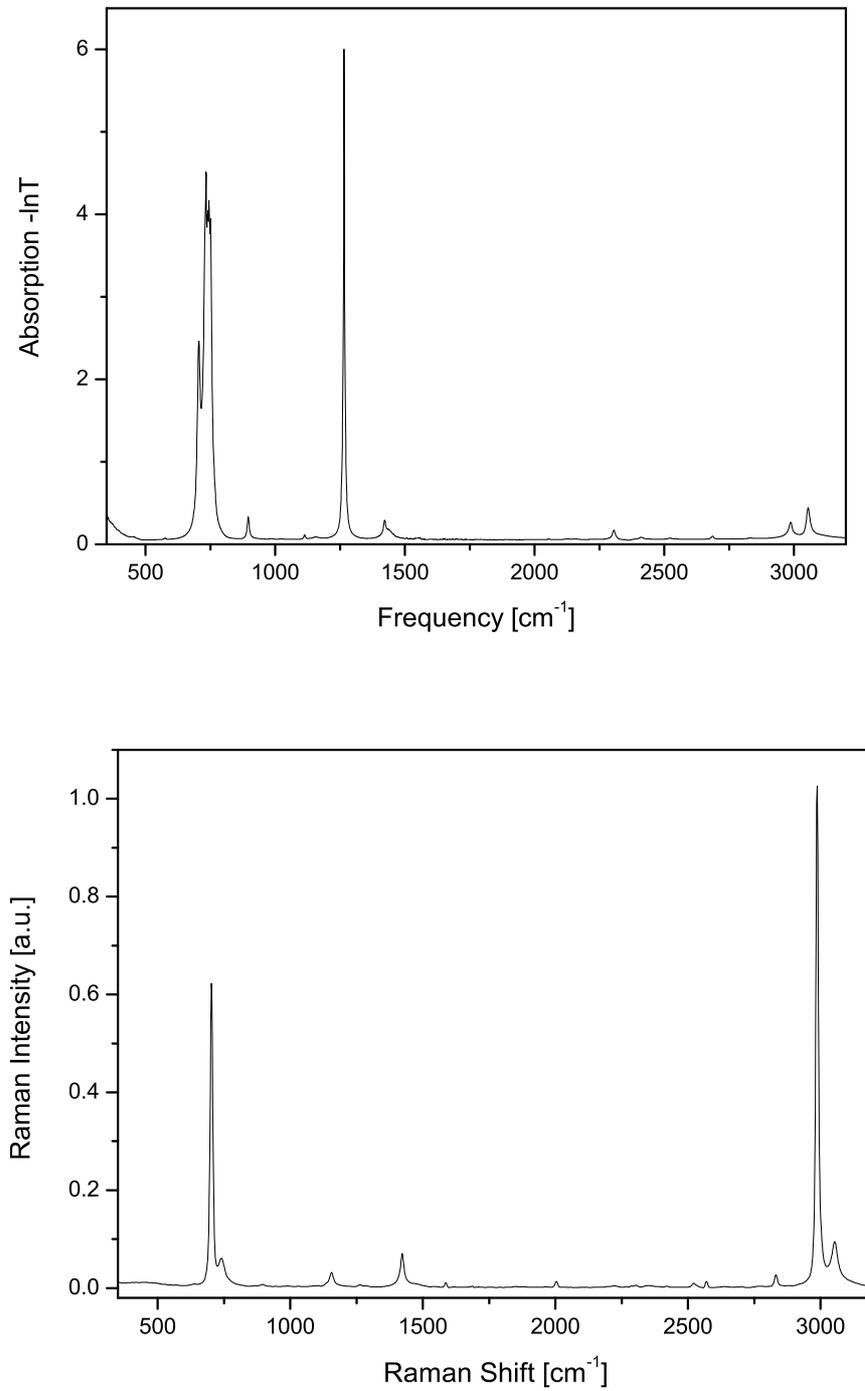


Abbildung 4.4: Infrarot- und Ramanspektrum von Dichlormethan

Tabelle 4.3: Frequenzpositionen aller Fundamentalschwingungen des Dichlormethan-Moleküls (Angaben in cm^{-1})

Bezeichnung	Infrarot		Raman	
	[79]	Abb. 4.3	[79]	Abb. 4.3
ν_1	2989	2985	2989	2987
ν_2	1423	1422	1423	1422
ν_3	704	706	704	703
ν_4	286	–	286	285
ν_5	1156	1158	1156	1155
ν_6	3058	3055	3058	3052
ν_7	897	896	897	895
ν_8	–	1265	–	1263
ν_9	742	739	742	738

bei 738 cm^{-1} . Für alle Fundamentalschwingungen sind die aus den Spektren der Abbildung 4.4 ermittelten und aus [79] entnommenen Frequenzpositionen in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

4.2 Aufbereitung der Meßdaten

Mit jeder Probe wurden zwei Experimente durchgeführt, bei denen jeweils die asymmetrische bzw. die symmetrische CH_2 -Streckschwingung angeregt wurde. Für jede dieser Teilmessungen wurde die gesamte Meßzeit auf mehrere Meßdurchgänge mit einer Integrationszeit (auf dem CCD-Chip) von jeweils 20 s verteilt. Dabei wurde für jede Delay-Position ein Spektrum mit und ein Spektrum ohne Infrarotanregung aufgenommen. Für die Messung wurde das Gitter mit $384,6\text{ l/mm}$ bei einem Eintrittsspalt von $80\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Die Einzelspektren wurden anschließend mit Hilfe der Eingangintensitäten von Anregungs- und Abfrageimpuls normiert. Dies war notwendig, da das Lasersystem und somit die Intensitäten der Einzelimpulse nicht über längere Zeit konstant waren.

Zur Vereinfachung der weiteren Betrachtung werden die relativen Besetzungen in einen Gleichgewichtsanteil und eine durch den Infrarotimpuls erzeugte Überschußbesetzung aufgeteilt:

$$n_k = n_k^G + \Delta n_k. \quad (4.1)$$

Im thermischen Gleichgewicht sind alle n_k^G konstant. Die thermische Besetzung für Schwingungsmoden mit $\nu < 1000\text{ cm}^{-1}$ wird aus den Antistokes-Spektren ohne Infrarotanregung ermittelt und kann nach Gleichung (4.1) von der Gesamtbesetzung abgezogen werden. Damit kann das Modell zur Beschreibung der Schwingungsrelaxation deutlich vereinfacht werden. Nach Gleichung (2.61) erfolgt die Berechnung der Überschußbesetzungen Δn_k unter Verwendung eines Stokesspektrums. Hier sei betont, daß der auf diese Weise berechnete Wert nicht der relativen Überschußbesetzung entspricht, sondern zu dieser proportional ist.

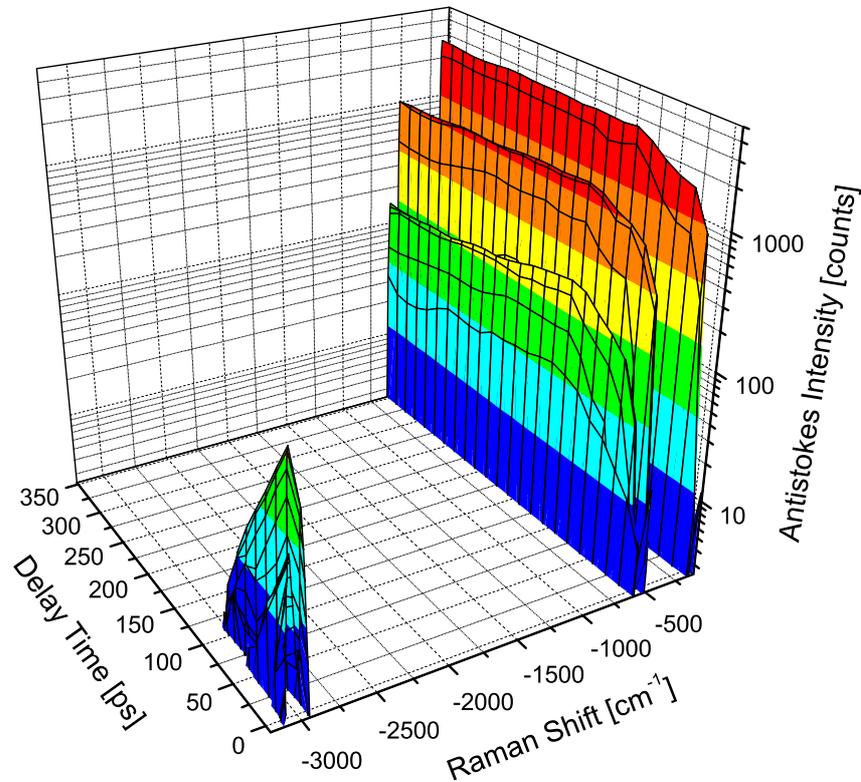


Abbildung 4.5: Anstistokes-Ramanstreusignal von Dijodmethan aufgetragen gegen Ramanverschiebung und Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls. Der Beitrag thermischer Besetzung zum Streusignal wurde bereits abgezogen. Angeregt wurde die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung. Man beachte die logarithmische Teilung der z-Achse.

In Abbildung 4.5 ist das Ergebnis einer solchen Messung an Dijodmethan in einer 3D-Darstellung gezeigt. Die durch die Überschussbesetzung generierte Antistokes-Streuintensität ist gegen Ramanverschiebung und Verzögerungszeit zwischen Anregungs und Abfrageimpuls aufgetragen. Der Beitrag thermischer Besetzung zum Streusignal wurde aus den Spektren ohne Infrarotanregung bestimmt und vom Gesamtsignal abgezogen. Die Meßzeit betrug 1:20 min und wurde auf vier Einzelscans verteilt. Deutlich sichtbar ist das Auftreten eines transienten Antistokes-Signals im Bereich einer Ramanverschiebung um -3000 cm^{-1} bei einer Verzögerungszeit von 0 ps bis ca. 100 ps. Angeregt wurde die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 bei 3046 cm^{-1} . Der Anstieg des Streusignals bei einer Ramanverschiebung von -3046 cm^{-1} wird durch das Anwachsen der Besetzung n_6 durch die Absorption des Anregungsimpulses verursacht. Das zweite, etwas größere transiente Streusignal zeigt das Anwachsen von n_1 bei -2967 cm^{-1} . Die beiden stärkeren Antistokes-Streusignale bei -570 cm^{-1} und -484 cm^{-1} zeigen den deutlich langsameren Anstieg der Über-

schußbesetzungen Δn_3 und Δn_9 der Cl_2 -Streckschwingungen. Bei einer Ramanverschiebung von -121 cm^{-1} ist das zur Cl_2 -Biegeschwingung ν_4 gehörende Antistokes-Streusignal zu sehen. In Abbildung 4.5 nicht zu sehen ist ein sehr kleines, transientes Antistokes-Streusignal bei einer Ramanverschiebung von -1351 cm^{-1} . Dieses Signal gehört zur CH_2 -Biegeschwingung ν_2 .

Die CH_2 -Biegeschwingung ν_7 bei 716 cm^{-1} liefert ein Antistokes-Streusignal, aber die durch die Überschußbesetzung erzeugte zusätzliche Streuintensität ist zu klein, so daß hier eine zeitaufgelöste Auswertung aufgrund des sehr großen Fehler nicht sinnvoll ist. Der Streuquerschnitt für ν_7 beträgt nur etwa 8% des Streuquerschnitts von ν_2 . Wenn man berücksichtigt, daß bei ν_2 das Antistokessignal gerade noch eine Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Überschußbesetzung zuläßt, ist dies für ν_7 nicht zu erwarten. Gleiches gilt für die CH_2 -Biegeschwingung ν_8 bei 1106 cm^{-1} . Sie zeigt ebenfalls eine detektierbare Antistokes-Streuung, eine Auswertung ist aber wegen des noch kleineren Streuquerschnitts nicht aussagekräftig. Die symmetrische Cl_2 -Biegeschwingung ν_4 bei 121 cm^{-1} zeigt zwar eine starke Raman-Streuaktivität und aus den Antistokes-Spektren ist ein mit der Verzögerungszeit ansteigende Überschußbesetzung zu erkennen. Die starke thermische Besetzung von ν_4 verursacht recht große Fehler. Weiterhin ist eine Normierung über die zugehörige Stokes-Bande nicht möglich, da diese vom Notch-Filter komplett abgeschnitten wird. Es stehen die zeitlichen Verläufe für die Fundamentalschwingungen ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_6 und ν_9 für die Anpassung des Modells zur Verfügung. Die an dieser Stelle gemachten Aussagen gelten in gleicher Weise auch für die Messungen an Dibrommethan.

Den einzelnen Ramanbanden wurden zu jedem Zeitpunkt der Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls je eine Gaußkurve angepaßt. Bei der Auswertung der CH_2 -Streckschwingungsbanden ist die Anpassung mit einer Doppel-Peak-Gaußfunktion notwendig, da aufgrund des kleinen energetischen Abstandes beider Streckschwingungen eine Einzelanpassung zu größeren Fehlern in den Flächen führt (vgl. Abschnitt 3.5.2). Aus dieser Integration ergibt sich ein Wert für die Gesamtzahl der gestreuten Antistokes-Photonen, welche proportional zur Streuintensität und damit zur mittleren Besetzungsdichte im Probenvolumen ist. An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich des detektierten Streusignals mit dem Ergebnis der im Abschnitt 3.5.4 gemachten Abschätzung des zu erwartenden Signals an. Aus dem in Abbildung 4.5 gezeigten Spektrum erhält man im Maximum für das Integral über die Ramanbande der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 einen Wert von 1300 Counts. Berücksichtigt man die Integrationszeit von 80 s und die Digitalisierung $1/3 \text{ Count pro ausgelöstes Elektron}$ (vgl. Abschnitt 3.5.1), ergibt sich ein Wert von 50 detektierten Photonen pro Sekunde und ist damit deutlich kleiner als der abgeschätzte Wert von 210 Photonen pro Sekunde.

4.2.1 Ratengleichungsmodell

Im allgemeinen Fall muß ein Dichtematrixformalismus für die Berechnung der Besetzungen der einzelnen Schwingungsniveaus verwendet werden. Dieser beschreibt neben den Besetzungsdichten der einzelnen Niveaus auch deren Phasen. Wird jedoch die Phasenrelaxationszeit als klein im Vergleich zur Impulsdauer des Anregungs-

impulses angesehen, so können Schwingungsumverteilung und -relaxation nach Infrarotanregung einfach als Zerfall der Überschußbesetzung vom angeregten Schwingungsniveaus in die niederenergetischen Schwingungsniveaus und in die Umgebung beschrieben werden. Kohärente Effekte können mit diesem Modell nicht behandelt werden. Die Zerfallskonstanten werden in diesem Modell als unabhängig von der Besetzungsdichte der Schwingungsmoden angenommen. Daß dies nicht immer gegeben ist, zeigen z.B. Messungen in [76].

Der infrarote Anregungsimpuls soll zunächst idealisiert als δ -Funktion beschrieben werden. Für die Überschußbesetzungen Δn_i der einzelnen Schwingungsmoden in einem N-atomigen Molekül gilt $i = 1 \dots 3N - 6$, für die Datenanpassung stehen jedoch nur die Schwingungsmoden zur Verfügung, welche eine meßbare nicht-thermische Besetzung zeigen. Zum Zeitnullpunkt (zeitliche Überlagerung von Anregungs und Abfrageimpuls) ist nur die Besetzung der angeregten Mode von Null verschieden. Für Zeiten $t > 0$ kann mit (4.1) aus (2.23) für die Überschußbesetzungen das folgende Ratengleichungssystem aufgestellt werden:

$$\frac{\partial \Delta n_i}{\partial t} = \sum_{i \neq j} [k_{ji} \Delta n_j - k_{ij} \Delta n_i] , i = 1, \dots, 3N - 6. \quad (4.2)$$

Dabei entsprechen die Raten $k_{ij} = 1/\tau_{ij}$ einem Schwingungsenergieübertrag von der Schwingungsmode ν_i zur Schwingungsmode ν_j mit der „mikroskopischen“ Zeitkonstanten τ_{ij} . Beim Gleichungssystem (4.2) handelt es sich um ein System linearer Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten, welches prinzipiell analytisch gelöst werden kann [24]. Bei der Lösung des Ratengleichungssystems hat die Anfangsbesetzung der durch den Infrarotimpuls angeregten Fundamentalschwingung nur Einfluß auf die Amplituden, nicht aber auf die makroskopischen Raten.

4.2.2 Anpassung an die Meßdaten

Um das Ratengleichungsmodell mit den Meßdaten vergleichen zu können, ist es insbesondere bei kleinen Zeitkonstanten $\tau \approx t_P$ notwendig, die endliche Dauer von Anregungs- und Abfrageimpuls zu berücksichtigen. Üblicherweise erfolgt dies durch die vom zeitlichen Verlauf von beiden Impulsen abhängige Kreuzkorrelationsfunktion (vgl. Kapitel 3.6):

$$K(t) = \frac{1}{E_{IR} E_G} \int_{-\infty}^{\infty} I_{IR}(\tau) I_G(t - \tau) d\tau. \quad (4.3)$$

Das tatsächliche Meßsignal, also die Zahl der gestreuten Antistokes-Photonen, ergibt sich aus der Faltung der Ratengleichung mit der Kreuzkorrelationsfunktion. Dieses Verfahren wird zum Beispiel in [77] ausführlich beschrieben. Das oben beschriebene Verfahren ist unter zwei Bedingungen korrekt:

- Die angeregte Überschußbesetzung hängt linear von der Energie E_{IR} des Anregungsimpulses ab.
- Das Antistokes-Ramansignal hängt linear von der Besetzung $n_i(t)$ eines Schwingungsniveaus und der Energie E_G des Abfrageimpulses ab.

Da die erreichte Besetzungsdichte nicht zu einer Sättigung führt und das Antistokes-Ramansignal direkt proportional zur Besetzungsdichte im Beobachtungsvolumen ist, sind beide Voraussetzungen erfüllt.

Bei der numerischen Modellrechnung wurden zunächst die Überschußbesetzungen Δn_i für alle an der Relaxation von Schwingungsenergie beteiligten Moden berechnet. Dazu wurden sowohl die Zeitkonstanten τ_{ij} für alle vermuteten Relaxationskanäle als auch die Anfangsbesetzungen in Form eines Skalierungsfaktors, der in der Regel für jeden der beiden Anregungsfälle verschieden ist, vorgegeben. Zur korrekten Beschreibung der Propagation des Anregungsimpulses durch das Anregungsvolumen und des Pumpterms innerhalb der Ratengleichungen wurden folgende Parameter verwendet:

- infrarote Anregungsenergie: $35 \mu\text{J}$,
- Impulsform von Anregungs- und Abfrageimpuls: Gauss,
- Impulsdauer vom Anregungsimpuls: 3 ps,
- Impulsdauer vom Abfrageimpuls: 5 ps,
- Fokallradius des Anregungsimpulses: $100 \mu\text{m}$,
- Probendicke $60 \mu\text{m}$,
- Konzentration $12,4 \text{ mol/l}$ (CH_2I_2),
- Orientierungsrelaxationszeit: 2 ps.

Die Anzahldichte der Photonen im Pumpimpuls und die Verringerung der Pumpintensität wurden gemäß Propagationsgleichung für jedes Zeitintervall berechnet, mit der Zeitschrittweite multipliziert und über die Schichten aufsummiert. Die zwei optimalen Skalierungsfaktoren für die Anpassung der Meßdaten wurden ermittelt und anschließend erfolgte die Faltung mit dem Abfrageimpuls. Prozesse mit Beteiligung mehrerer Schwingungsquanten ($n > 2$) wurden simuliert, indem mit der Rate des entsprechenden Relaxationsprozesses jeweils die gleiche Besetzung auf das angegebene Niveau erzeugt wurde. Gleichzeitig wurde je ein zusätzliches Molekül aus dem Grundzustand entnommen. Physikalisch entspricht dies einem intermolekularen Prozeß.

Die Simulation der Besetzung von Kombinations- und Obertoniveaus erfolgt in harmonischer Näherung. Dabei tragen Besetzungen von Kombinationstonniveaus mit einfacher, Besetzungen des ersten Obertoniveaus mit doppelter Amplitude zur Besetzung des Fundamentalniveaus bei. Die Anharmonizität realer Potentiale führt zu einer Verringerung des energetischen Abstandes zwischen den Schwingungsniveaus mit zunehmender Schwingungsquantenzahl. Dies führt zu einer Verschiebung der zu diesen Quantenzahlen gehörenden Energieeigenwerte.

Der Gesamtfehler der Anpassung ergibt sich aus der gewichteten Summe der quadratischen Abweichungen der Meßpunkte von der berechneten Kurve. Die Zeitkonstanten werden variiert, bis beim Gesamtfehler ein Minimum erreicht ist. Für

die Angabe des Fehlers der so bestimmten, einzelnen Zeitkonstanten wurde diese verändert bis der Gesamtfehler ca. 10% größer als das Minimum war. Alle übrigen Zeitkonstanten wurden dabei festgehalten. Die Fehlerangabe entspricht der Differenz zum optimalen Wert.

Der Auswertung der Schwingungsrelaxation erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde die Umverteilung und Relaxation der Schwingungsenergie der CH_2 -Streckschwingungen als Teilprozeß in einem Drei-Niveau-System betrachtet. So ließ sich die Bestimmung von Umverteilungs- und Relaxationszeitkonstanten der beiden CH_2 -Streckschwingungen separieren. Mit diesen Werten erfolgte dann die Anpassung des Modells zunächst für ein Vier-Niveau-System. In diesem wurden neben den CH_2 -Streckschwingungsniveaus auch das CH_2 -Biegeschwingungsniveau berücksichtigt. Für die Beschreibung der Relaxation unter Einbeziehung weiterer tiefliegender Schwingungsniveaus war dann eine Erweiterung auf bis zu sechs Niveaus notwendig.

4.3 Relaxationsmodell

In folgenden Kapitel soll geprüft werden, wie detailliert das Relaxationsmodell sinnvollerweise gemacht werden muß. Dazu sollen die Beteiligung von Kombinationsniveaus und „dunklen Zuständen“ und deren Einfluß auf die Bestimmung der Relaxationskonstanten im Vorfeld allgemein diskutiert werden, so daß eine spätere Diskussion an jedem einzelnen Beispiel nicht mehr notwendig wird.

4.3.1 Kombinationsniveaus

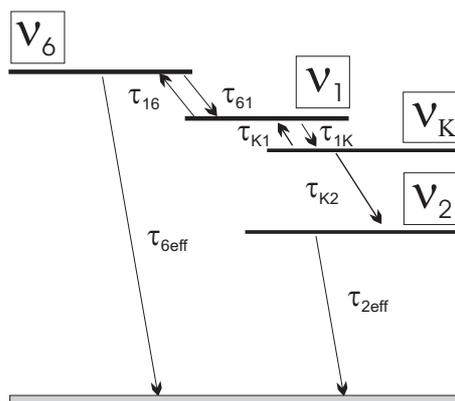


Abbildung 4.6: Niveau-Schema zur Beschreibung der Möglichkeit der Relaxation der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 zur CH_2 -Biegeschwingung ν_2 über einen Kombinationston ν_K .

Bei der Relaxation der Schwingungsenergie über einen Kombinationszustand kann diese über dem zusätzlichen Streubeitrag an den Frequenzpositionen der beteiligten Fundamentalmode beobachtet werden. Über die Anpassung der Meßdaten an die Modellrechnungen kann das beteiligte Niveau identifiziert werden, wenn der

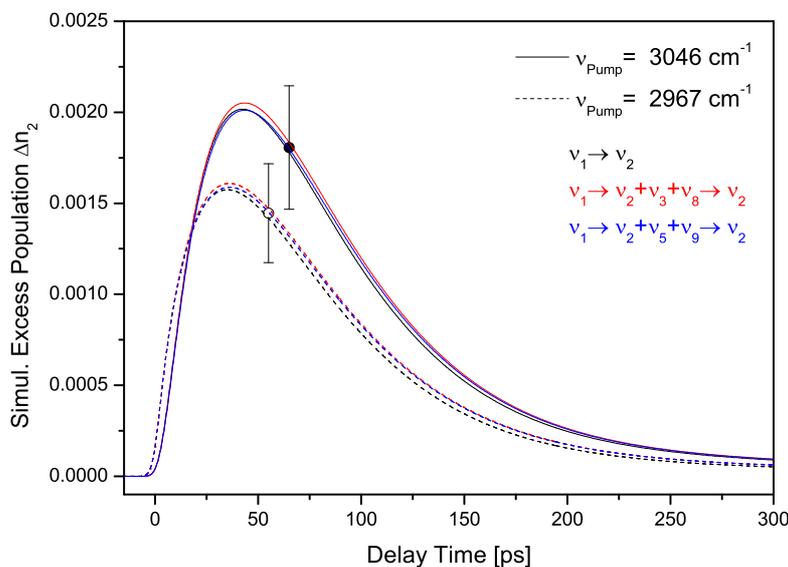


Abbildung 4.7: Simulierter zeitlicher Verlauf der Überschussbesetzung Δn_2 bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung (- - -) und bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung (—). Die Fehlerbalken stellen die typische Größe der Meßunsicherheiten dar.

Unterschied in den berechneten Überschussbesetzungen größer ist als die Meßunsicherheit. Dies soll im folgenden veranschaulicht werden: Als zu untersuchendes Modellsystem wurde ein Streckschwingungssystem aus symmetrischer und asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung angenommen, bei dem die Frequenzpositionen denen von Dijodmethan entsprechen. In Abbildung 4.6 ist das dem Modell zugrundeliegende Niveauschema für die Relaxation über das Kombinationsniveau ν_K dargestellt. Dabei steht ν_K für alle möglichen Kombinationsniveaus. Im folgenden soll die Diskussion anhand der beiden Niveaus $\nu_{K1} = \nu_2 + \nu_3 + \nu_8$ und $\nu_{K2} = \nu_2 + \nu_5 + \nu_9$ geführt werden. Es wird angenommen, daß die Relaxation der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 und der Anstieg der Besetzung der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 mit gleichen Zeitkonstanten erfolgen. Es ergeben sich drei Möglichkeiten für den Relaxationsprozeß:

- Die Relaxation erfolgt direkt von ν_1 nach ν_2 ohne Beteiligung eines weiteren Niveaus.
- Die Relaxation erfolgt über das Kombinationsniveau $\nu_{K1} = \nu_2 + \nu_3 + \nu_8$ nach ν_2 (vgl. Abbildung 4.6).
- Die Relaxation erfolgt über das Kombinationsniveau $\nu_{K2} = \nu_2 + \nu_5 + \nu_9$ nach ν_2 (vgl. Abbildung 4.6).

Dabei wurde angenommen, daß der energetische Abstand zwischen Kombinationsniveau und Streckschwingungsniveau deutlich kleiner als 1000 cm^{-1} ist und somit auch

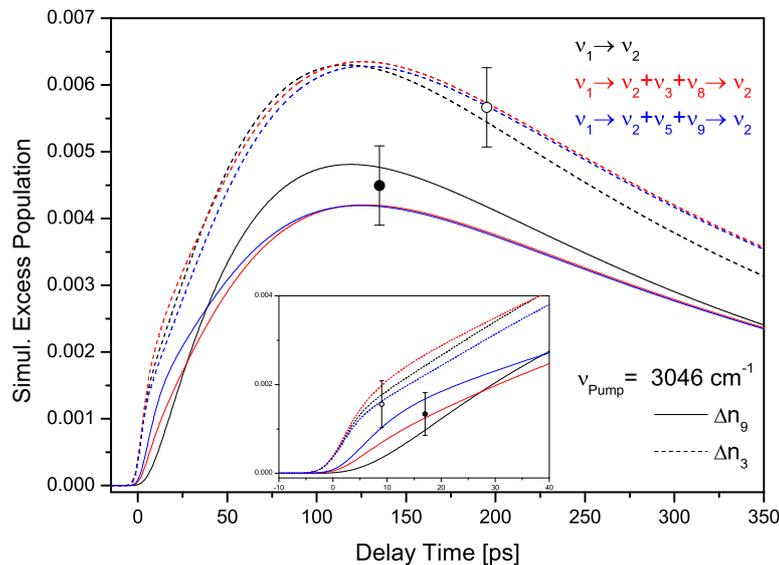


Abbildung 4.8: Zeitlicher Verlauf der simulierten Überschussbesetzungen Δn_3 (---) und Δn_9 (—) bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung. Die Linien zeigen die Anpassung des entsprechenden Modells. Typische Meßunsicherheiten sind durch die Fehlerbalken dargestellt.

die Rückraten berücksichtigt werden müssen. Die Überschussbesetzung der Kombinationsniveaus trägt zur Überschussbesetzung eines jeden beteiligten Fundamentalniveaus mit einfacher Amplitude bei. Die zeitliche Entwicklung der simulierten Überschussbesetzung des Fundamentalniveaus ν_2 ist in der Abbildung 4.7 für die Anregung der symmetrischen und der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung dargestellt. Zum Vergleich sind jeweils typische Meßfehler eingezeichnet. Im Anstieg der berechneten Überschussbesetzung Δn_2 zeigen sich in allen drei Fällen keine Unterschiede (vgl. Abbildung 4.7). Die Unterschiede in der Maximalbesetzung sowie im Abfall von Δn_2 sind für beide Anregungsfälle etwa eine Größenordnung kleiner als die typischen Meßunsicherheiten in diesem Bereich und lassen deshalb keine eindeutige Aussage zu. Da beide Kombinationsniveaus bei Besetzung Streuanteile an den Frequenzpositionen der tiefliegenden CI_2 -Streckschwingungen ν_3 und ν_9 zeigen, sollten Unterschiede auch im zeitlichen Verlauf der Überschussbesetzungen Δn_3 und Δn_9 zu sehen sein. In Abbildung 4.8 sind diese für den Fall der Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung dargestellt. Im zeitlichen Verlauf der simulierten Überschussbesetzungen zeigen sich bei Δn_9 Unterschiede im Bereich des Maximums bei 150 ps, bei Δn_3 zu späteren Verzögerungszeiten ab 300 ps. Im Anstieg innerhalb der ersten 50 ps sind die Unterschiede im Vergleich zu den Meßfehlern am größten (vgl. Abbildung 4.8, inneres Bild). Die Streuung der Meßwerte ist aber auch hier deutlich größer als die Differenz der Modellbesetzungen, so daß auch hier keine Identifikation des beteiligten Kombinationsniveaus möglich ist.

Der erste Fall der direkten Besetzung von ν_2 aus der Relaxation von ν_1 ist wegen

der großen Energiedifferenz beider Schwingungsniveaus von 1616 cm^{-1} sehr unwahrscheinlich. Die energetische Abstand von ν_1 zu den Kombinationsniveaus ν_{K1} und ν_{K2} beträgt lediglich 25 cm^{-1} bzw. 12 cm^{-1} . Für eine eindeutige Identifikation des beteiligten Kombinationsniveaus ist eine bessere Genauigkeit der Messung notwendig, die Unsicherheiten der hier vorgestellten Messungen erlauben dies nicht. Es wird in diesem Fall angenommen, daß die Relaxation über das Kombinationsniveau mit der kleinsten Energiedifferenz zur CH_2 -Streckschwingung ν_1 erfolgt.

4.3.2 Dunkle Zustände („Dark States“)

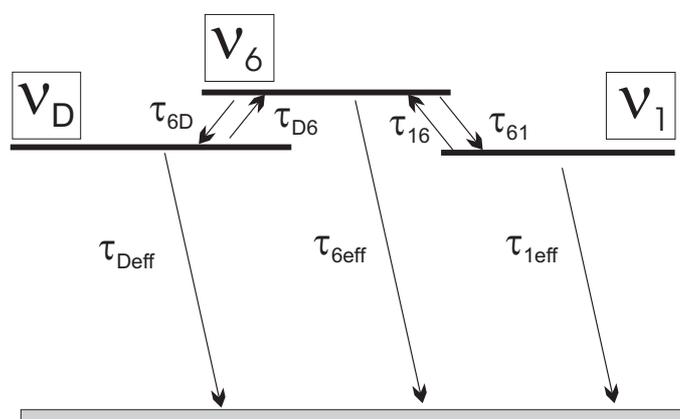


Abbildung 4.9: Vier-Niveau-System zur Beschreibung der möglichen Relaxation über einen nicht sichtbaren Zustand ν_D .

Im folgenden soll der Frage nachgegangen werden, inwieweit sich ein Zustand sehr geringer Ramanaktivität („dunklen Zustand“) auf die Bestimmung der Umverteilungs- und Relaxationszeitkonstanten auswirkt. Die Überschubbesetzung eines solchen, am Relaxationsgeschehen teilnehmenden Zustandes (Kombinationston-, Oberton- oder Fundamentalniveau) kann sich in Einzelfällen auch über den Streubeitrag an der Frequenzposition eines beteiligten Fundamentalniveaus nicht nachweisen lassen. Es erfolgt zunächst ein schnellerer Abbau der Anfangsbesetzung durch den Relaxationskanal zum „dunklen Zustand“ und damit die Besetzung des selben. Weiterhin führt die Rückrate zu einer ausgeprägten Pufferwirkung auf das Ausgangsniveau, was in der Anpassung der Meßdaten ohne Berücksichtigung des dunklen Zustandes zu einer augenscheinlich langsameren Relaxation des Ausgangsniveaus führen würde. Dies führt zu Änderungen in den Amplitudenverhältnissen für beide Fälle der Anregung von symmetrischer und asymmetrischer CH_2 -Streckschwingung. Zu klären ist aber, ob die Anpassung des verwendeten Relaxationsmodells ohne Berücksichtigung dieses dunklen Zustandes den gleichen Satz Zeitkonstanten liefert wie die Anpassung des Modells, welches diesen Zustand beinhaltet. Die Meßdaten würden in diesem Fall ein Vier-Niveau-System nach Abbildung 4.9 widerspiegeln, die Anpassung an die Meßwerte kann nur für die sichtbaren Schwingungsniveaus, also im Drei-Niveau-System erfolgen.

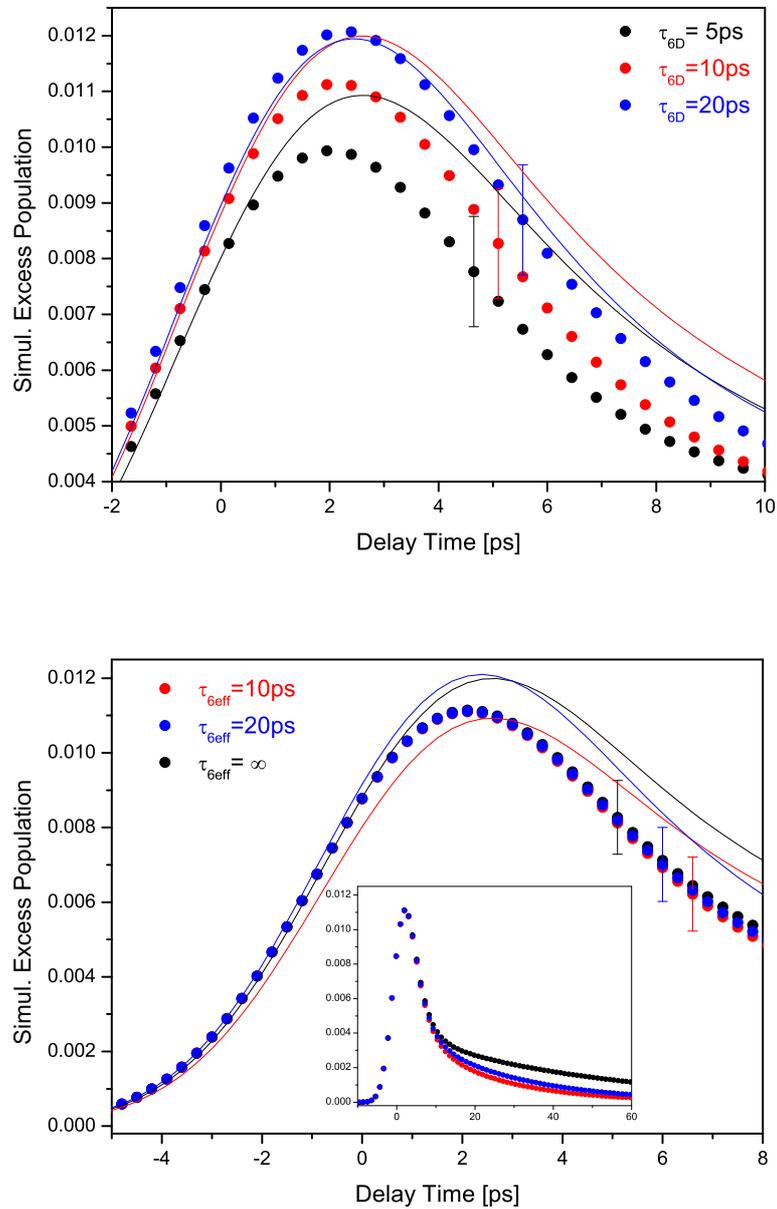


Abbildung 4.10: Verlauf der simulierten Überschussbesetzung Δn_6 der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung bei Anregung derselben für verschiedene Relaxationskonstanten τ_{6D} (oben) und τ_{Deff} (unten) des dunklen Zustandes. Die Fehlerbalken stellen die typische Größe der Meßunsicherheiten dar. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells an die simulierten Meßwerte.

Als zu untersuchendes Modellsystem wurde wieder das Streckschwingungssystem mit den Frequenzpositionen von Dijodmethan verwendet. Die effektiven Relaxationszeitkonstanten wurden auf $\tau_{1eff} = 40 \text{ ps}$ und $\tau_{6eff} = 20 \text{ ps}$, die Umverteilungszeitkonstante auf $\tau_{61} = 10 \text{ ps}$ festgelegt. Der zeitliche Verlauf der Besetzung der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_6 in einem so definierten System mit Berücksichtigung eines dunklen Zustandes ν_D mit einer Energiedifferenz von $\nu_6 - \nu_D = 50 \text{ cm}^{-1}$ ist in Abbildung 4.10 oben dargestellt. In der Simulation erfolgte die Anregung der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung. Weiterhin wurde angenommen, daß der dunkle Zustand ν_D von ν_6 mit τ_{6D} besetzt wird, wobei der Parameter τ_{6D} zwischen 5 ps und 20 ps variiert wurde. Der dunkle Zustand selbst soll zunächst nicht in tiefliegende Schwingungsniveaus relaxieren. Bei einer Zeitkonstanten $\tau_{6D} = 5 \text{ ps} \dots 10 \text{ ps}$ ist zu erkennen, daß die Anpassung des Modells (Drei-Niveau-System) nicht den Verlauf der simulierten Meßwerte widerspiegelt. Die hier auftretende typische Meßwertstreuung von ca. 10% ist jeweils als Fehler in Abbildung 4.10 eingezeichnet. Weiterhin zeigt sich, daß bei Zeitkonstanten $\tau_{6D} \geq 20 \text{ ps}$ die Unterschiede zwischen simulierten Meßwerten und angepaßter Modellkurve innerhalb der Meßfehler liegen und deshalb die Existenz des dunklen Zustandes nicht nachzuweisen ist. Bei $\tau_{6D} \geq 50 \text{ ps}$ spielt das Vorhandensein für den Relaxationsverlauf nur noch eine untergeordnete Rolle, was so auch zu erwarten ist, da der Einfluß des unsichtbaren Niveaus mit größerer Zeitkonstante sehr stark abnimmt.

Im nächsten Schritt wird eine Relaxation des dunklen Zustandes mit der Zeitkonstanten τ_{Deff} in tiefer gelegene Schwingungsniveaus zugelassen. Abbildung 4.10 (untere Grafik) zeigt den zeitlichen Verlauf der Überschußbesetzung Δn_6 in diesem System. Bis zu einer Verzögerungszeit von 6 ps ist dieser relativ unabhängig von der Relaxationskonstanten τ_{Deff} . Abbildung 4.10 (inneres Bild) zeigt deutlich die mit der Lebensdauer τ_{Deff} zunehmende Pufferwirkung des dunklen Zustandes auf die Besetzung von ν_6 ab einer Verzögerungszeit von 15 ps, angeregt wurde auch hier die asymmetrische CH₂-Streckschwingung. Die angepaßten Modellverläufe liegen hier aber im Gegensatz zum obigen Fall für alle τ_{Deff} außerhalb der Meßfehler und erlauben damit die Aussage, daß das zugrunde gelegte Modell nicht den zeitlichen Verlauf der Meßwerte widerspiegelt. Ein Ausschluß dieses Falls ist wegen der unbefriedigenden Anpassung deshalb möglich.

Die aus allen Anpassungen des Modells an die simulierten Meßwerte resultierenden Zeitkonstanten für die Streckschwingungsumverteilung und -relaxation stimmen mit dem vorgegeben System überein. Damit kann die Anpassung der Meßwerte auch bei Beteiligung eines dunklen Zustandes mit den oben gemachten Einschränkungen erfolgen. Die Veränderung der energetischen Lage des dunklen Zustandes ändert diese Aussage nicht. Auf die in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 diskutierten Phänomene wird daher im Folgenden nicht mehr detailliert eingegangen.

4.4 Umverteilung der CH₂-Streckschwingungen

Der dynamische Prozeß der Energietransfers zwischen asymmetrischer und symmetrischer CH₂-Streckschwingung und deren Relaxation zu niederenergetischen Moden wurde anhand des Ratengleichungsmodells analysiert. Dabei erfolgte die Beschrei-

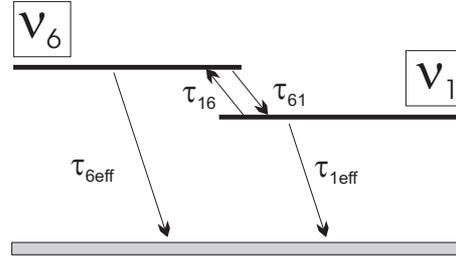


Abbildung 4.11: Drei-Niveau-Modell zur Beschreibung der Umverteilung und Relaxation der asymmetrischen und symmetrischen CH_2 -Streckschwingungen ν_1 und ν_6 . Das „Bad“, welches alle tiefer gelegenen Schwingungsniveaus enthält ist grau markiert.

bung in einem Drei-Niveau-System, welches in Abbildung 4.11 dargestellt ist. Dieses beinhaltet neben beiden Fundamentalniveaus ν_6 und ν_1 als drittes Niveau die tief liegenden Schwingungsmoden als „Bad“. Die Charakterisierung der Umverteilung erfolgt dabei über die beiden Zeitkonstanten τ_{61} und τ_{16} , welche über die Beziehung (2.23) miteinander verknüpft sind. Aus (4.2) folgt für die Überschußbesetzung der beiden betrachteten Niveaus:

$$\frac{\partial \Delta n_1}{\partial t} = \sum_i [k_{i1} \Delta n_i - k_{1i} \Delta n_1] , i = 2, \dots, 3N - 6 \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial \Delta n_6}{\partial t} = \sum_{i \neq 6} [k_{i6} \Delta n_i - k_{6i} \Delta n_6] , i = 1, \dots, 3N - 6. \quad (4.5)$$

Unter der Annahme, daß der energetische Abstand der CH_2 -Streckschwingungsniveaus zum „Bad“ größer als 1000 cm^{-1} ist, können die Rückraten aus dem als „Bad“ bezeichneten Niveaus in die Streckschwingungsniveaus vernachlässigt werden:

$$\sum_{i \neq 6} [k_{i1} \Delta n_i] \approx 0 , i = 2, \dots, 3N - 6 \quad (4.6)$$

$$\sum_{i \neq 6} [k_{i6} \Delta n_i] \approx 0 , i = 2, \dots, 3N - 6. \quad (4.7)$$

Weiterhin lassen sich die Raten k_{1i} und k_{6i} für die Relaxation in tiefer gelegene Schwingungsniveaus zu je einer effektiven Rate zusammenfassen:

$$k_{1eff} = \sum_{i \neq 6} k_{1i} , i = 2, \dots, 3N - 6 \quad (4.8)$$

$$k_{6eff} = \sum_{i \neq 6} k_{6i} , i = 2, \dots, 3N - 6. \quad (4.9)$$

Das Ratengleichungssystem (4.2) vereinfacht sich mit den Annahmen zu:

$$\frac{\partial \Delta n_6}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{16}} \Delta n_1 - \left(\frac{1}{\tau_{61}} + \frac{1}{\tau_{6eff}} \right) \Delta n_6 \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial \Delta n_1}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{61}} \Delta n_6 - \left(\frac{1}{\tau_{16}} + \frac{1}{\tau_{1eff}} \right) \Delta n_1 \quad (4.11)$$

Prinzipiell lassen sich bei der Umverteilung jeweils drei Fälle unterscheiden, welche sich aus der Kombination der Zeitkonstanten ergeben. Die verschiedenen Szenarien sollen im folgenden diskutiert werden:

- *1. Fall:* $\tau_{61} \gg \tau_{6eff}, \tau_{1eff}$ Da bei den im Verhältnis sehr kleinen Umverteilungsraten k_{61} und k_{16} praktisch keine Umverteilung erfolgt, zeigt in diesem Fall nur das durch den Infrarotimpuls angeregte Niveau Besetzung. Dieses Streckschwingungsniveau relaxiert mit seiner Rate in tiefer gelegene Niveaus.
- *2. Fall:* $\tau_{61} \ll \tau_{6eff} \cong \tau_{1eff}$ Die Raten für die Umverteilung k_{61} und k_{16} sind groß gegenüber den Relaxationsraten k_{1eff} und k_{6eff} . Beide CH₂-Streckschwingungen stehen im thermischen Gleichgewicht, der Verlauf der Relaxation wird vom Verhältnis der beiden Raten k_{1eff} und k_{6eff} bestimmt. Hier lassen sich wiederum zwei Fälle unterscheiden:
 - ($\tau_{6eff} \cong \tau_{1eff}$): Nach einem schnellen Besetzungsausgleich verläuft die Relaxation der Streckschwingungsenergie gleichmäßig verteilt über beide Relaxationskanäle mit ähnlichen Zeitkonstanten ab.
 - ($\tau_{6eff} \ll \tau_{1eff}$ oder $\tau_{6eff} \gg \tau_{1eff}$): Nach einem schnellen Besetzungsausgleich erfolgt die Relaxation über den dominanten Kanal mit der kleineren der beiden Relaxationszeitkonstanten. Der Abbau der Überschussbesetzung über den jeweils anderen Relaxationskanal spielt praktisch keine Rolle.
- *3. Fall:* $\tau_{61} \cong \tau_{6eff} \cong \tau_{1eff}$ In diesem Fall ist keiner der beiden Relaxationskanäle in tiefliegende Schwingungsniveaus der absolut dominierende. Die Relaxation der Streckschwingungsenergie erfolgt über beide Niveaus, die Verteilung der Relaxation auf beide Kanäle hängt von allen vier Zeitkonstanten ab.

Im folgenden wird dieses Modell an die Meßdaten für die CH₂-Streckschwingungen angepaßt und somit können die vier Zeitkonstanten für jedes der drei untersuchten Moleküle bestimmt werden. Für die numerische Lösung der Ratengleichungen (4.2) wurden jeweils die Relaxations- und Umverteilungszeitkonstanten so lange verändert, bis der Fehler für die Anpassung ein Minimum annahm. Bei dieser Anpassung gibt es für jeden Anregungsfall jeweils nur einen freien Parameter. Dieser Skalierungsfaktor beinhaltet die Anfangsbesetzung des angeregten Schwingungsniveaus und ist für beide Anregungsfälle verschieden. Der Fehler für die Bestimmung der Zeitkonstanten wurde bestimmt, indem eine maximale Erhöhung des Anpassungsfehlers von 10% zugelassen wird.

4.4.1 Dijodmethan

Die beiden CH₂-Streckschwingungen weisen eine Energiedifferenz von 79 cm⁻¹ auf und ließen sich somit über den Anregungsimpuls (spektrale Breite: 10 cm⁻¹) sehr gut selektiv anregen. Es wurde jeweils die CH₂-Streckschwingung ν_6 bei 3046

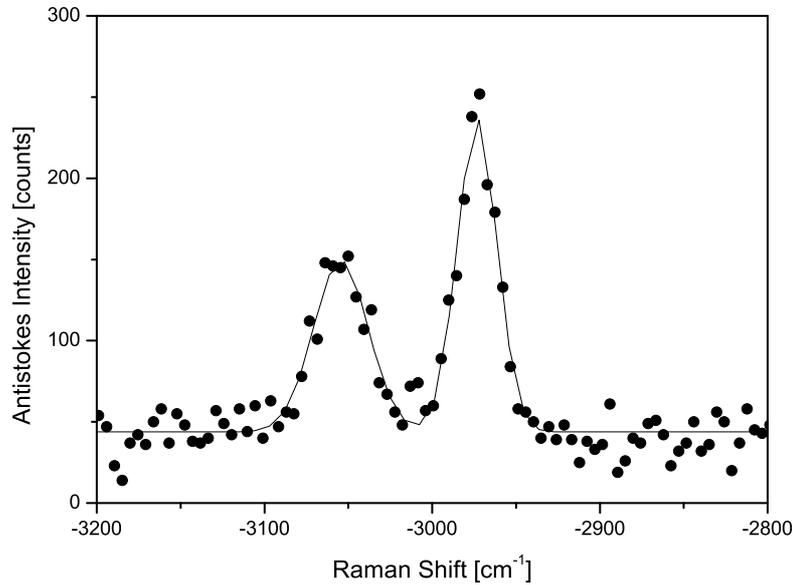


Abbildung 4.12: Antistokes-Ramanspektrum von Dijodmethan im Bereich der CH_2 -Streckschwingungen bei zeitlicher Überlagerung von Anregungs- und Abfrageimpuls ($t_D = 0\text{ps}$). Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung beider Banden mit einer Double-Gauss-Funktion

cm^{-1} bzw. ν_1 bei 2967 cm^{-1} über die Absorption des auf die Fundamentalschwingung abgestimmten Anregungsimpulses besetzt. Bild 4.12 zeigt das Antistokes-Ramanspektrum bei einer Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls von $t_D = 0\text{ps}$, also bei zeitlicher Überlagerung beider Impulse. Die Meßzeit zur Aufnahme dieses Spektrums betrug 1:20 min. Die Messung wurde auf vier Einzelscans mit je 20 s verteilt, anschließend wurden die Spektren, wie in Abschnitt 4.2 ausführlich beschrieben, addiert und normiert. Die ausgefüllten Kreise zeigen die Meßwerte. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung der Antistokes-Banden mit einer Doppel-Gauss-Funktion.

Vergleicht man das Verhältnis $I_{\nu_1}/I_{\nu_6} \approx 1.3$ der Intensitäten beider Antistokesbanden in Abbildung 4.12 mit dem Intensitätsverhältnis im thermischen Gleichgewicht, z.B. der entsprechenden Stokesbanden $I_{\nu_1}/I_{\nu_6} \approx 5$ (vgl. Abbildung 4.2), so ist festzustellen, daß sich die Besetzungen bei ($t_D = 0\text{ps}$) nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Die Intensitäten beider Antistokesbanden zeigen erst bei ($t_D = 8\text{ps}$) ein Verhältnis von $I_{\nu_1}/I_{\nu_6} \approx 5$. Dies läßt die naheliegende Schlußfolgerung zu, daß der thermische Ausgleich beider Streckschwingungen deutlich schneller erfolgt als die Relaxation der Schwingungsenergie in tiefer gelegene Niveaus.

Um die Zeitkonstante τ_{61} der Umverteilung der Schwingungsenergie zwischen beiden CH_2 -Streckschwingungen und auch die Relaxationspfade in tiefer gelegene Niveaus einschließlich der effektiven Zeitkonstanten zu bestimmen, wurde der Anregungsimpuls jeweils auf die asymmetrische und die symmetrische CH_2 -Streckschwingung

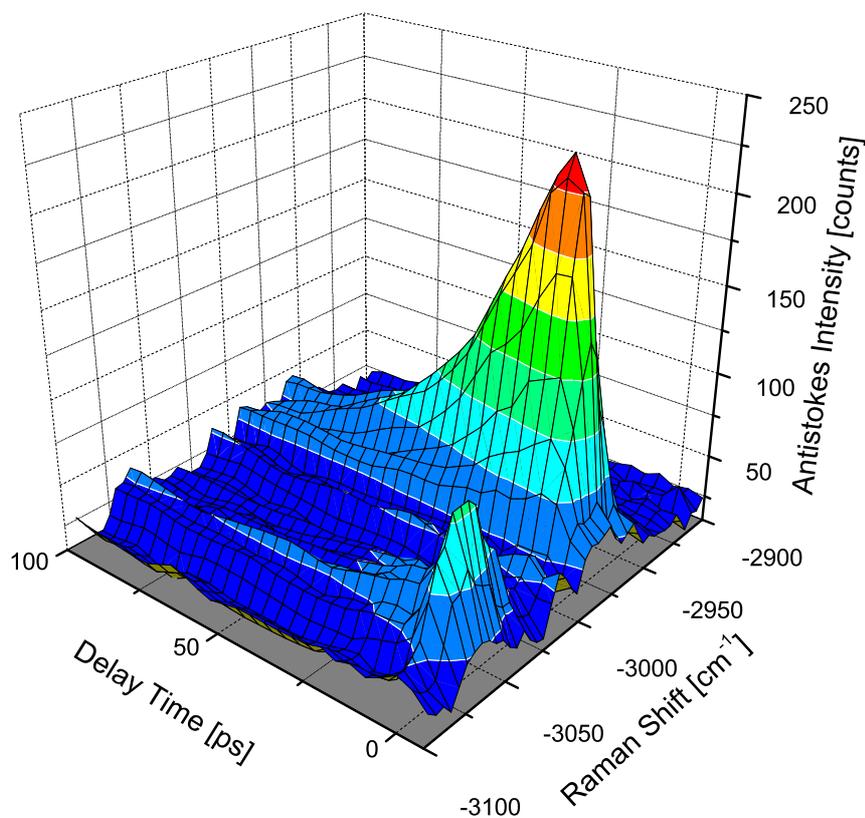


Abbildung 4.13: Anstistokes-Ramanstreusignal von Dijodmethan zwischen -3100 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} aufgetragen gegen Ramanverschiebung und Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls

abgestimmt und eine zeitaufgelöste Messung der AntiStokes-Spektren durchgeführt. In Abbildung 4.13 ist ein detaillierter Ausschnitt der bereits in Abbildung 4.5 gezeigten Messung im Bereich der CH₂-Streckschwingungen gezeigt. Die Streuintensität ist gegen Ramanverschiebung und Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls aufgetragen. Angeregt wurde die asymmetrische CH₂-Streckschwingung ν_6 bei 3046 cm^{-1} . Der Anstieg des Streusignals bei einer Ramanverschiebung von 3046 cm^{-1} wird durch das Anwachsen der Besetzung n_6 aufgrund der Absorption des Anregungsimpulses verursacht. Das zweite, etwas größere transiente Streusignal zeigt, daß bereits mit dem Anwachsen von n_6 die Umverteilung von Schwingungsenergie auf die symmetrische CH₂-Streckschwingung ν_1 bei 2967 cm^{-1} erfolgt.

Die Relaxationszeitkonstanten wurden wegen der zunächst noch unbekanntem Endniveaus der Relaxationskanäle mit τ_{6eff} und τ_{1eff} bezeichnet und beinhalten nach (4.8) und (4.9) die Zeitkonstanten aller Relaxationskanäle in tief liegende Schwingungsniveaus. Bei diesen Messungen wurde die Verzögerungszeit t_D zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls zwischen -12 ps und 350 ps variiert. Die Ramanbanden beider CH₂-Streckschwingungen wurden mit einer Doppel-Gauss-Funktion

angepaßt und, wie am Anfang dieses Kapitels beschrieben, normiert.

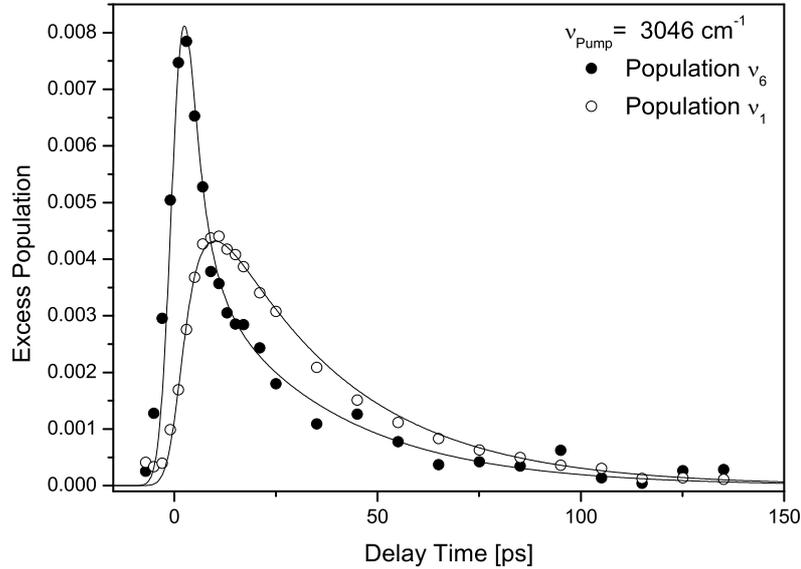


Abbildung 4.14: Zeitliche Entwicklung der Überschussbesetzung Δn_6 (●, asymmetrische CH_2 -Streckschwingung) und Δn_1 (○, symmetrische CH_2 -Streckschwingung) in Dijodmethan. Angeregt wurde die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung) Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells.

Die nach Gleichung (2.61) errechneten Überschussbesetzungen in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t_D für das Experiment $\nu_{\text{Pump}} = \nu_6$ sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Es ist deutlich ein schnelles Ansteigen der relativen Überschussbesetzung von ν_6 , die über die Absorption des Anregungsimpulses erfolgt, zu sehen. Die Maximalamplitude der Überschussbesetzung Δn_6 beträgt 0.0078, sie wird bei einer Überlagerungszeit von $t_D = 3\text{ps}$ erreicht. Demgegenüber erfolgt die Besetzung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 wesentlich langsamer. Diese wird nicht direkt über die Absorption, sondern über einen Relaxationskanal von ν_6 mit einer Zeitkonstante

$$\tau_{61} = (8 \pm 1) \text{ ps}$$

besetzt. Die Besetzung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 wird zusätzlich noch über einen zweiten Relaxationskanal mit einer Zeitkonstanten

$$\tau_{6eff} = (25 \pm 2) \text{ ps}$$

abgebaut. Die Relaxation der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 erfolgt mit einer Zeitkonstanten von

$$\tau_{1eff} = (41 \pm 4) \text{ ps}.$$

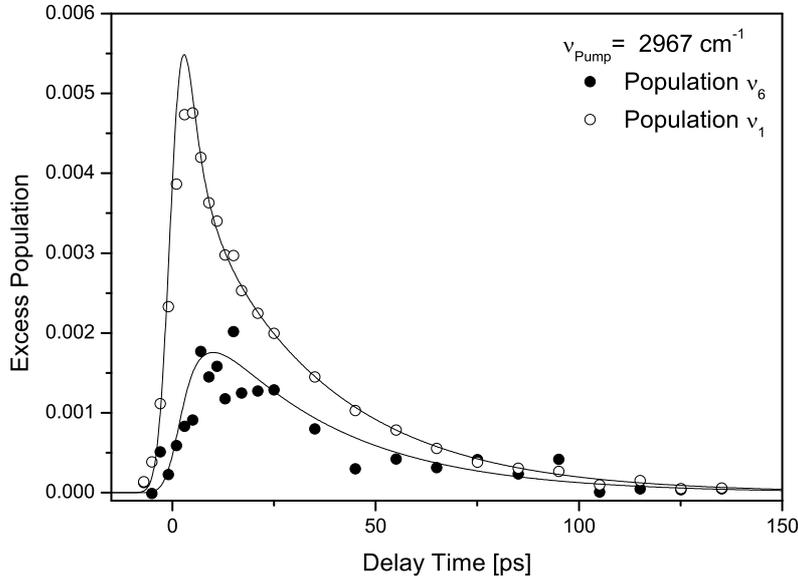


Abbildung 4.15: Zeitliche Entwicklung der Überschussbesetzung Δn_6 (●, asymmetrische CH₂-Streckschwingung) und Δn_1 (○, symmetrische CH₂-Streckschwingung) in Dijodmethan. Angeregt wurde die symmetrische CH₂-Streckschwingung. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells.

Abbildung 4.15 zeigt die Überschussbesetzungen Δn_6 und Δn_1 in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t_D für das Experiment $\nu_{Pump} = \nu_1$. Der Absorptionswirkungsquerschnitt für die Anregung der symmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_1 ist um einen Faktor 1/5 kleiner als der der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_6 (vgl. Abbildung 4.2). Deshalb ist es nicht möglich, für ν_1 die gleiche Anfangsbesetzung zu erreichen. Diese beträgt $\Delta n_{1max} = 0.0047$ und entspricht damit 60% von Δn_{6max} bei Anregung von ν_6 . Bereits in Abschnitt 3.5.3 wurde darauf hingewiesen, daß sich der Faktor 5 in der Absorption hier nur bedingt auswirkt, da die mittleren Besetzungsdichten der abgebildeten Volumen nur das Verhältnis 2:1 zeigen.

Es zeigt sich ein schnelles Anwachsen der relativen Überschussbesetzung Δn_1 über die Absorption des Anregungsimpulses. Die Besetzung der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_6 erfolgt sehr viel langsamer über den Relaxationskanal von ν_1 mit einer Zeitkonstante nach Gleichung (2.23) mit $T \approx 300K$:

$$\tau_{16} = \tau_{61} e^{hc\Delta\nu_{61}/k_B T} = (12 \pm 2) ps.$$

Beide Überschussbesetzungen Δn_1 und Δn_6 relaxieren mit den Zeitkonstanten $\tau_{1eff} = (41 \pm 4) ps$ und $\tau_{6eff} = (25 \pm 2) ps$.

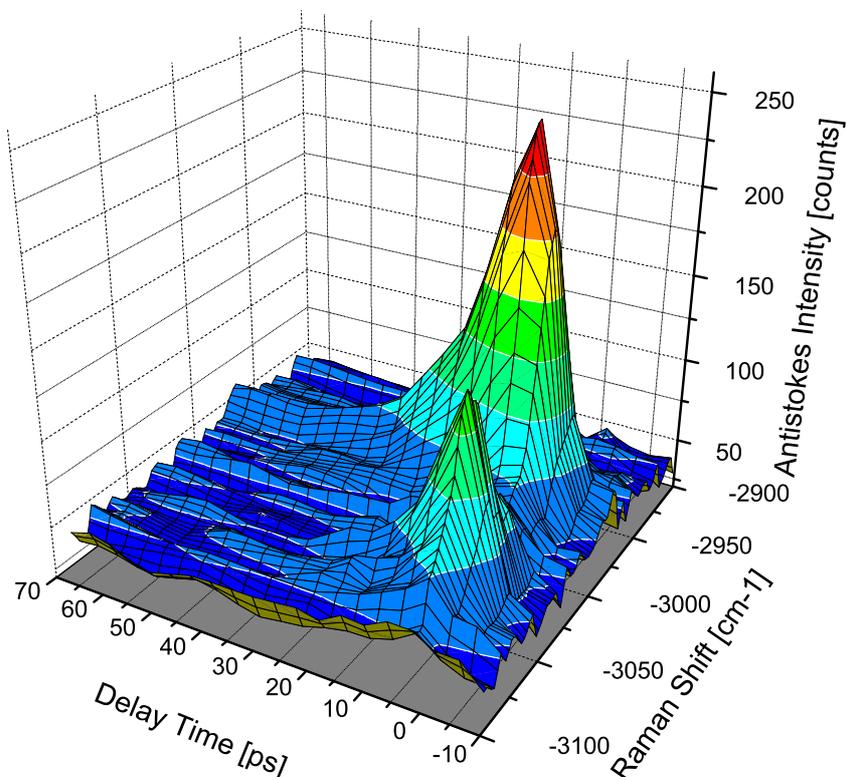


Abbildung 4.16: Anstistokes-Ramanstreusignal von Dibrommethan im Spektralbereich zwischen -3100 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} aufgetragen gegen Ramanverschiebung und Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls

4.4.2 Dibrommethan

In diesem Abschnitt soll überprüft werden, inwieweit sich die Relaxation der CH_2 -Streckschwingungen in Dibrommethan von der in Dijodmethan unterscheidet. Die Energiedifferenz beider CH_2 -Streckschwingungen beträgt beim Dibrommethan 74 cm^{-1} und ist damit nur geringfügig kleiner als bei Dijodmethan. Dazu wurden wiederum zwei zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, bei denen jeweils die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 bei 3064 cm^{-1} bzw. die symmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_1 bei 2990 cm^{-1} angeregt wurde. Die gesamte Meßzeit von 1:40min wurde auf je fünf Meßdurchgänge mit einer Integrationszeit von jeweils 20s verteilt. Die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls wurde zwischen -15 und 750ps variiert.

Ein Beispiel für das Ergebnis einer solchen Messung zeigt der in Abbildung 4.16 gezeigte Ausschnitt. Dargestellt ist die Antistokes-Streuintensität im Spektralbereich zwischen -3100 cm^{-1} und -2900 cm^{-1} (Ramanverschiebung) bei einer Verzögerungszeit zwischen -10 ps und 70 ps . Angeregt wurde die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 bei 3064 cm^{-1} . Der steile Anstieg des Antistokes-Signals

am Nullpunkt der Verzögerungszeit bei einer Ramanverschiebung von 3064 cm^{-1} wird durch das Anwachsen der Besetzung n_6 durch die Absorption des Anregungsimpulses verursacht. Das zweite, größere transiente Streusignal zeigt die Umverteilung von Schwingungsenergie auf die symmetrische CH₂-Streckschwingung ν_1 bei 2990 cm^{-1} bereits mit dem Anwachsen von n_6 . Hier ist schon deutlich zu erkennen, daß die Relaxation von ν_1 in Dibrommethan schneller verläuft als bei Dijodmethan (Abbildung 4.13), da daß zu ν_1 gehörende transiente Antistokes-Streusignal bereits nach etwa 50 ps nahezu verschwunden ist, bei Dijodmethan wird dies erst nach ca. 80 ps erreicht.

In Analogie zu Abschnitt 4.4.1 soll die Relaxation der CH₂-Streckschwingungen ν_1 und ν_6 und deren Umverteilung in Dibrommethan anhand eines Drei-Niveau-Modells diskutiert werden. Aus den normierten Antistokes- und Stokes-Spektren

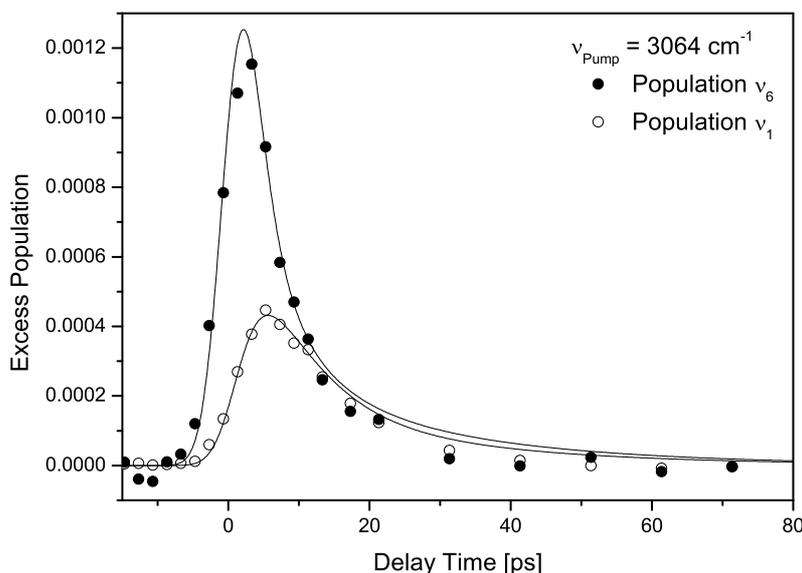


Abbildung 4.17: Überschussbesetzung Δn_6 (\bullet , asymmetrische CH₂-Streckschwingung) und Δn_1 (\circ , symmetrische CH₂-Streckschwingung) aufgetragen gegen die Verzögerungszeit des Abfrageimpulses gegenüber dem Anregungsimpuls in Dibrommethan. Angeregt wurde die asymmetrische CH₂-Streckschwingung bei 3064 cm^{-1} . Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der Modellrechnung für ein Drei-Niveau-System.

wurden die Überschussbesetzungen Δn_6 und Δn_1 der CH₂-Streckschwingungen berechnet. Der zeitliche Verlauf dieser Überschussbesetzungen bei Anregung der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_6 ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Es erfolgt um den Zeitnullpunkt mit dem Anregungsimpuls ein steiler Anstieg der Besetzung Δn_6 bis zum Maximum von $\Delta n_{6max} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ bei einer Verzögerungszeit von 2 ps. Auch bei Dibrommethan erfolgt schon während dieses Anstiegs von Δn_6 die Umverteilung von Schwingungsenergie auf die symmetrische CH₂-Streckschwingung ν_1 .

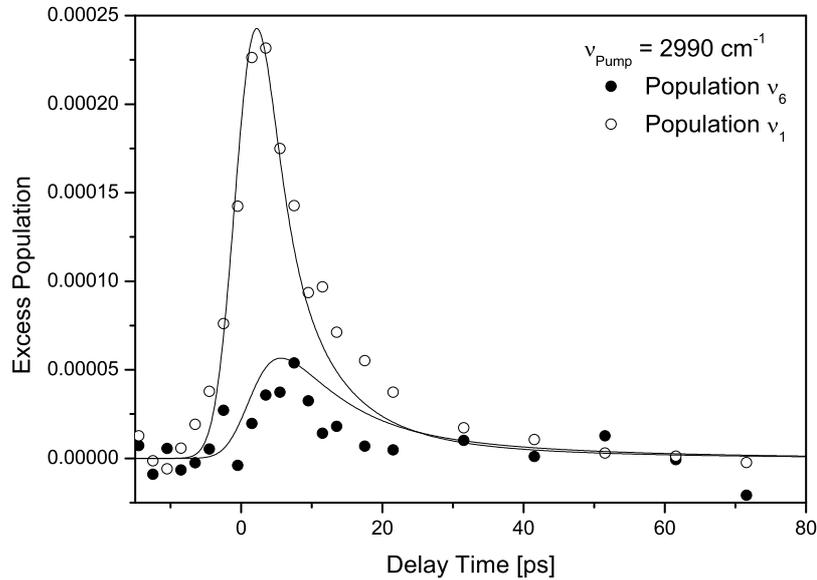


Abbildung 4.18: Zeitliche Entwicklung der Überschussbesetzung Δn_6 (●, asymmetrische CH_2 -Streckschwingung) und Δn_1 (○, symmetrische CH_2 -Streckschwingung) in Dibrommethan. Angeregt wurde die symmetrische CH_2 -Streckschwingung. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells für das Drei-Niveau-System.

Die für diese Umverteilung charakteristische Zeitkonstante wurde durch Anpassung der numerischen Lösung des Ratengleichungssystems für ein Drei-Niveau-Modell an die Meßwerte zu

$$\tau_{61} = (8 \pm 1) \text{ ps}$$

bestimmt und entspricht damit der Umverteilungszeit zwischen den CH_2 -Streckschwingungen beim Dibrommethan. Der Anstieg von Δn_1 erfolgt deshalb mit deutlicher Verzögerung, das Maximum von $\Delta n_1 = 4.4 \cdot 10^{-4}$ beträgt ca. 1/3 des Maximums von Δn_6 und wird etwa 2 ps später erreicht. Dies zeigt, dass im vorliegenden Fall sich die Zeitkonstanten für die Relaxation der symmetrischen und asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung τ_{1eff} und τ_{6eff} deutlich weniger unterscheiden als bei Dibrommethan (etwa Faktor 2, vgl. Kapitel 4.4.1). Sehr viel deutlicher zeigt sich dies bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 . Die zeitlichen Verläufe der Überschussbesetzungen Δn_1 und Δn_6 für diesen Anregungsfall sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Überschussbesetzung Δn_1 wird mit einer Zeitkonstanten nach Gleichung (2.23) von

$$\tau_{16} = (12 \pm 2) \text{ ps}$$

zur asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 umverteilt. Der Abbau der Überschussbesetzung Δn_6 muß jedoch schneller erfolgen, da ν_6 kaum besetzt wird. Das Verhältnis der Maximalbesetzungen beträgt $\nu_1/\nu_6 = 6$. Bei Dibrommethan beträgt

dieses etwa 3. Die Anpassung der Modellrechnung liefert für die Relaxation der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_6 eine Zeitkonstante von

$$\tau_{6eff} = (9 \pm 1) \text{ ps},$$

für die Relaxation der symmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_1 ergibt sich

$$\tau_{1eff} = (10 \pm 1) \text{ ps}.$$

Die fehlerminimierte Anpassung der numerischen Modellrechnung der Überschußbesetzungen ist in Form von durchgezogenen Linien für beide Anregungsfälle in den Abbildungen 4.17 und 4.18 dargestellt.

4.4.3 Dichlormethan

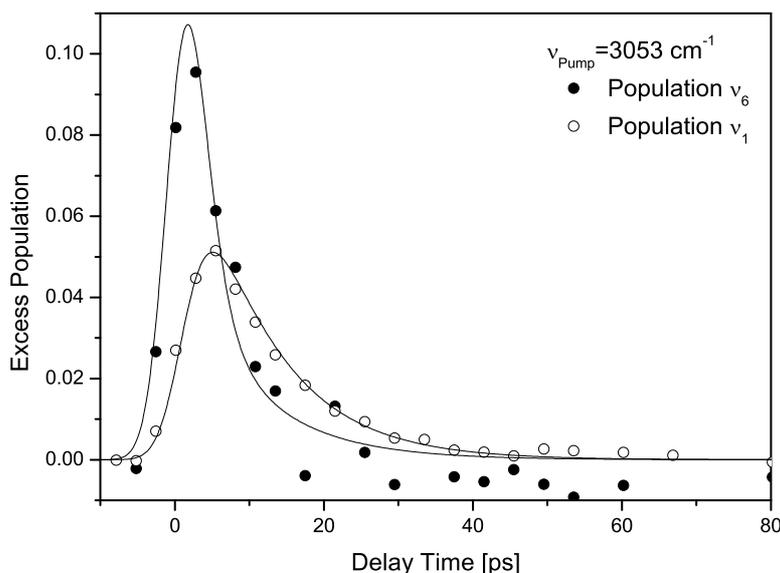


Abbildung 4.19: Überschuß-Besetzung Δn_6 (\bullet , asymmetrische CH₂-Streckschwingung) und Δn_1 (\circ , symmetrische CH₂-Streckschwingung) in Dichlormethan aufgetragen gegen die Verzögerungszeit des Abfrageimpulses gegenüber dem Anregungsimpuls. Angeregt wurde die asymmetrische CH₂-Streckschwingung bei 3053 cm^{-1} . Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des der Modellrechnung für ein Drei-Niveau-System.

Die hier verwendeten Daten stammen aus früheren Messungen an Dichlormethan [18]. Es soll hier gezeigt werden, daß sich mit entsprechender Normierung und Anpassung der Meßdaten an das Drei-Niveau-Modell die Umverteilung und Relaxation der CH₂-Streckschwingungen mit diesem Modell beschreiben und mit den Ergebnissen von Dijod- und Dibrommethan vergleichen lassen. Die Meßzeit von 2:30 min

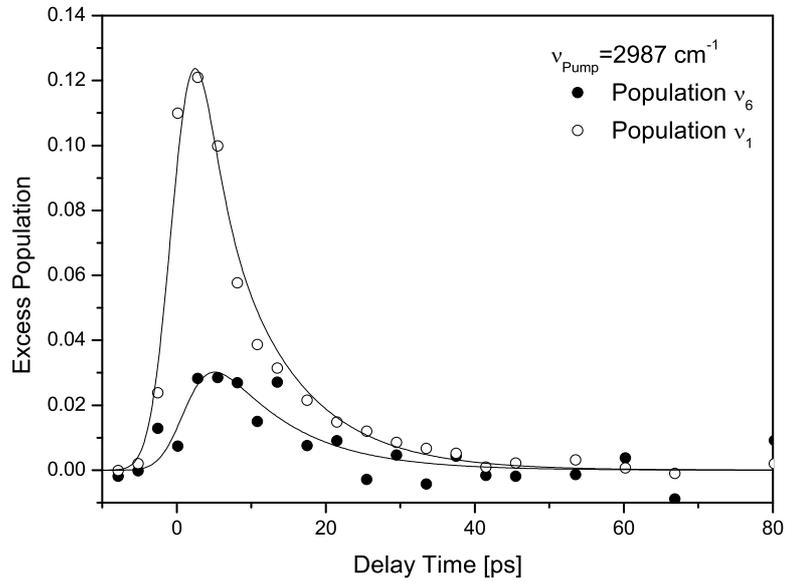


Abbildung 4.20: Zeitliche Entwicklung der Überschuss-Besetzung Δn_6 (●, asymmetrische CH_2 -Streckschwingung) und Δn_1 (○, symmetrische CH_2 -Streckschwingung) in Dichlormethan. Angeregt wurde die symmetrische CH_2 -Streckschwingung bei 2987 cm^{-1} . Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells für das Drei-Niveau-System.

wurde auf je fünf Meßdurchgänge mit einer Integrationszeit von jeweils 30s verteilt. Die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls wurde zwischen -100 und 1100ps variiert. Die Messung wurde mit dem schlechter auflösenden Gitter mit 150 l/mm und einer Spaltbreite von $80 \mu\text{m}$ durchgeführt.

Die Energiedifferenz zwischen asymmetrischer und symmetrischer CH_2 -Streckschwingung beträgt beim Dichlormethan 66 cm^{-1} und ist damit kleiner als bei den anderen beiden untersuchten Dihalomethanen. Dies sollte zu einer etwas schnelleren Umverteilung der Schwingungsenergie von einer zur anderen CH_2 -Streckschwingung führen. Die CH_2 -Streckschwingung ν_6 bei 3053 cm^{-1} bzw. ν_1 bei 2987 cm^{-1} wurden über die Absorption des jeweils auf die Fundamentalschwingung abgestimmten Anregungsimpulses besetzt. Der Zeitliche Verlauf der Überschussbesetzungen bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Es erfolgt um den Zeitnullpunkt mit dem Anregungsimpuls ein schneller Anstieg der Besetzung Δn_6 bis zum Maximum von $\Delta n_{6max} = 0.09$ bei einer Verzögerungszeit von 3 ps. Die schnelle Umverteilung von Schwingungsenergie auf die symmetrische CH_2 -Streckschwingung führt zu einem etwas langsameren Anstieg von Δn_1 . Die für diese Umverteilung charakteristische Zeitkonstante wurde durch Anpassung der numerischen Lösung des Ratengleichungssystems für ein

Drei-Niveau-Modell an die Meßwerte zu

$$\tau_{61} = (6 \pm 1) \text{ ps}$$

bestimmt. Der Wert ist, wie erwartet, kleiner als die Werte der Umverteilungszeiten der CH₂-Streckschwingungen bei Dijod- und Dibrommethan. Der Anstieg von Δn_1 erfolgt mit deutlich sichtbarer Verzögerung, das erreichte Maximum beträgt $\Delta n_{1max} = 0.05$ und ist damit etwa halb so groß wie Δn_{6max} . Es wird etwa 2 ps später erreicht. Bereits an dieser Stelle zeigt sich die Ähnlichkeit sowohl der Verläufe als auch des Maximaverhältnisses der Überschußbesetzungen mit denen von Dijodmethan. Dies zeigt sich auch bei Anregung der symmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_1 . Die entsprechenden Überschußbesetzungen Δn_1 und Δn_6 sind in Abbildung 4.20 gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Die Anpassung an die Meßdaten liefert die Zeitkonstanten:

$$\tau_{6eff} = (5 \pm 1) \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_{1eff} = (21 \pm 2) \text{ ps}.$$

Die größere Eindringtiefe des Anregungsfeldes in die Probe wirkt sich hier nicht auf die Maximalbesetzungen aus. Das liegt zum einen an den unterschiedlichen Parametern für die Abbildung des Probenvolumens in das Spektrometer (Spaltbreite, Tiefenschärfe), zum anderen an der anderen Anregungs-Abfrage-Geometrie.

Die Simulation mit den in [18] angegebenen Zeitkonstanten, denen die selben Meßwerte zugrunde liegen, zeigt eine deutliche Abweichung zur gemessenen Maximalbesetzung der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_6 bei Anregung der symmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_1 . Die Meßdaten zeigen ein Verhältnis der Maximalbesetzungen zum Fall der Anregung der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung von 1:3. Die Simulation mit den [18] entnommenen Zeitkonstanten liefert das Verhältnis 1:1, da wegen der sehr schnellen Umverteilung von ν_1 nach ν_6 und der im Vergleich dreimal langsameren Relaxation von ν_6 in tiefere Schwingungsniveaus eine deutliche Überschußbesetzung Δn_6 einstellt, die die Meßdaten aber nicht widerspiegeln. Deshalb ist der hier vorgestellten Methode der Auswertung den Vorzug zu geben.

4.4.4 Vergleichende Betrachtung

Tabelle 4.4: Vergleich der Umverteilungs- und Relaxationszeitkonstanten für die Umverteilung der CH₂-Streckschwingungen in Dihalomethanen

	τ_{61}	$\tau_{1(eff)}$	$\tau_{6(eff)}$	τ_{CH}^{eff}	T_1 aus [82]
CH ₂ Cl ₂	6±1	21±2	5 ± 1	10±2	12±2
CH ₂ Br ₂	8±1	10±1	9 ± 1	10±2	7±1
CH ₂ I ₂	8±1	41±4	25± 2	32±3	45±5

In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten zusammengefaßt. Die Umverteilung der Schwingungsenergie zwischen den CH₂-

Streckschwingungen erfolgt bei allen Molekülen mit Berücksichtigung des Fehlerintervalls auf gleicher Zeitbasis. Die etwas schnellere Umverteilung bei Dichlormethan ist mit dem kleineren energetischen Abstand beider Streckschwingungsniveaus zu begründen. Dieser ist bei Dichlormethan 10 cm^{-1} kleiner als bei Dibrommethan und 13 cm^{-1} kleiner als bei Dijodmethan. Während die Relaxation beider CH_2 -Streckschwingungen im Dibrommethan mit etwa gleichen Zeitkonstanten erfolgt, zeigt sie für Dichlor- und Dijodmethan deutliche Unterschiede zwischen symmetrischer und asymmetrischer CH_2 -Streckschwingung. Im Dijodmethan baut sich die Besetzung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung fast doppelt so schnell wie die der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ab. Bei Dichlormethan relaxiert die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung sogar viermal so schnell. Beim Dibrommethan erfolgen sowohl die Umverteilung als auch die Relaxation gleich schnell.

Der Wert τ_{1eff} von Dijodmethan stimmt auf den ersten Blick mit dem von Graener und Laubereau in [82] angegebene Wert von $\tau_{eff} = (45 \pm 5) ps$ überein. Zu beachten ist aber, daß sich die Vorgehensweisen bei der Auswertung der Meßdaten deutlich unterscheiden. Graener und Laubereau konnten aufgrund der niedrigen spektralen Auflösung ihres Meßsystems die CH_2 -Streckschwingungen nicht separieren. Unter der Annahme einer kleinen Phasenrelaxationszeit $T_2 \ll t_p$ erfolgte die Berechnung der Überschußbesetzung der angeregten Schwingungsmode nach

$$n(t) = const \cdot \int_{-\infty}^t e^{(t'-t)/T_1} I_{Pu}(t') dt',$$

die Faltung mit dem Abfrageimpuls liefert das spontane Antistokes-Streusignal:

$$S(t_D) = const \cdot \int_{-\infty}^{\infty} I_{Pr}(t - t_D) n(t) dt.$$

Führt man diese einfache Auswertungsprozedur mit den hier vorgestellten Meßdaten von Dijodmethan durch, liefert die Anpassung der Funktion $S(t_D)$ eine deutlich kleinere Zeitkonstante von $\tau_{CH}^{eff} = (32 \pm 3) ps$. Eine Ursache hierfür könnte die Beschleunigung der Relaxation durch die im Vergleich zu den Experimenten in [82] erzielte größere Anfangsbesetzung sein [76]. In der 5. Spalte in Tabelle 4.4 sind alle effektiven Zeitkonstanten für die Relaxation beider CH_2 -Streckschwingungen dargestellt, die direkt aus der Summe der Streuintensitäten bestimmt wurden und deshalb für einen Vergleich mit den Ergebnissen aus [82] geeignet sind. Die Werte τ_{CH}^{eff} für Dibrom- und Dichlormethan stimmen mit dem in [82] angegebenen Werten von $T_1 = (7 \pm 1) ps$ und $T_1 = (12 \pm 2) ps$ überein.

Der Vergleich mit den Ergebnissen aus Infrarot-Sättigungspektroskopie [83] und Absorptionsspektroskopie im Bereich elektronischer Zustände [84] für Dijodmethan zeigt, daß die hier bestimmte Zeitkonstante für die Relaxation von ν_1 unter Berücksichtigung des Fehlerintervalls mit den in [83] und [84] angegebenen Werten von $(46 \pm 3) ps$ bzw. $(43 \pm 7) ps$ übereinstimmt. Beiden Zeitkonstanten liegt ein Zwei-Schritt-Modell für die Relaxation zugrunde. Der erste Schritt entspricht der Umverteilung der Schwingungsenergie des angeregten Niveaus auf tiefer gelegene Schwingungsniveaus innerhalb des Moleküls (intramolekularer Prozeß) und ist mit dem in

der vorliegenden Arbeit diskutierten Prozeß der Schwingungsrelaxation identisch. Der zweiten Schritt entspricht dem Transfer der Überschußenergie auf die Umgebungsmoleküle (intermolekularer Prozeß). Für Dibrommethan stimmt die hier bestimmte effektive Zeitkonstante für die Relaxation von ν_1 mit dem in [84] angegebenen Wert von (23 ± 3) ps nicht überein.

Befindet sich ein Molekül in flüssiger Phase, relaxiert ein großer Teil der Schwingungsenergie in der Regel nicht direkt vom angeregten Schwingungsniveau direkt in die thermischen Freiheitsgrade. Vielmehr erfolgt eine schrittweise Relaxation der Überschußenergie in immer tiefer gelegene Schwingungsniveaus, wobei die meist kleine Energiedifferenz in thermische Freiheitsgrade fließt [85]. Dabei erfolgt der effiziente Energietransfer in die Umgebung (intermolekularer Transfer) über tiefliegende Schwingungsniveaus. Im allgemeinen hängt dabei die Wahrscheinlichkeit für einen Relaxationsschritt von der Dichte der Zustände von Akzeptorniveaus im Bereich des Donatorniveaus ab. Die obere Grafik in Abbildung 4.21 zeigt die in den vorangegangenen Abschnitten bestimmten Relaxationraten beider CH₂-Streckschwingungen für die untersuchten Moleküle. Die beiden unteren Diagramme zeigen die Anzahl aller in harmonischer Näherung berechneten Oberton- und Kombinationstonniveaus für Kopplungsordnungen von 3 bis 6, welche sich in einem Intervall $\Delta\nu = \nu_1 \pm 250\text{cm}^{-1}$ (mittlere Grafik) bzw. $\Delta\nu = \nu_6 \pm 250\text{cm}^{-1}$ (untere Grafik) befinden. Es zeigt sich, daß die effektive Relaxationsrate $1/\tau_{\text{eff}}$ von Dichlormethan (Abbildung 4.21 links) über Dibrommethan (Mitte) nach Dijodmethan (rechts) abnimmt, die Anzahl der Zustände im Bereich der symmetrischen CH₂-Streckschwingung aber zunimmt. Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Betrachtungen der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung, wobei hier Dibrommethan aus der Reihe fällt. Einzig die Anzahl der Zustände, die in vierter Ordnung an die CH₂-Streckschwingungen ankoppeln, zeigen einen ähnlichen Trend wie die effektiven Relaxationsraten, die Unterschiede sind jedoch zu gering.

Vergleicht man die Ergebnisse der symmetrischen mit denen der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung bei Dichlor- und Dijodmethan, so ist festzustellen, daß das Verhältnis der effektiven Relaxationsraten

$$\left(\frac{1/\tau_6}{1/\tau_1}\right)_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \approx 4 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{1/\tau_6}{1/\tau_1}\right)_{\text{CH}_2\text{I}_2} \approx 2$$

beträgt, wobei die Zahlen der Zustände für beide Fälle kaum Unterschiede aufweisen. Dies zeigt, daß im vorliegenden Fall der Dihalomethane nicht die Gesamtzahl der Zustände, sondern das Vorhandensein einiger weniger Kombinationsniveaus die Schwingungsrelaxation bestimmt. Diese Niveaus koppeln sehr effizient über tiefliegende Translations- und Rotationzustände an die Schwingungsniveaus oder weisen eine im Vergleich zur thermischen Energie sehr kleine Energiedifferenz zum Ausgangsniveau auf und liegen damit fast resonant zu diesen (Fermiresonanz, vgl. Abschnitt 2.5). Die Identifizierung solcher Oberton- bzw. Kombinationsniveaus gestaltet sich schwierig. Seit mehr als zwanzig Jahren wird in der Literatur auf eine starke Fermiresonanz bei Dihalomethanen zwischen der symmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_1 und dem ersten Oberton der CH₂-Biegeschwingung $2\nu_2$ hingewiesen [82][83][86]. Um dies zu bestätigen bzw. zu widerlegen ist es notwendig, das

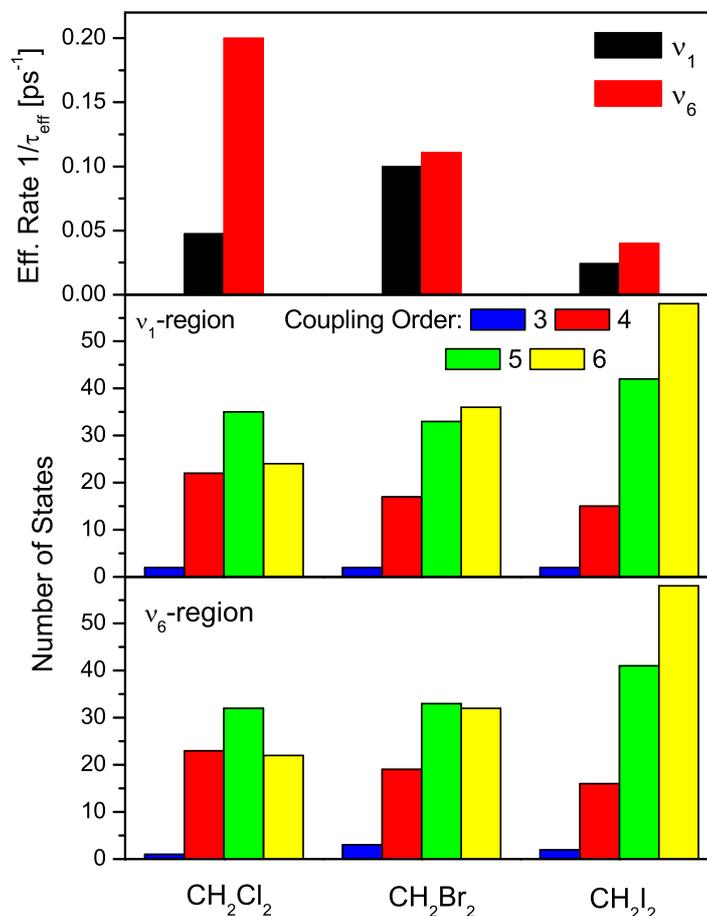


Abbildung 4.21: Vergleich der effektive Raten für die Relaxation der CH₂-Streckschwingungen (oben) und der Anzahl der Zustände im Bereich der symmetrischen (mittlere Grafik) und antisymmetrischen CH₂-Streckschwingung für die drei untersuchten Moleküle CH₂Cl₂, CH₂Br₂ und CH₂I₂.

Relaxationsmodell um ein Schwingungsniveau ν_2 zu erweitern. Der zeitliche Verlauf der Überschussbesetzung Δn_2 sollte eine eindeutige Aussage zur Besetzung des Obertones $2\nu_2$ liefern.

Weiterhin zeigt die symmetrische CH₂-Streckschwingung ν_1 beim Dibrommethan starke Resonanzen mit den Kombinationstönen $2\nu_3 + \nu_8 + \nu_9$ [87] und $\nu_2 + 2\nu_4 + 2\nu_9$ [88], welche die Ursache für die im Vergleich zu Dichlor- und Dijodmethan deutlich schnellere Relaxation von ν_1 sein können. Die beiden Kombinationsniveaus liegen bei Dibrommethan nur 5 cm^{-1} unter bzw. 25 cm^{-1} über dem Niveau der CH₂-Streckschwingung ν_1 . Bei Dijod- bzw. Dichlormethan beträgt die Energiedifferenz jeweils mehr als 320 cm^{-1} (vgl. Tabelle 4.5). Obgleich die Meßwerte unter Berücksichtigung der in Abschnitt 4.3.1 gemachten Aussagen eine zweifelsfreie Zuordnung der am Relaxationsgeschehen beteiligten Kombinationsniveaus nicht zulassen, ist dies ein Indiz für die Beteiligung des resonanten Kombinationsniveaus

$2\nu_3 + \nu_8 + \nu_9$. In Analogie zu Chloroform (CHCl_3) und Bromoform (CHBr_3), wo das nächst gelegene mögliche Akzeptorniveau $2\nu_4 + \nu_2$ den ersten Schritt der CH -Streckschwingungsrelaxation dominiert. Dies wurde für Chloroform auch durch theoretische Rechnungen bestätigt [89].

Um die Aussagen über den weiteren Relaxationsverlauf zu präzisieren, ist es notwendig, die tiefer gelegenen Schwingungsniveaus in die Auswertung miteinzubeziehen. Im folgenden Kapitel werden die aus den Antistokes-Spektren berechneten, zeitlichen Besetzungsverläufe einiger tiefliegender Schwingungen vorgestellt. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Informationen soll versucht werden, das Relaxationsverhalten weiter aufzuklären.

Tabelle 4.5: Vergleich der Frequenzpositionen der beiden Kombinationstöne $\nu_{K1} = 2\nu_3 + \nu_8 + \nu_9$ und $\nu_{K2} = \nu_2 + 2\nu_4 + 2\nu_9$ und deren Energiedifferenz ΔE_{K1} und ΔE_{K2} zur CH_2 -Steckschwingung ν_1 für Dijod-, Dibrom- und Dichlormethan.

	ν_{K1} [cm^{-1}]	ΔE_{K1} [cm^{-1}]	ν_{K2} [cm^{-1}]	ΔE_{K2} [cm^{-1}]
CH_2Cl_2	2646	-321	2733	-234
CH_2Br_2	2985	-5	3015	25
CH_2I_2	3410	424	3470	484

4.5 Relaxation in tiefliegende Niveaus

Im letzten Kapitel wurden die Zeitkonstanten für Umverteilung und Relaxation der CH_2 -Streckschwingungen bestimmt. Bei der Behandlung im 3-Niveau-System war es nur möglich, effektive Relaxationszeitkonstanten für die Relaxation der CH_2 -Streckschwingungen zu bestimmen. Es soll jetzt untersucht werden, wie genau die Relaxationspfade aussehen und welche der tiefliegenden Fundamentalschwingungen an der Relaxation von Schwingungsenergie beteiligt sind.

Das Ratenmodell wird schrittweise um zusätzliche Niveaus erweitert. Die zu den CH_2 -Streckschwingungen nächstgelegene Fundamentalschwingung ist die CH_2 -Biegeschwingung ν_2 . Für die numerische Berechnung der Überschußbesetzungen ist das Modell auf vier Niveaus zu erweitern. Abbildung 4.22 zeigt das System mit den zugehörigen Zeitkonstanten. Nach den Gleichungen (4.8) und (4.9) lassen sich die effektiven Raten für die Relaxation von ν_1 und ν_6 mit

$$k_{1x} = \sum_{i \neq 6} k_{1i}, i = 3, \dots, 3N - 6 \quad (4.12)$$

$$k_{6x} + \sum_{i \neq 6} k_{6i}, i = 3, \dots, 3N - 6 \quad (4.13)$$

schreiben als

$$k_{1eff} = k_{12} + k_{1x} \quad (4.14)$$

$$k_{6eff} = k_{62} + k_{6x}. \quad (4.15)$$

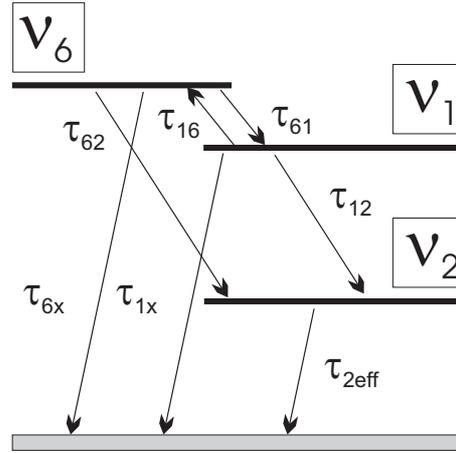


Abbildung 4.22: Vier-Niveau-Modell zur Beschreibung der Umverteilung der symmetrischen und asymmetrischen CH₂-Streckschwingungen ν_1 und ν_6 und deren Relaxation unter Einbeziehung der CH₂-Biegeschwingung ν_2 . Das „Bad“, welches alle tiefer gelegenen Schwingungsniveaus enthält, ist grau eingezeichnet.

Dabei steht der Index x für ein nicht identifiziertes Anfangs- bzw. Endniveau. Die effektive Rate k_{eff2} , mit der ν_2 besetzt wird, entspricht der Summe der beiden Raten k_{12} und k_{62} :

$$\frac{1}{\tau_{eff2}} = \frac{1}{\tau_{12}} + \frac{1}{\tau_{62}} \quad (4.16)$$

Es lassen sich an dieser Stelle drei spezielle Fälle diskutieren:

- *1. Fall:* ($\tau_{eff2} = \tau_{1eff}$). Aus Gleichung (4.16) folgt $1/\tau_{62} = 0$. Damit ist der Relaxationskanal von ν_1 nach ν_2 identifiziert. Aus (4.14) folgt $1/\tau_{1x} = 0$. Es gibt keine weiteren Relaxationskanäle, über die eine Entvölkerung von ν_1 erfolgt.
- *2. Fall:* ($\tau_{eff2} = \tau_{6eff}$). Aus Gleichung (4.16) folgt in Analogie zum ersten Fall $1/\tau_{12} = 0$ und $1/\tau_{6x} = 0$. Damit ist der Relaxationskanal von ν_6 nach ν_2 identifiziert. Aus (4.15) folgt $1/\tau_{6x} = 0$. Es gibt keine weiteren Relaxationskanäle, über die die Besetzung Δn_6 abgebaut wird.
- *3. Fall:* ($1/\tau_{eff2} = 1/\tau_{1eff} + 1/\tau_{6eff}$). Die Besetzung von ν_2 erfolgt sowohl aus der Relaxation von ν_1 als auch durch die Relaxation von ν_6 . Aus den Gleichungen (4.14) und (4.15) folgt $1/\tau_{6x} = 0$ und $1/\tau_{1x} = 0$, es existieren also keine weiteren Relaxationskanäle in tiefer gelegene Niveaus.

Es ist aber zu beachten, daß aufgrund von Meßunsicherheiten und die damit verbundene Unsicherheit bei der Bestimmung der Zeitkonstanten nur Relaxationskanäle mit einer Mindestrate ausgeschlossen werden können. Treten Relaxationspfade mit deutlich kleineren Raten auf, sind diese weder erkennbar noch bestimmbar. Von dominierenden Prozessen kann dann aber nicht mehr gesprochen werden. Weiterhin kann der Verlauf der Relaxation über die Kopplung an Kombinations- und Ober-tonniveaus nicht in jedem Fall ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 4.3.1).

4.5.1 Dijodmethan (CH_2I_2)

Die in 4.4.1 bestimmte Umverteilungszeitkonstante τ_{61} wurde in das erweiterte Modell übernommen. Für die effektiven Zeitkonstanten τ_{1eff} und τ_{6eff} war das nur möglich, wenn ein wahrscheinlicher Endzustand für die Relaxation gefunden werden konnte. Dies ist dann der Fall, wenn die Anstiegszeitkonstante einer Überschußbesetzung gleich der effektiven Relaxationskonstanten ist.

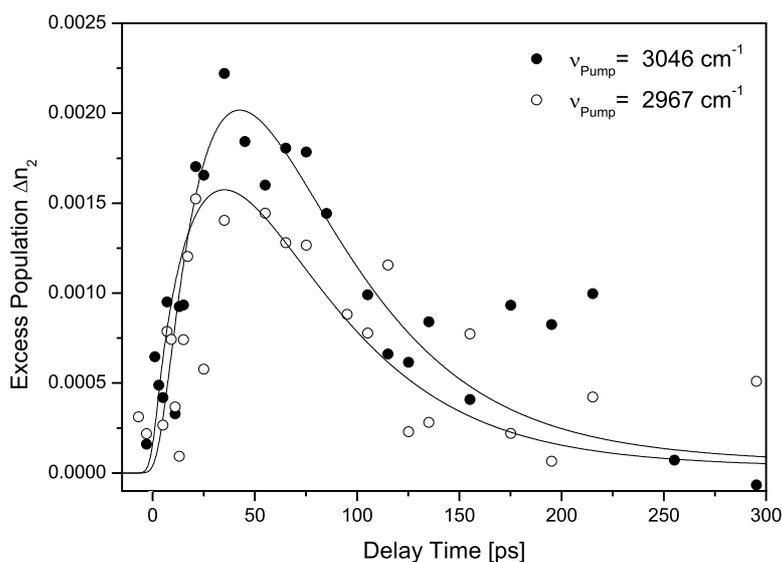


Abbildung 4.23: Zeitliche Entwicklung der Überschuß-Besetzung Δn_2 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (●) und bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (○). Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells.

Die zu den CH_2 -Streckschwingungen nächstgelegene CH_2 -Biegeschwingung ν_2 liegt bei 1351 cm^{-1} . Für die numerische Berechnung der Überschußbesetzungen ist das Modell auf vier Niveaus erweitert worden. Der zeitliche Verlauf der Überschußbesetzung Δn_2 zeigt Abbildung 4.23 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (●) und der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 (○). Der Anstieg der Überschußbesetzung Δn_2 erfolgt mit einer Zeitkonstanten $\tau \approx 40 \text{ ps}$.

Die erste Möglichkeit ist die direkte Besetzung von ν_2 aus der Relaxation der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 , da beide Zeitkonstanten etwa 40 ps betragen. Dem widerspricht auf den ersten Blick folgender Aspekt: Die Maximalamplitude von Δn_2 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 ist etwa 30% größer als bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 . Man würde zunächst vermuten, daß die Maximalbesetzung von ν_2 besonders dann groß ist, wenn genau die CH_2 -Streckschwingung angeregt wird, infolge deren Relaxation ν_2 besetzt wird. Vergleicht man die Maximalamplituden der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung, von der ν_2 direkt besetzt wird, so zeigt diese, wenn auch nicht so

ausgeprägt, den umgekehrten Fall. Das Maximum der Überschußbesetzung Δn_1 ist bei direkter resonanter Anregung etwa 7% größer als bei Besetzung über den Relaxationskanal von ν_6 (resonante Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6). Bei genauer Betrachtung ist jedoch festzustellen, daß im ersten Fall der direkten resonanten Anregung von ν_1 ein großer Teil der Überschußbesetzung Δn_1 über die schnelle Umverteilung zur asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 mit einer Rate von $1/12 \text{ ps}^{-1}$ abgebaut wird. Zusätzlich relaxiert ν_6 im Vergleich sehr schnell in tiefer gelegene Zustände. Insgesamt kann zusammengefaßt werden, daß der Großteil der Überschußbesetzung Δn_1 bei resonanter Anregung von ν_1 über den Umverteilungskanal nach ν_6 abgebaut wird und somit nur ein Teil über den langsamen Relaxationskanal nach ν_2 gelangt. Die Genauigkeit der Meßdaten läßt hier keine eindeutige Aussage zu, ob es sich um einen direkten Prozeß handelt oder ob die Relaxation über ein Kombinationaniveau erfolgt (vgl. 4.3.1). Es wird das Niveau mit der kleinsten Energiedifferenz zum Ausgangsniveau angenommen, im vorliegenden Fall ist dies das Kombinationsniveau $\nu_2 + \nu_5 + \nu_9$. Damit erfolgt die Relaxation der Schwingungsenergie von der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 in die CH_2 -Biegeschwingung ν_2 indirekt über das Kombinationsniveau $\nu_2 + \nu_3 + \nu_8$ mit den Zeitkonstanten von

$$\tau_{1,\nu_2+\nu_5+\nu_9} = (41 \pm 4) \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_{\nu_2+\nu_5+\nu_9,2} = (5 \pm 3) \text{ ps}.$$

Damit ist eine direkte Besetzung über einen Relaxationskanal von der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 zunächst ausgeschlossen, da diese mit einer sehr viel schnelleren Zeitkonstanten relaxiert. Ganz ausgeschlossen werden kann aufgrund der Unsicherheit nur die Möglichkeit einer Relaxation von ν_6 nach ν_2 mit einer Zeitkonstanten $\tau_{62} < 360 \text{ ps}$. Ein dominierender Prozeß ist dieser dann aber nicht. Die Überschußbesetzung Δn_2 relaxiert mit einer Zeitkonstanten von

$$\tau_{eff} = (42 \pm 4) \text{ ps}.$$

Die Beteiligung des Obertones $2\nu_2$ an der Relaxation der CH_2 -Streckschwingungen durch das Vorhandensein einer Fermi-Resonanz [83][82] muß als dominierender Prozeß bezweifelt werden. Die Anpassung der Meßdaten für ν_2 an diesen Modellfall erhöht den Fehler der Anpassung um 50%. Dabei wurde eine Relaxation des Obertoniveaus $2\nu_2$ in die Fundamentalmode von sehr schnellen $\tau_{2\nu_2,\nu_2} = 5 \text{ ps}$ angenommen, größere Werte für $\tau_{2\nu_2,\nu_2}$ verschlechtern die Anpassung.

Zur weiteren Vervollständigung des Relaxationsmodells erfolgt die Auswertung der Daten der asymmetrischen und der symmetrischen CI_2 -Streckschwingungen ν_9 und ν_3 zunächst unter Annahme des Falls der einfachen Relaxation der CH_2 -Biegeschwingung in einen der tiefer gelegenen Zustände ν_9 oder ν_3 . Weiterhin liegen beide Niveaus energetisch sehr dicht beieinander, so daß in Analogie zur Umverteilung bei den CH_2 -Streckschwingungen ein rascher Energieausgleich mit einer Zeitkonstanten $\tau_{93} < 10 \text{ ps}$ zwischen beiden Niveaus angenommen wurde. Die optimale Anpassung des auf sechs Niveaus erweiterten Relaxationsmodells an die Meßwerte unter Berücksichtigung dieser Annahmen am Beispiel der symmetrischen CI_2 -Streckschwingung ν_3 ist in den Abbildungen 4.24 und 4.25 dargestellt (gestri-

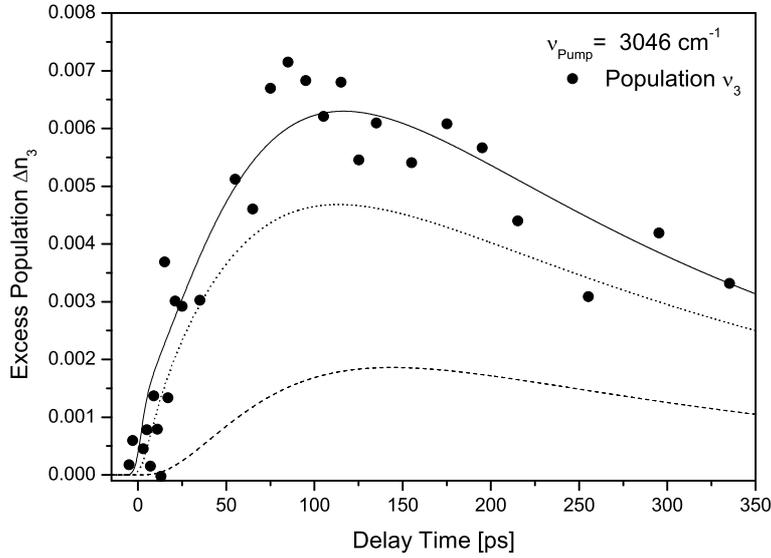


Abbildung 4.24: Zeitliche Entwicklung der Überschussbesetzung Δn_3 der symmetrischen Cl_2 -Streckschwingung bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 . Die Linien zeigen die Anpassung des jeweiligen Modells.

chelte Linie). Die Anpassung führte zu dem Ergebnis, daß das angepaßte Modell in dieser Stufe und die Meßwerte für beide möglichen Endniveaus zueinander nicht kompatibel sind. Dabei wurden für den raschen Energieausgleich beider Cl_2 -Streckschwingungen eine Zeitkonstante von 7 ps und für die Relaxation der Überschussbesetzungen Δn_9 und Δn_3 Zeitkonstanten von $\tau_9 = \tau_3 = 300\text{ps}$ angenommen. Die mit Hilfe des Modells berechneten Überschussbesetzungen betragen nur ca. 30-40 % der aus den Meßwerten berechneten Besetzungen. Die Meßwerte zeigen weiterhin einen deutlich schnelleren Anstieg als $\tau_{2\text{eff}} = 42\text{ps}$. Es müssen also ein oder mehrere Relaxationskanäle existieren, über denen eine zusätzliche schnellere Besetzung der Niveaus ν_9 und ν_3 erfolgt. Eine Möglichkeit wäre, daß ν_9 oder ν_3 direkt von ν_6 über den oben und in 4.4.1 diskutierten relativ schnellen Relaxationskanal mit der Zeitkonstanten $\tau_{6\text{eff}} = 25\text{ps}$ besetzt wird. Mit dieser Annahme und der zwei möglichen Endniveaus (ν_9 oder ν_3) dieses Relaxationskanals können die aus den Meßwerten berechneten Überschussbesetzungen Δn_9 und Δn_3 deutlich besser angepaßt werden (gepunktete Linie in den Abbildungen 4.24 und 4.25). Die aus dem Modell hervorgehenden Überschussbesetzungen betragen etwa 65-75% der Überschussbesetzungen aus den Meßwerten. Das Zielniveau dieses Relaxationskanals kann nicht exakt identifiziert werden. Es wird als ν_3 angenommen, da die Anpassung mit ν_9 als Zielniveau ca. 10% größere Fehler verursacht. Die Messwerte zeigen trotzdem immer noch eine bis zu 40% höhere Überschussbesetzung als die von der Modellrechnung simulierte. Eine bessere Anpassung des Relaxationsmodells an die Meßwerte für die Cl_2 -Streckschwingungen ν_9 und ν_3 kann nur erreicht werden, wenn der Relaxationskanal gefunden wird, über welchen die zusätzliche Besetzung von ν_9

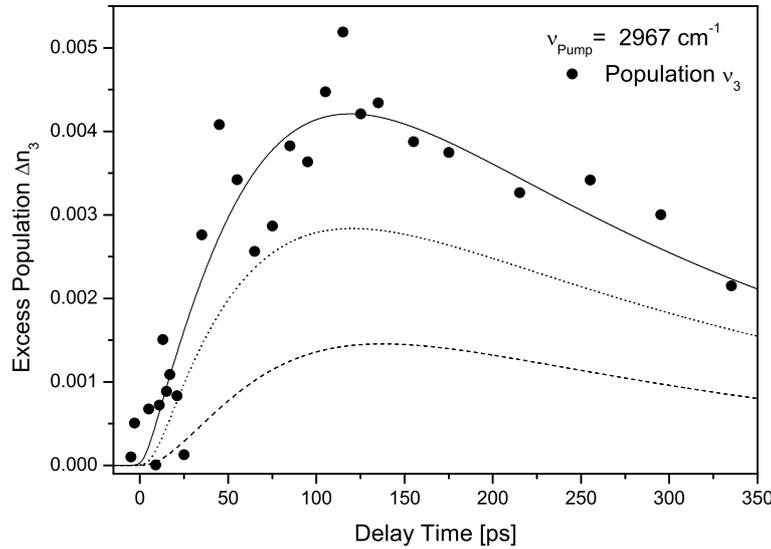


Abbildung 4.25: Zeitliche Entwicklung der Überschussbesetzung Δn_3 der symmetrischen Cl_2 -Streckschwingung bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 . Die Linien zeigen die Anpassung des jeweiligen Modells.

oder ν_3 erfolgt. Ein unbestimmter Relaxationskanal ohne Endzustand aus höher gelegene Schwingungsniveaus steht nicht mehr zur Verfügung. Den bisher diskutierten Relaxationspfaden konnte jeweils ein Anfangs- und Endniveau zugeordnet werden. Für die Lösung bieten sich zwei Möglichkeiten an:

- Bei einem der identifizierten Relaxationspfade läuft die Relaxation in einem Dreiquantenprozeß ab. Bei diesem Prozeß entsteht zusätzlich ein Schwingungsquant der Cl_2 -Streckschwingungen ν_9 oder ν_3 .
- Mindestens eine der Relaxationen der Schwingungsniveaus ν_2 und ν_6 in die Niveaus der Cl_2 -Streckschwingungen ν_9 oder ν_3 läuft über die zugehörigen Obertöne $2\nu_3$ oder $2\nu_9$ ab. Diese tragen in harmonischer Näherung mit doppelter Amplitude zum Antistokes-Signal an der Frequenzposition der Fundamentalschwingung bei.

Um einen dieser Prozesse bestätigen zu können, ist es hilfreich, die Gesamtzahl der Schwingungsquanten (in harmonischer Näherung) mit der durch Absorption des Anregungsimpulses erzeugten Anfangsbesetzung zu vergleichen. In Abbildung 4.26 ist die Überschussbesetzung Δn_6 der über den Infrarotimpuls angeregten asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung sowie die Summe $\Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3 + \Delta n_9$ der Überschussbesetzungen aller anderen (detektierbaren) Schwingungsniveaus in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls aufgetragen. Die Gesamtzahl der Schwingungsquanten zu späten Zeiten ($t_D \approx 150 \text{ ps}$) ist fast doppelt so groß wie die maximale Besetzung der angeregten Schwingung ν_6 . Für den

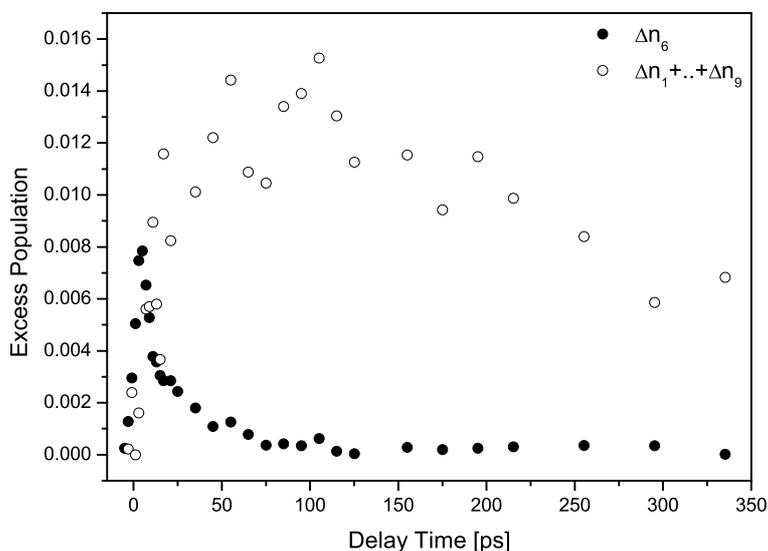


Abbildung 4.26: Zeitliche Entwicklung der Summe der Schwingungsquanten $\Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3 + \Delta n_9$ (\circ) im Vergleich zur Überschußbesetzung Δn_6 (\bullet) bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung) ν_6

zweiten Fall der Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 ist das Ergebnis identisch. Auch hier ist das Maximum der Summe $\Delta n_2 + \Delta n_3 + \Delta n_6 + \Delta n_9$ aller Überschußbesetzungen zu späten Zeiten etwa doppelt so groß wie das Maximum von $\Delta \nu_1$. Damit ist die Möglichkeit einer der beiden oben gemachten Annahmen bestätigt.

Die erste Möglichkeit ist das Auftreten eines Drei-Quanten-Prozesses bei der Relaxation in die Cl_2 -Streckschwingungen ν_9 oder ν_3 . Für diesen Drei-Quanten-Prozeß gibt es drei Möglichkeiten:

- *1. Fall:* Bei der Relaxation von ν_6 nach ν_3 entsteht zusätzlich ein Schwingungsquant ν_9 . Das Auftreten dieses Falls kann definitiv verneint werden. Der aus dem Modell resultierende relativ schnelle Anstieg der Überschußbesetzungen Δn_9 und Δn_3 aufgrund der mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{63} = 25\text{ps}$ zusätzlichen Besetzung dieser Niveaus paßt nicht zum Verlauf der Meßwerte, die einen langsameren Anstieg der Überschußbesetzung zeigen.
- *2. Fall:* Bei der Relaxation von ν_1 nach ν_2 entsteht zusätzlich ein Schwingungsquant ν_3 oder ν_9 . Dieser zweite Fall ist prinzipiell möglich, da der Verlauf des Anstiegs der Überschußbesetzungen Δn_9 und Δn_3 durch das richtig Modell wiedergegeben werden. Zusätzlich ist der Fehler der Anpassung, welcher als Summe der quadratischen Abweichungen aller Meßpunkte von den Modellkurven definiert wurde, etwa 15% kleiner als für die Anpassung des Modells für den ersten Fall.

- *3. Fall:* Bei der Relaxation von ν_2 nach ν_9 entsteht zusätzlich ein Schwingungsquant ν_3 . Dieser letzte zu betrachtende Fall spiegelt am besten die Meßdaten wieder. Der zeitliche Verlauf der Überschußbesetzungen Δn_9 und Δn_3 wird im Rahmen des Genauigkeiten durch das Modell richtig wiedergegeben. Der Fehler der Anpassung verkleinerte sich im Vergleich zum zweiten Fall nochmals um etwa 10%.

Mit der Annahme, daß bei der Relaxation von ν_2 nach ν_3 zusätzlich ein Schwingungsquant ν_9 entsteht, lassen sich die aus den Meßwerten berechneten Überschußbesetzungen Δn_9 und Δn_3 mit deutlich kleinerem Fehler angepaßt. Ein Beispiel für die Anpassung des so erweiterten Modells (durchgezogene Linie) an die Meßwerte für ν_3 und den Vergleich zu den vorher diskutierten Annahmen zeigen die Abbildungen 4.24 für den Fall der Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 und 4.25 für den Fall, daß die symmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_1 angeregt wird.

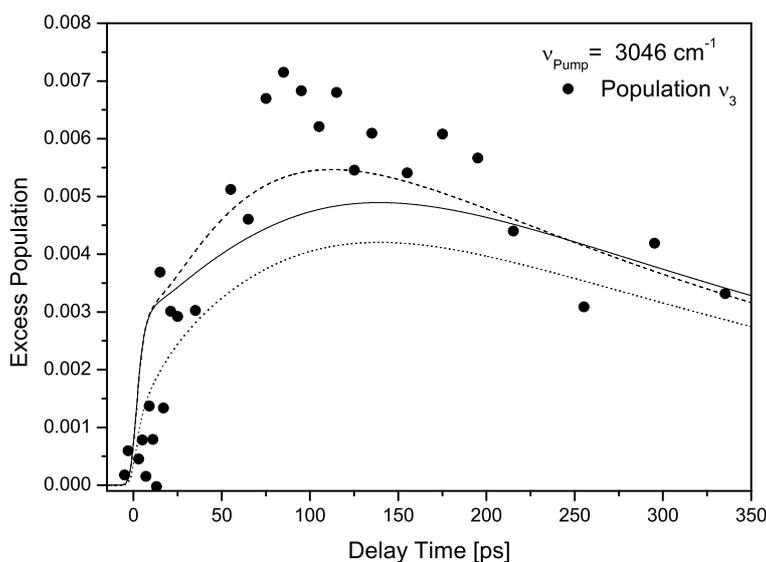


Abbildung 4.27: Zeitliche Entwicklung der Überschußbesetzung Δn_3 (●) der symmetrischen Cl_2 -Streckschwingung. Angeregt wurde die symmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_1 . Die durchgezogenen Linien zeigen die fehlerminimierte Anpassung der Modellrechnungen.

Die zweite Möglichkeit ist die Relaxation in die beiden tiefliegenden Cl_2 -Streckschwingungen ν_9 oder ν_3 über deren Obertöne. Dieser Prozeß kann bei der Relaxation in nur einer der beiden oder bei beiden Streckschwingungen auftreten. Daraus ergeben sich drei Möglichkeiten, für die jeweils das Modell angepaßt wurde. Die optimale Anpassung des so erweiterten Modells für die Überschußbesetzungen Δn_3 und Δn_9 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingungen ν_6 ist in den Abbildungen 4.27 und 4.28 jeweils für alle drei möglichen Fälle als Beispiel dargestellt. Erfolgt die Besetzung der Cl_2 -Streckschwingungen ν_3 und ν_9 über deren

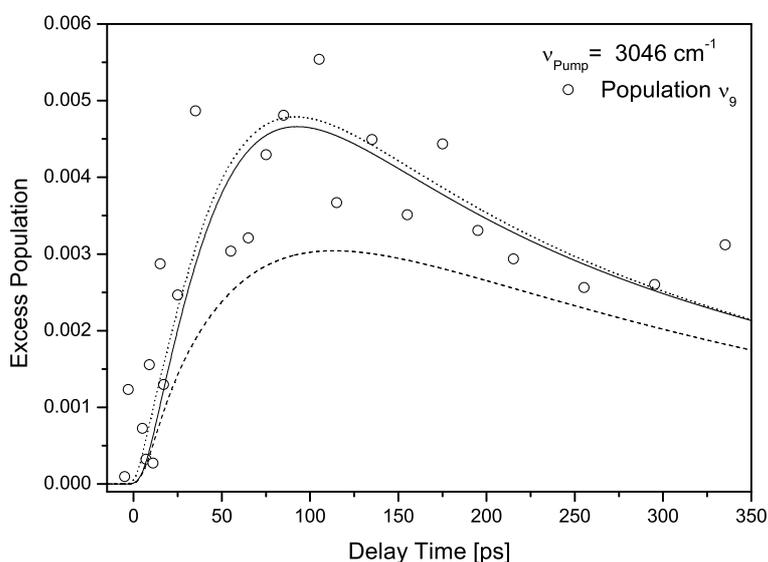


Abbildung 4.28: Zeitliche Entwicklung der Überschussbesetzung Δn_9 (○) der asymmetrischen Cl_2 -Streckschwingung. Angeregt wurde die symmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_1 . Die durchgezogenen Linien zeigen die fehlerminimierte Anpassung der Modellrechnungen.

Obertöne, so ist der Modellanstieg (durchgezogene Linie in den Abbildungen 4.27 und 4.28) wesentlich steiler als der Anstieg der Meßwerte. Der Fehler der besten Anpassung des Modells an die Meßwerte ist ca. 40% größer als die Anpassung an das Modell, welches den Drei-Quanten-Prozess beinhaltet. Das Problem des zu steilen Anstieges von Δn_3 tritt auch auf, wenn nur der Oberton $2\nu_3$ an der Relaxation beteiligt ist (gepunktete Linie in Abbildung 4.27). Hier ist der Fehler etwa 55% größer. Ist nur der Oberton $2\nu_9$ beteiligt, so ist die Amplitude der aus dem Modell berechneten Überschussbesetzung Δn_3 bis zu 30% kleiner als die Meßdaten zeigen. (gestrichelte Linie in Abbildung 4.27). Die Fehler der Anpassung dieses Modells entsprechen denen des vorher betrachteten Falls. Es konnte kein Satz Zeitkonstanten gefunden werden, mit denen der von den Meßdaten gezeigte Verlauf vom erweiterten Modell nur unter Berücksichtigung der Möglichkeit der Beteiligung eines oder beider Obertöne $2\nu_3$ bzw. $2\nu_9$ am Relaxationsgeschehen ausreichend beschrieben werden konnte. Die Auswertung der Fehler für die Anpassung der diskutierten Modelle zeigte, daß das Auftreten eines Drei-Quanten-Prozesses bei der Relaxation der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 der wahrscheinlichste der diskutierten Fälle ist. Für diesen Fall ist der zeitliche Verlauf der Überschussbesetzungen Δn_3 und Δn_9 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung in in Abbildung 4.29 und bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung in in Abbildung 4.30 dargestellt.

Zur Umverteilung beider Cl_2 -Streckschwingungen können nur einschränkende Aussagen bzgl. der Zeitkonstanten τ_{93} gemacht werden. Die Umverteilungszeitkonstante kann Werte zwischen 1 und 140 ps annehmen, ohne daß sich der Gesamtfeh-

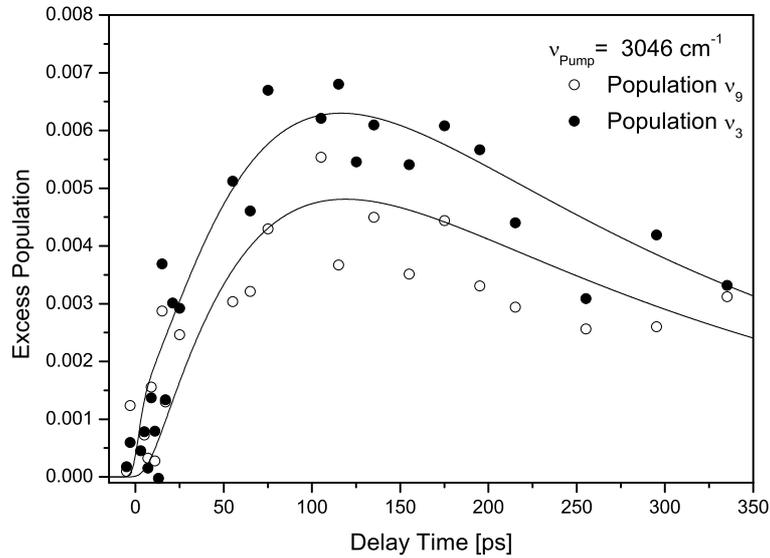


Abbildung 4.29: Zeitliche Entwicklung der Überschussbesetzung Δn_9 (●, asymmetrische Cl_2 -Streckschwingung) und Δn_3 (○, symmetrische Cl_2 -Streckschwingung). Angeregt wurde die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 . Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells.

ler für die Anpassung der Überschussbesetzungen Δn_3 und Δn_9 um mehr als 10% erhöht. Der kleinste Fehler wird für die Anpassung des Modells an die gemessenen Überschussbesetzungen Δn_3 und Δn_9 wird bei $\tau_{93} = 1 \text{ ps}$ erreicht.

Die fehlerminimierte Anpassung lieferte für die Relaxation der Überschussbesetzungen Δn_9 und Δn_3 die Zeitkonstanten $\tau_{9eff} = (280 \pm 60) \text{ ps}$ und $\tau_{3eff} = (270 \pm 50) \text{ ps}$. Dabei entspricht die angegebene Unsicherheit, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, dem Intervall, in dem der Wert für die Zeitkonstante variiert werden kann, ohne daß dabei die Summe der quadratischen Abweichungen aller Meßpunkte einer Anpassung um mehr als 10% steigt. Da die gezeigte Messung nur Meßwerte zu Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls im Bereich $t_D = -12 \dots 350 \text{ ps}$ enthält, ist davon auszugehen, daß der tatsächliche Fehler bei der Bestimmung der beiden Relaxationszeitkonstanten τ_{3eff} und τ_{9eff} deutlich größer ist.

4.5.2 Das Relaxationsschema von Dijodmethan

Auf der Grundlage der in den Abschnitten 4.4.1 und 4.5.1 ausführlich diskutierten Daten kann das in Abbildung 4.31 dargestellte Relaxationsschema für Dijodmethan aufgestellt werden. Die asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 wurde durch Absorption des infraroten Anregungsimpulses besetzt. Es erfolgt zum einen die Umverteilung der Schwingungsenergie mit der Zeitkonstanten $\tau_{61} = 8 \text{ ps}$ zur symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 , zum anderen existiert ein weiterer Rela-

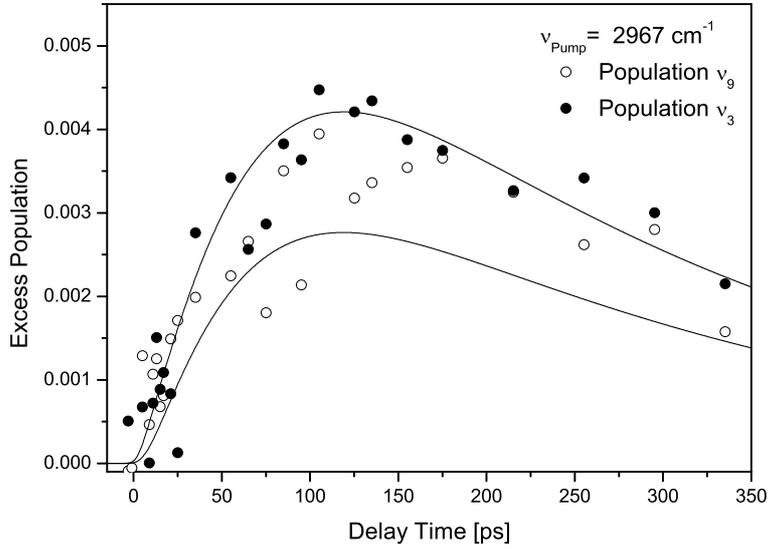


Abbildung 4.30: Zeitliche Entwicklung der Überschussbesetzung Δn_9 (●, asymmetrische Cl_2 -Streckschwingung) und Δn_3 (○, symmetrische Cl_2 -Streckschwingung). Angeregt wurde die symmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_2 . Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells.

xationspfad nach ν_3 mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{63} = 25 \text{ ps}$. Die Besetzung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 wird aufgrund des kleinen Energieabstandes von $\Delta\nu_{61} = 79 \text{ cm}^{-1}$ auch über die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 mit der Relaxationszeitkonstanten $\tau_{16} = 12 \text{ ps}$ abgebaut. Ein weiterer Kanal für Relaxation von ν_1 existiert über ein Kombinationsniveau zur CH_2 -Biegeschwingung ν_2 , die Zeitkonstanten dieser Relaxation betragen $\tau_{1,\nu_2+\nu_3+\nu_8} = 41 \text{ ps}$ und $\tau_{\nu_2+\nu_3+\nu_8,2} = 5 \text{ ps}$.

Die Relaxation der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 erfolgt in einem Drei-Quanten-Prozeß mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{23} = \tau_{29} = 42 \text{ ps}$. Die Zielniveaus dieses Relaxationsschrittes sind die beiden Cl_2 -Streckschwingungsniveaus ν_3 und ν_9 . Hier erfolgt eine schnelle Umverteilung der Schwingungsenergie vom einen in das andere Streckschwingungsniveau. Die Zeitkonstante für diese Umverteilung konnte nur im Intervall $\tau_{93} \leq 140 \text{ ps}$ eingegrenzt werden. Mit dem Energieabstand beider Niveaus von $\Delta\nu_{93} = 86 \text{ cm}^{-1}$ und der Temperatur $T = 300 \text{ K}$ folgt nach Gleichung (2.23) $\tau_{39} \leq 212 \text{ ps}$. Die Relaxation der asymmetrischen Cl_2 -Streckschwingung ν_9 erfolgt mit einer Zeitkonstanten $\tau_9 = 280 \text{ ps}$, die Besetzung der symmetrischen Cl_2 -Streckschwingung (ν_3) relaxiert mit einer Zeitkonstanten $\tau_3 = 270 \text{ ps}$. Das Zielniveau dieser beiden Relaxationsschritte kann nicht bestimmt werden, denkbar ist eine Relaxation in die Cl_2 -Biegeschwingung (ν_4).

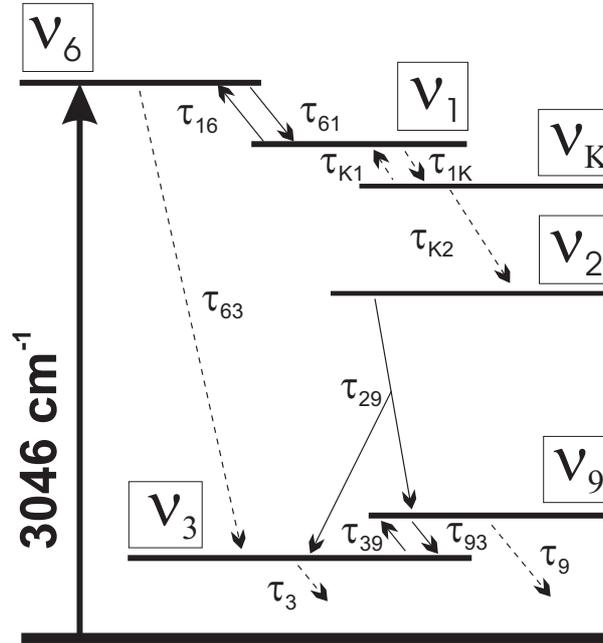


Abbildung 4.31: Relaxationsschema von Dijodmethan. Sicher bestimmte Übergänge sind mit durchgezogenen Pfeile gekennzeichnet. Relaxationsschritte, für die Ausgangs- und Endzustand nicht eindeutig nachzuweisen sind, sind mit gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet. Als Beispiel für eine mögliche Anregung ist die Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 eingezeichnet.

4.5.3 Dibrommethan (CH_2Br_2)

Es folgendes Kapitel soll nun ausgehend vom für Dijodmethan entwickelten Sechs-Niveau-Modell ein Modell zur Beschreibung der Relaxationsprozesse in Dibrommethan entwickelt und anhand der Meßdaten überprüft werden. Dazu soll zunächst bei der Relaxation der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 auf den Zwischenschritt über das Kombinationsniveau $\nu_2 + \nu_3 + \nu_8$ verzichtet werden, da dieses Niveau energetisch 168 cm^{-1} über der Streckschwingung ν_1 liegt. Bei Dijodmethan lag dieses 49 cm^{-1} unterhalb der symmetrischen Streckschwingung.

Abbildung 4.32 zeigt den zeitlichen Verlauf der Überschussbesetzung Δn_2 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (\bullet) und der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 (\circ). Der Anstieg von Δn_2 erfolgt mit der Relaxationskonstanten der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung:

$$\tau_{12} = \tau_{1eff} = (10 \pm 1) \text{ ps.}$$

Die aus dem Modell unter Berücksichtigung der direkten Besetzung von ν_2 aus ν_1 errechneten Besetzungsverläufe (durchgezogene Linien in Abbildung 4.32) stimmen bzgl. der Anstiegszeiten recht gut mit den Meßwerten überein. Etwas größere Differenzen gibt es im Bereich des Maximums, die aus dem Besetzungsmodell errechneten maximalen Überschussbesetzungen liegen bis zu 10% über den Meßpunkten. Diese

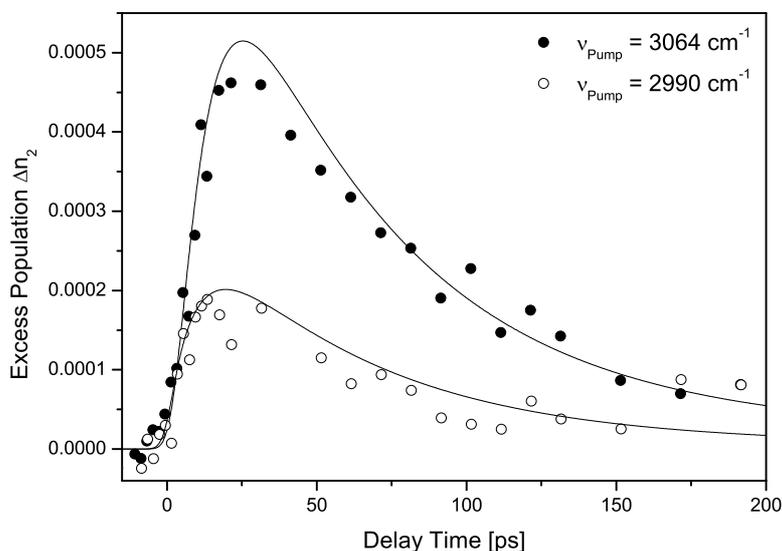


Abbildung 4.32: Zeitliche Entwicklung der Überschuss-Besetzung Δn_2 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (●) und bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (○). Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells.

liegt aber gerade noch innerhalb der Meßfehlerintervalls. Damit ist auch beim Dibrommethan eine Besetzung der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 über einen Relaxationskanal von der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 anzunehmen. Der Abbau der Besetzung erfolgt mit einer Relaxationszeitkonstanten

$$\tau_{2eff} = 60 \text{ ps}.$$

Prinzipiell wäre auch eine Besetzung direkt von der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 denkbar, da beide Zeitkonstanten im Unterschied zum Dijodmethan etwa gleich groß sind. Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch zum einen der zeitliche Verlauf im Anstieg, zum anderen die maximalen Überschussbesetzungen Δn_2 sowohl bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 als auch bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 . Die Modellrechnung liefert einen zu schnellen Anstieg der Überschussbesetzung Δn_2 im ersten Fall der Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 . Das Maximum der Besetzung aus dem Modell wird früher erreicht und entspricht etwa der doppelten gemessenen Maximalbesetzung. Betrachtet man den zweiten Fall der Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 , so folgt aus der Modellrechnung ein zu langsamer Anstieg für Δn_2 . Das Besetzungsmaximum beträgt nur etwa die Hälfte des gemessenen Maximums und wird nach der Modellrechnung später erreicht als dies die Meßwerte zeigen. Insbesondere die recht großen Abweichungen der Modellamplituden von den Meßwerten schließen diesen Fall definitiv aus.

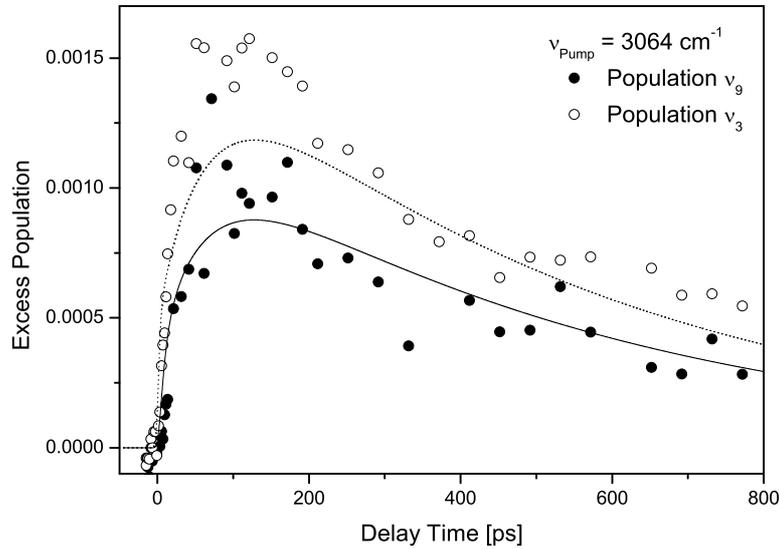


Abbildung 4.33: Überschussbesetzungen Δn_3 (\circ) und Δn_9 (\bullet) der symmetrischen und asymmetrischen CBr_2 -Streckschwingung bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 aufgetragen gegen die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls. Die Linien zeigen die Anpassungen der Modellrechnungen für Δn_3 (\cdots) und Δn_9 ($—$) an die Meßdaten.

Damit ist im nächsten Schritt eine direkte Besetzung einer der CBr_2 -Streckschwingungen ν_3 oder ν_9 aus der Relaxation der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 analog zu Dijodmethan anzunehmen. Vergleicht man die zeitlichen Verläufe der Überschussbesetzungen Δn_9 und Δn_3 der CBr_2 -Streckschwingungen, welcher in den Abbildungen 4.33 (Anregung von ν_6) und 4.34 (Anregung von ν_1) dargestellt ist, ist zu sehen, daß Δn_3 deutlich schneller wächst als Δn_9 . Deshalb kann die direkte Besetzung der CBr_2 -Streckschwingung ν_3 über den oben erwähnten Relaxationskanal von ν_6 als die wahrscheinlichere Möglichkeit angenommen werden.

Die Besetzung der symmetrischen CBr_2 -Streckschwingungen ν_9 erfolgt zum einen über die mit mit einer Zeitkonstanten

$$\tau_{39} = \tau_{93} e^{hc\Delta\nu_{93}/k_B T} = 6.7 \text{ ps}$$

verlaufende schnelle Umverteilung der Schwingungsenergie unter den CBr_2 -Streckschwingungen. Zum anderen erfolgt die direkte Besetzung von ν_3 über einen Relaxationspfad mit dem Ausgangspunkt ν_2 . Es wird auch hier der Verlauf der Relaxation in einem Drei-Quanten-Prozess angenommen. Es entsteht zusätzlich ein Streckschwingungsquant der symmetrischen CBr_2 -Streckschwingung ν_3 . Die Argumente für das Vorhandensein dieses Prozesses sind dieselben, die in Abschnitt 4.5 ausführlich dargelegt wurden. Die Modellrechnung unter Berücksichtigung dieses Drei-Quanten-Prozesses ist in den Abbildungen 4.33 für den Fall der Anregung der

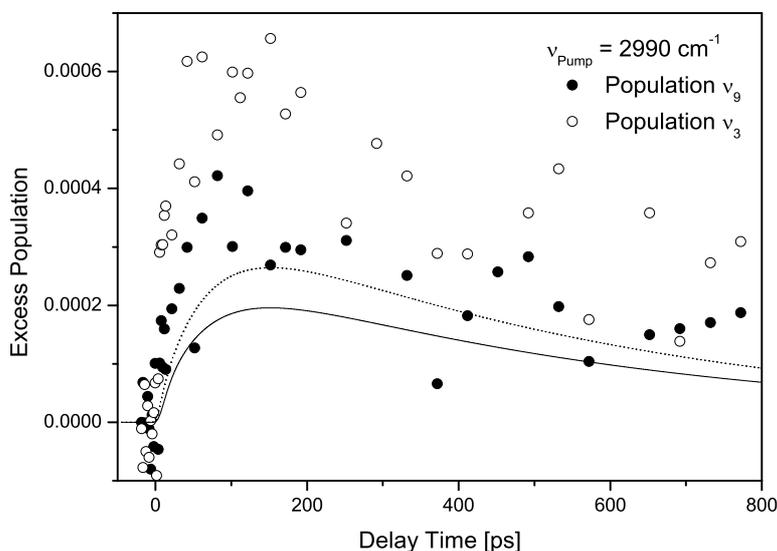


Abbildung 4.34: Zeitlicher Verlauf der Überschussbesetzung Δn_3 der symmetrischen CBr_2 -Streckschwingung (○) und Δn_9 der asymmetrischen CI_2 -Streckschwingung (●) bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 . Die Linien stellen die beste Anpassung der Modellrechnungen für Δn_3 (····) und Δn_9 (—) an die Meßdaten dar.

asymmetrischen Streckschwingung und 4.34 für den Fall der Anregung der symmetrischen Streckschwingung als unterbrochene Linie für Δn_3 und als durchgezogene Linie für Δn_9 dargestellt. Abbildung 4.33 zeigt, daß die Modellanpassung für den zeitlichen Verlauf der Überschussbesetzung Δn_9 sowohl im Anstieg als auch bzgl. der Maximalamplitude gut mit den Meßwerten übereinstimmt. Der berechnete Anstieg ist ein wenig steiler als dies die Meßwerte zeigen. Bzgl. der Anstiegs trifft dies auch für Δn_3 zu. Für die Amplitude von Δn_3 sieht das jedoch anders aus. Die Maximalamplitude der detektierten Überschussbesetzung Δn_3 ist etwa 20% höher als die über des Modell errechnete. Für den Fall der Anregung der symmetrischen Streckschwingung (vgl. Abbildung 4.34) passen Modell und Meßwerte nicht zusammen. Die aus den Meßwerten berechneten Überschussbesetzungen liegen mehr als 50% über den Modellrechnungen. Damit ist gezeigt worden, daß das in Abschnitt 4.5.2 vorgestellte Relaxationsmodell für Dijodmethan teilweise auch die Relaxationsprozesse im Dibrommethan-Molekül richtig beschreibt. Die zeitlichen Besetzungsverläufe der tiefliegenden symmetrischen und asymmetrischen CBr_2 -Streckschwingungen ν_3 und ν_9 können nur teilweise wiedergegeben werden. Insbesondere die Meßwerte bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingungen ν_1 zeigen große Abweichungen vom Modell.

4.5.4 Erweiterung des Modells

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß das für Dijodmethan entwickelte Relaxationsmodell nicht einfach auf den Relaxationverlauf in Dibrommethan übertragen werden kann. Um eine bessere Anpassung der Meßdaten und damit eine bessere Beschreibung der Abläufe durch das Relaxationsmodell zu erreichen, sind Änderungen am Modell für die Beschreibung der Schwingungsrelaxation im Dibrommethan-Molekül vorzunehmen. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen können Relaxationsschritte, die als direkter Prozeß angenommen wurden, bei Dibrommethan indirekt über Zwischenniveaus ablaufen. Die Beteiligung dieser Zwischenniveaus an der Relaxation kann wiederum nicht in jedem Fall zweifelsfrei nachgewiesen bzw. ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 4.3.1). Zum anderen kann es zusätzliche Relaxationspfade geben, welche im Modell nicht berücksichtigt worden sind. Um die Vorgehensweise zu verdeutlichen, sollen im folgenden alle Unzulänglichkeiten der Anpassung des Modells an die Meßwerte zusammengefaßt und Lösungsansätze aufgezeigt werden:

- Die über das Modell berechnete Maximalamplitude von Δn_2 ist im Fall der Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 etwa 15% größer als die Meßwerte vorgeben. Die berechnete Relaxation verläuft etwas zu schnell.
Lösung: Es ist durchaus möglich, daß die Relaxation von ν_2 nicht, wie angenommen, in einem Drei-Quanten-Prozeß relaxiert, sondern daß zwei Relaxationskanäle in tiefliegende Schwingungsniveaus existieren. Diese Schwingungsniveaus könnten die CBr_2 -Streckschwingungsniveaus ν_3 und ν_9 oder deren Obertöne $2\nu_3$ und $2\nu_9$ sein.
- Der Anstieg der Überschußbesetzung Δn_3 wird in beiden Anregungsfällen etwas zu steil berechnet, der weitere Verlauf im Fall der Anregung von ν_1 wird nur unbefriedigend vom Modell wiedergegeben. Die berechnete Maximalamplitude ist in diesem Fall ca. 15% zu klein.
Lösung: Die Relaxation der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 verläuft nicht direkt nach ν_3 , sondern über ein Zwischenniveau, von dem aus die Überschußbesetzung nach ν_3 umverteilt wird.
- Weiterhin kann mit dem Modell in der jetzigen Form der Verlauf der Überschußbesetzungen der CBr_2 -Streckschwingungsniveaus ν_3 und ν_9 bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 nicht beschrieben werden. Die berechneten Überschußbesetzungen weichen von den Meßwerten bis zu mehr als 50% ab.
Lösung: Würde es sich tatsächlich um Besetzungen der Fundamentalmoden ν_3 und ν_9 handeln, müßte das Relaxationsmodell mindestens zwei Drei-Quanten-Prozesse beinhalten. Viel wahrscheinlicher ist unter diesem Gesichtspunkt, daß das detektierte Antistokes-Streusignal auch Besetzungen der zugehörigen Obertöne $2\nu_3$ und $2\nu_9$, die mit doppelter Amplitude zu Δn_3 und Δn_9 beitragen, widerspiegelt.

Die oben beschriebenen Überlegungen führen zu dem Schluß, daß es für eine bessere Beschreibung der Meßdaten notwendig ist, das vorgestellte Modell um Zwischenni-

veaus zu erweitern. Würde man alle zusätzlich notwendigen Niveaus ins ein neues Modell integrieren, so wäre eine Diskussion im Neun-Niveau-System notwendig. Die Erweiterung des Modells auf neun Schwingungsniveaus führt aber zu einer Erhöhung der Zahl der möglichen Relaxationspfade, zu anderen wird die Abgängigkeit der Güte der Anpassung von der einzelnen Relaxationszeitkonstanten immer weicher. Mit diesem Modell wären nahezu alle Besetzungsverläufe anpaßbar. Der deutlich erhöhte Aufwand für die numerische Berechnung der Überschußbesetzungen ist mit den heute zur Verfügung stehenden Computern da ein Problem von eher geringerer Bedeutung.

Tabelle 4.6: Schwingungsniveaus und deren Frequenzposition im Bereich 1150-1389 cm^{-1}

Niveau	Frequenz [cm^{-1}]	τ_{eff} [ps]
$2\nu_9$	1278	41
$\nu_3 + \nu_9$	1217	70
ν_8	1192	80
$2\nu_3$	1154	120

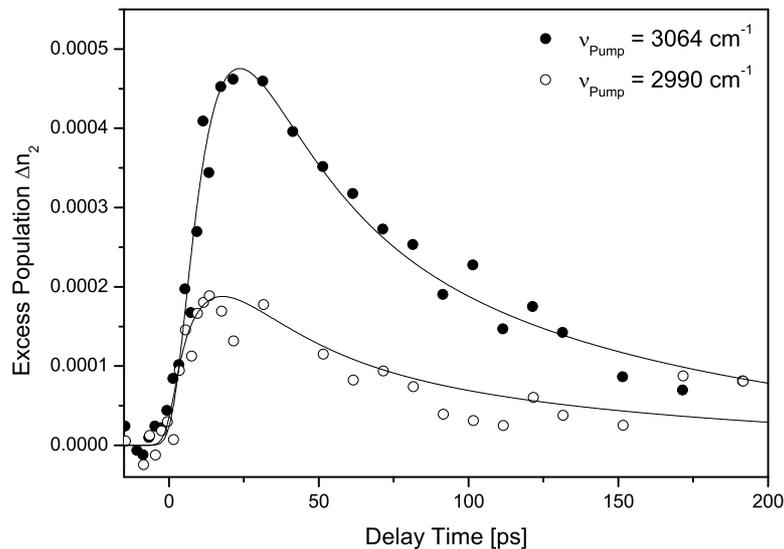


Abbildung 4.35: Zeitliche Entwicklung der Überschuß-Besetzung Δn_2 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (●) und bei Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (○). Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung des Modells.

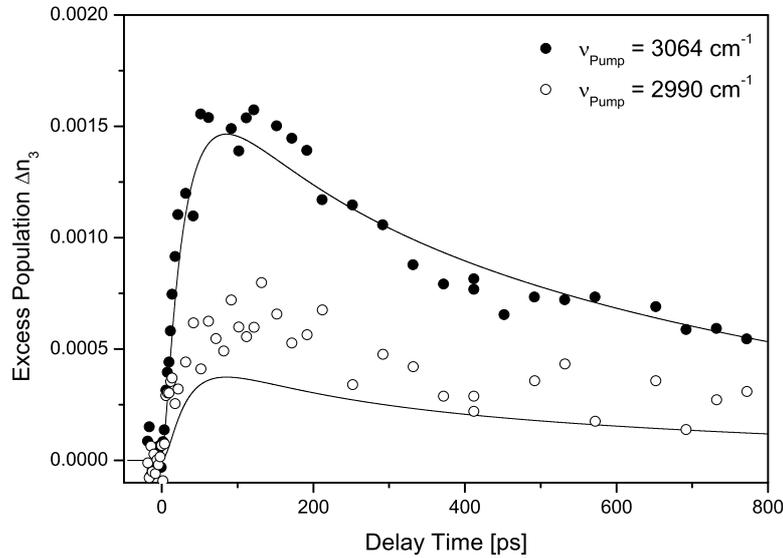


Abbildung 4.36: Überschussbesetzungen Δn_3 bei Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 (\bullet) und der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 (\circ) aufgetragen gegen die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls. Die Linien zeigen die Anpassungen der Modellrechnungen an die Meßdaten.

Deshalb soll das aus dem Drei-Niveau-System entwickelte Ratengleichungsmodell schrittweise erweitert und anhand des Vergleichs mit den Meßwerten diskutiert werden. Dabei bleiben die Relaxationspfade, durch die die Entvölkerung der CH_2 -Streckschwingungen erfolgt, unverändert. Das Drei-Niveau-System wird nun um das Niveau der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 bei 1389 cm^{-1} erweitert. Der Anstieg der Überschussbesetzung Δn_2 und deren Maximum wird richtig zu beschreiben, wenn für die Relaxation eine Zeitkonstante von 41 ps angenommen wird. Dabei weicht der Abfall der berechneten Überschussbesetzung erheblich von den Meßwerten ab. Die Lösung ist eine Relaxation in einen Zustand, der nur einen Energieabstand $\Delta\nu < 240 \text{ cm}^{-1}$ zu ν_2 aufweist und über seine Relaxationszeitkonstante den Abbau der Überschussbesetzung Δn_2 verlangsamt. Die Überschussbesetzung sammelt sich auf diesem Niveau an und sorgt wegen der geringen Energiedifferenz zu ν_2 für die entscheidende Rückrate zu ν_2 . Ist der Energieabstand größer als 240 cm^{-1} , wird der Verlauf des Abfalls nur unbefriedigend wiedergegeben. Damit muß die Frequenzposition dieses Niveaus zwischen 1150 cm^{-1} und 1389 cm^{-1} liegen. In diesem Intervall liegen eine Reihe von Oberton- und Kombinationsniveaus, diese sind in Tabelle 4.6 mit deren für die optimale Anpassung ermittelten effektiven Relaxationszeitkonstanten zusammengestellt.

Prinzipiell läßt sich aufgrund der Güte der Anpassungen keine Auswahl treffen, mit welchem Niveau das gesuchte übereinstimmt. Eine mögliche Überschussbesetzung Δn_8 wäre auch bei deutlicher Besetzung aufgrund des sehr kleinen Streuquerschnitts nicht anhand der Antistokes-Spektren festzustellen. Damit ist ν_8 als durch

die Relaxation von ν_2 direkt besetztes Niveau nicht auszuschließen und damit eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Aussagen über die Beteiligung der anderen drei Oberton- bzw. Kombinationsniveaus lassen sich machen, indem man gleichzeitig die Überschubbesetzung der beteiligten Fundamentalniveaus mit ins Modell übernimmt und dies an die Überschubbesetzungen der Fundamentalniveaus ν_3 und ν_9 , an deren Position die Besetzungen der Obertonniveaus mit doppelter Amplitude zum Streusignal beitragen, anpaßt. Ein Indiz für die Beteiligung einer der Obertöne $2\nu_3$ bzw. $2\nu_9$ kann sein, daß die aus den Meßwerten bestimmte Überschubbesetzung Δn_3 deutlich größer ist als dies die Modellrechnung ohne Berücksichtigung der Besetzung der Obertöne zeigt (vgl. 4.5.3).

In Abbildung 4.35 ist der zeitliche Verlauf der Überschubbesetzung Δn_2 der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 sowohl für die Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 als auch für die Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Modellrechnungen für alle Fälle zeigen nur geringe Unterschiede. Im Vergleich zur Anpassung der Meßwerte an das Sechs-Niveau-Modell (vgl. Abbildung 4.32) ist die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Überschubbesetzung Δn_2 durch das angepaßte Modell deutlich verbessert worden. Das Anstiegsverhalten und die Relaxation werden von Modell exakt wiedergegeben. Als Beispiel für die Modellrechnung wurde der vierte Fall der Besetzung von $2\nu_3$ durchgezogene Linie eingezeichnet, da in den konventionellen Spektren nur dieser Oberton zu finden war. Geht man von einer Ankopplung dieses Obertones an die symmetrische Biegeschwingung ν_2 aufgrund anharmonischer Kopplung aus, so ist diese Fermi-Resonanz nur zwischen Molekülschwingungen vom gleichen Symmetrietyp möglich (vgl. 2.5). Die beiden Niveaus $2\nu_9$ und $\nu_3 + \nu_9$ sind damit ausgeschlossen. Nachgewiesen werden kann dies mit Hilfe der vorliegenden Meßdaten nicht. Die Anpassung des Modells an die Meßdaten lieferte die Relaxationszeitkonstanten:

$$\tau_{2,2\nu_3} = (41 \pm 1) \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_{2\nu_3,3} = (120 \pm 60) \text{ ps}.$$

Damit kann die Relaxation in das zugehörige Fundamentalschwingungsniveau ν_3 beschrieben werden. Der zeitliche Verlauf der Überschubbesetzung Δn_3 ist in Abbildung 4.36 dargestellt. Im Vergleich zur Anpassung im Sechs-Niveau-System wird mit dem erweiterten Modell sowohl der Anstieg als auch die Relaxation für den Fall der Anregung des asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung befriedigend wiedergegeben. Eine befriedigende Anpassung des Verlaufs der Überschubbesetzung ν_9 leistet das Modell nicht. Da auch mit diesem erweiterten Modell die Besetzungsverläufe der symmetrischen und asymmetrische CBr_2 -Streckschwingungen ν_9 und ν_3 im Fall der Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 nicht wiedergegeben werden können, stellen die gezeigten Annahmen nur Möglichkeiten für das Vorhandensein von bestimmten Relaxationskanälen in die CBr_2 -Streckschwingungen dar.

4.5.5 Das Relaxationsschema von Dibrommethan

Auf der Grundlage der in den Abschnitten 4.4.2 und 4.5.4 ausführlich diskutierten Daten kann für die Schwingungsrelaxation von Dibrommethan das in Abbildung 4.37 dargestellte Relaxationsschema aufgestellt werden. Die asymmetrischen

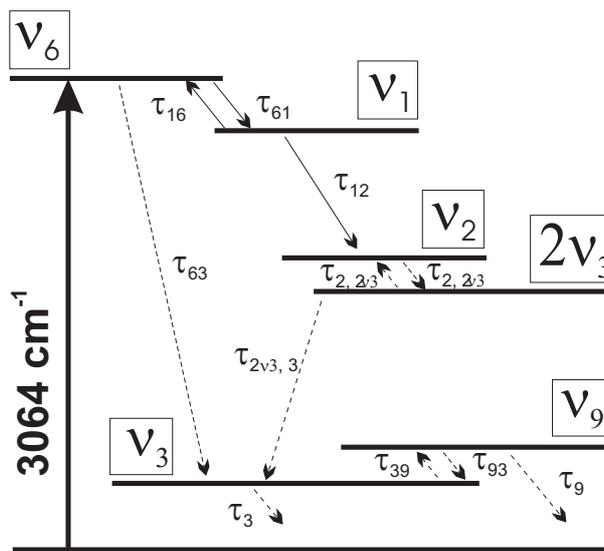


Abbildung 4.37: Relaxationsschema von Dibrommethan. Sicher bestimmte Übergänge sind mit durchgezogenen Pfeile gekennzeichnet. Relaxationsschritte, für die nur der Ausgangszustand bekannt ist, sind mit gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet. Als Beispiel für eine mögliche Anregung ist die Anregung der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_6 eingezeichnet.

CH_2 -Streckschwingung ν_6 wurde durch Absorption des infraroten Abregungsimpulses besetzt. Es erfolgt zum einen die Umverteilung der Schwingungsenergie mit der Zeitkonstanten $\tau_{61} = 8 \text{ ps}$ zur symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 , zum anderen existiert ein weiterer Relaxationspfad mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{63} = 9 \text{ ps}$ in tiefer gelegene Niveaus, vermutlich zur CBr_2 -Streckschwingung ν_3 . Die Besetzung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ν_1 wird bei deren Anregung aufgrund des kleinen Energieabstandes von $\Delta\nu_{61} = 74 \text{ cm}^{-1}$ auch über die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung ν_6 mit der Relaxationszeitkonstanten $\tau_{16} = 12 \text{ ps}$ abgebaut. Über einen weiteren Relaxationspfad wird Schwingungsenergie von ν_1 zur CH_2 -Biegeschwingung ν_2 tranferiert, die Zeitkonstante τ_{12} dieser Relaxation beträgt 41 ps .

Die Relaxation der CH_2 -Biegeschwingung ν_2 erfolgt mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{2,2\nu_3} = 41 \text{ ps}$. Als Zielniveau dieses Relaxationsschritts wird das Obertonniveau $2\nu_3$ der symmetrischen CBr_2 -Streckschwingung ν_3 angenommen. Dieser Oberton relaxiert in das zugehörige Fundamentalniveau mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{2\nu_3,3} = 120 \text{ ps}$. Von diesem Niveau aus ist eine Umverteilung der Schwingungsenergie vom einen in das andere Streckschwingungs-Niveau wahrscheinlich. Die Relaxation beider CBr_2 -Streckschwingungen erfolgt mit einer Zeitkonstanten $\tau_9 \approx \tau_3 \approx 800 \text{ ps}$. Das Zielniveau dieser beiden Relaxationsschritte kann nicht bestimmt werden. Hier ist ein Relaxationspfad zur CBr_2 -Biegeschwingung ν_4 möglich.

4.6 Diskussion der Relaxationsprozesse

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Ergebnisse der Messungen an Dihalomethanen gezeigt. Mit Hilfe des im Kapitel 2 vorgestellten Ratengleichungsmodells konnten Relaxationsprozesse für Dijodmethan in großen Teilen aufgeklärt werden. Für Dibrommethan konnte das Reaxationsschema von Dijodmethan nicht einfach übertragen werden. Mit Hilfe von Erweiterungen des Relaxationsmodell konnten Teile des Relaxationsverlaufs beschrieben und durch eine Simulationsrechnung verifiziert werden. Für alle drei untersuchten Substanzen wurde die Energieumverteilung der CH_2 -Streckschwingungen geklärt und konnte durch eine numerische Simulation auf Selbstkonsistenz überprüft werden. An dieser Stelle soll nun eine Diskussion der Modellvorstellungen zur Besetzungsrelaxation erfolgen, um Erkenntnisse über die dem Relaxationsverhalten zugrundeliegenden, wesentlichen moleküldynamischen Vorgänge intra- und intermolekularer inelastische Wechselwirkungen zu gewinnen. Insbesondere in flüssiger Phase ist die theoretische Beschreibung der Relaxation von Schwingungsenergie sehr komplex und man ist auch heute noch weit entfernt von einem vollständigen Verständnis der Relaxationsdynamik [90].

Die Theorien, die Relaxationsprozesse dieser Art beschreiben, lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- 1. *Das IBC-Modell:* Für Modelle dieser Art wurden zunächst Modelle erweitert, welche für die Gasphase entwickelt wurden [91]. Von größter Bedeutung ist das Zweierstoß-Modell („Isolated Binary Collision“- (IBC-) Modell).
- 2. *INM-Modell:* Das Konzept der instantanen Normalmoden (INM) analysiert den aktuellen Bewegungszustand eines Ensembles von Molekülen auf seine Frequenzanteile hin. In Analogie zum Modell der Phononen im Festkörpern kann eine Zustandsdichte ermittelt werden.

Auf beide Modelle soll anschließend etwas näher eingegangen werden.

4.6.1 Das IBC-Modell

Das IBC-Modell wurde erstmals in [92] vorgestellt. Grundlage dieses Modells ist die Annahme, daß die Energierelaxation durch einen inelastischen Stoß eines schwingungsangeregten Moleküls mit einem Nachbarmolekül abläuft. Die Übergangsrate $k_{ij} = 1/\tau_{ij}$ läßt sich dann einfach als Produkt aus Stoßrate $k_c = 1/\tau_c$ und Wahrscheinlichkeit für einen beim Stoß stattfindenden Übergang P_{ij} schreiben:

$$k_{ij} = k_c P_{ij}. \quad (4.17)$$

Geht man von harten Kugeln aus, kann die Kollisionsrate k_c nach

$$k_c = \bar{v} \left(\rho^{-\frac{1}{3}} - \sigma \right)^{-1} \quad (4.18)$$

berechnet werden [93]. Dabei bedeutet \bar{v} die mittlere thermische Geschwindigkeit, ρ die Teilchendichte und σ der effektive Durchmesser der Moleküle.

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit P_{ij} gestaltet sich wesentlich schwieriger als die Berechnung der Stoßrate k_c . In diese gehen das Übergangsmatrixelement der beteiligten Schwingungen V_{ij} und die Abhängigkeit des Potentials vom Abstand der Moleküle ein. Ausgehend von kollinearen Stoß zweiatomiger Moleküle [94] wurden Modelle für den dreidimensionalen Stoß polyatomarer Moleküle entwickelt, bei denen auch die Molekülgeometrie und die Molekülrotation berücksichtigt wurden [95]-[97].

Die Anwendung dieses Modells bekräftigt die bereits im Abschnitt 4.5.1 vorgebrachten Zweifel an der Existenz des Hauptrelaxationskanals über den Oberton $2\nu_2$ nochmals. Die nach dieser Theorie vorhergesagte Zeitkonstante τ_1^{theo} der Energierelaxation zwischen zwei ausgewählten Zuständen ergibt sich zu [86]:

$$\tau_1^{theo} = N \frac{(1+R)^2}{R} \exp \left[\left(\frac{\omega}{\Omega} \right)^{\frac{2}{3}} \right] T_2(j). \quad (4.19)$$

$R = I_j/I_i$ bezeichnet das Verhältnis der Intensitäten der Schwingungsbanden von Ausgangs- und Endzustand, die durch Fermiresonanz gekoppelt sind. ω steht für deren Frequenzabstand. T_2 ist die Phasenrelaxationszeit, welche aus der Linienbreite im Infrarot- oder Ramanspektrum abgeschätzt werden kann. N bezeichnet die Zahl der besetzten Schwingungsmoden des Ausgangszustandes, zwischen denen eine schnelle Umverteilung erfolgt. Für kleine Moleküle und hochfrequente Schwingungen kann Ω , in dem Wechselwirkungslänge, effektive Masse und Rotationseffekte eingehen, zu $\Omega \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden [86]. Für die drei untersuchten Moleküle ergeben sich nach Gleichung (4.19) die in Tabelle 4.7 dargestellten Relaxationszeitkonstanten τ_1^{theo} [82]. Der Vergleich mit den experimentell bestimmten Relaxationszeitkonstanten τ_{1eff} zeigt nur bei Dichlormethan Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert, für Dijod- und Dibrommethan sind die experimentellen Werte sehr viel kleiner als die theoretischen.

Tabelle 4.7: Vergleich der nach (4.19) berechneten theoretischen Relaxationszeitkonstanten τ_1^{theo} [82] zu den experimentell bestimmten Werten τ_{1eff}

	τ_1^{theo} [ps]	τ_{1eff} [ps]
CH ₂ Cl ₂	23 ± 7	21 ± 2
CH ₂ Br ₂	35 ± 12	10 ± 1
CH ₂ I ₂	150 ± 70	41 ± 4

Die Wahrscheinlichkeit P_{ij} läßt sich aber auch als Produkt aus Matrixelement der beteiligten Schwingungen $|V_{ij}(\mathbf{n}_s)|$ und einen von der Energiedifferenz $\Delta E_v = \hbar\omega_i - \hbar\omega_j = \hbar\omega$ abhängigen Faktor $I(\omega, v, \mathbf{L}, m_{eff}(\mathbf{n}_s))$ schreiben [97]. Man erhält für ein Molekül mit dem Drehmoment \mathbf{L} , welches mit der Relativgeschwindigkeit v in Richtung \mathbf{n}_s einen Stoß mit einem anderen Molekül erfährt:

$$P_{ij}(v, \mathbf{L}, \mathbf{n}_s) = |V_{ij}(\mathbf{n}_s)|^2 I(\omega, v, \mathbf{L}, m_{eff}(\mathbf{n}_s)). \quad (4.20)$$

Dabei steht m_{eff} für die effektive Masse der Stoßpartner. Für kleine ΔE reduziert sich I zu

$$I(\omega, \nu, \bar{m}_{eff}) = \left(\frac{2\pi\omega\bar{m}_{eff}}{\hbar\alpha^2 \sinh(\pi\omega/\alpha\bar{\nu})} \right)^2, \quad (4.21)$$

dabei steht \bar{m}_{eff} für die gemittelte effektive Masse und α für einen Parameter des zugrunde gelegten Potentials. Mit steigenden ΔE_ν nimmt der Nenner von (4.21) sehr schnell ab.

Für harmonische Oszillatoren lassen sich die Matrixelemente analytisch berechnen [98], man erhält Werte in der Größenordnung 0,1. Das heißt, daß Prozesse mit mehr als zwei beteiligten Schwingungsquanten ausgeschlossen wären. Aus Störungsrechnungen unter Berücksichtigung der Anharmonizitäten des Potentials erhält man deutlich größere Werte, so daß die Möglichkeit von Mehrquantenprozessen nicht ausgeschlossen ist [97].

Abhängigkeiten der Zeitkonstanten von wichtigen Parametern (z.B. Temperatur, übertragene Energie, Molekülmassen, Anzahl der beteiligten Schwingungsquanten) lassen sich durch auf das IBC-Modell aufbauenden Relaxationsmodelle richtig beschreiben. Mit zunehmender Anzahl der für einen Übergang notwendigen Quantenzahländerungen nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit um jeweils eine Größenordnung ab, mit sinkender Energiedifferenz ΔE_ν um eine Größenordnung pro 100cm^{-1} zu [99]. Aufgrund der größeren Dipolmatrixelemente erwartet man aus dem IBC-Modell für die Relaxationszeiten von Obertönen kleinere Werte als für die Zeiten der Relaxation aus den entsprechenden Fundamentalniveaus. Dies bestätigen auch die Ergebnisse bei Dibrommethan. Der Oberton $2\nu_3$ relaxiert mit $\tau_{2\nu_3,3} = 40 \text{ ps}$, das Fundamentalniveau ν_3 mit $\tau_{3eff} = 800 \text{ ps}$. Da aber im allgemeinen die Wechselwirkungspotentiale nicht bekannt sind und deshalb meist ein Modellpotential verwendet wird, sind quantitative Aussagen aus dem IBC-Modell schwierig.

4.6.2 Das INM-Modell

Seit einigen Jahren existieren auch quantenmechanische Beschreibungen, bei denen das thermische Bad in Analogie zum Phononenbild in der Festkörpertheorie, durch eine kontinuierliche Zustandsdichte $\rho(\nu)$ beschrieben wird. Die Zustände werden auch als instantane Normalmoden (INM) oder auch Phononen bezeichnet. Dahinter steckt das Konzept der Analyse des aktuellen Bewegungszustand eines Ensembles von Molekülen auf seine Frequenzanteile hin. Es kann dann die über viele Konfigurationen gemittelte Zustandsdichte $\rho(\nu)$ ermittelt werden.

Die Theorie von Kenkre et al. [101] basiert auch auf zwei Grundannahmen:

- Die Schwingungsrelaxation ist ein Markoff-Prozess, d.h. aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der Molekülschwingung 10^{-14} s und der Bewegung der Badmoleküle 10^{-12} s läßt sich eine exponentielle Abnahme der Schwingungsbesetzung beobachten.
- Die Kopplung zwischen den Molekülen ist schwach und somit kann die theoretische Beschreibung mit Störungstermen erster Ordnung erfolgen [102].

Als relaxierendes System wird ein Molekül betrachtet, auf dem eine Schwingungsmoden σ einfach besetzt ist. Dieses System ist von Molekülen gleichen oder verschiedenen Typs umgeben, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden und ein Reservoir bilden. Dieses Reservoir stellt eine Vielzahl von Zuständen r zur Verfügung, zu denen sowohl die Molekülschwingungsniveaus als auch die energetisch tief liegenden Zustände des thermischen Bades gehören. Der Hamiltonoperator eines solchen Systems setzt sich aus dem des ungestörten Systems H_0 und dem Störterm V_{SR} , der die Wechselwirkung mit dem Reservoir beschreibt, zusammen. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems ergibt sich zu:

$$H = H_{0S} + H_{0R} + V_{SR}. \quad (4.22)$$

Der Hamiltonoperator des ungestörten Systems H_0 setzt sich dabei additiv aus den Operatoren des ungestörten Schwingungssystems H_{0S} und dem des Reservoirs H_{0R} zusammen. Im Ergebnis dieser Betrachtung erhält man unter den genannten Voraussetzungen für die Relaxationsrate k_σ aus dem Schwingungsniveau σ gemäß Fermis goldener Regel [101]:

$$K_\sigma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\sigma', r', r} |\langle \sigma, r | V_{SR} | \sigma', r' \rangle|^2 \delta(E_{\sigma, r} - E_{\sigma', r'}) \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_R}. \quad (4.23)$$

σ und r bezeichnen dabei die Ausgangszustände von Schwingungssystem und Bad, σ' und r' die entsprechenden Endzustände. $E_{\sigma, r}$ und $E_{\sigma', r'}$ stehen für die Energieeigenwerte der ungestörten System- und Badanteile im Anfangs- und Endzustand, Z_R ist die Zustandssumme des thermischen Bades. Die Summation erfolgt über alle möglichen Anfangs- und Endzustände (außer dem festen Anfangszustand σ). In der Praxis erfolgt die dominierende Relaxation jedoch meist über einige wenige Relaxationskanäle. Deshalb soll im Folgenden der in Abbildung 4.38 dargestellte

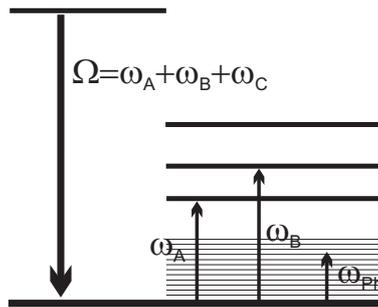


Abbildung 4.38: Energieniveauschema zur Darstellung eines typischen Relaxationsschritts. Das Schwingungsquant $\hbar\Omega$ zerfällt dabei in die zwei Schwingungsquanten niederer Energie $\hbar\omega_A$ und $\hbar\omega_B$ und ein Phonon $\hbar\omega_{Ph}$. Dabei gilt der Zusammenhang $\Omega = \omega_A + \omega_B + \omega_{Ph}$.

Relaxationsschritt betrachtet werden, bei dem das System die Schwingungsenergie $\hbar\Omega$ abgibt, und dabei die Schwingungsquanten $\hbar\omega_A$ und $\hbar\omega_B$ entstehen. Bei diesem Relaxationsschritt wird die überschüssige Energie $\hbar\omega_{Ph}$ an das thermische Bad abgegeben.

Für quantitative Aussagen über das Relaxationsverhalten ist es hilfreich, V_{SR} in eine Potenzreihe der Normalschwingungen zu entwickeln (analog zu Abschnitt 2.5, Gleichung (2.62)):

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots \quad (4.24)$$

$V^{(i)} = (\partial^i V / \partial q_i \partial q_j \dots)_0$ sind die Matrixelemente, die die Kopplung von i Moden beschreiben. Grundsätzlich gilt: je höher die Ordnung des Prozesses, desto kleiner ist das Matrixelement und damit die Wahrscheinlichkeit für den betreffenden Übergang. Um nun die Rate für einen bestimmten Relaxationsschritt zu erhalten, setzt man die Zustandsdichte $\rho(\nu_{Ph})$ ein, wertet unter Verwendung von Erzeuge- und Vernichtungsoperatoren das Betragsquadrat der Kopplungs-Matrixelemente in Gleichung (4.23) aus, und erhält für den in Abbildung 4.38 dargestellten Prozeß den folgenden Ausdruck für die Relaxationsrate:

$$K_\sigma = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{Ph} |V^{(4)}|^2 (e^{-\hbar\omega_A/kT} + 1) (e^{-\hbar\omega_B/kT} + 1) (e^{-\hbar\omega_{Ph}/kT} + 1) \quad (4.25)$$

Dabei wurden die Erzeuge- und Vernichtungsoperatoren des harmonischen Oszillators verwendet [107].

Mit Hilfe einiger $\chi^{(3)}$ -Messverfahren wie z.B. des optischen Kerreffektes, der spontanen oder der stimulierten Ramanstreuung, die hier in der Form der stimulierten Raman-Verstärkung vorgestellt werden soll, lassen sich Informationen über die Zustandsdichte $\rho(\nu)$ gewinnen. Damit kann das theoretische Modell mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Sehr einfach und effektiv lassen sich Aussagen über die spektrale Verteilung der Zustandsdichte niederenergetischer Freiheitsgrade in Flüssigkeiten mit Hilfe von Techniken der stimulierten Ramanverstärkung gewinnen [105]. Die Wechselwirkung eines schwachen Abfrageimpulses mit der Frequenz ν mit einem starken Anregungsimpuls der Frequenz ν_{pu} kann zu Verstärkung bzw. Schwächung des Abfrageimpulses führen, wenn die Differenzfrequenz $\Delta\nu = \nu - \nu_{pu}$ der Frequenz einer ramanaktiven Mode im Medium entspricht. Es erfolgt Verstärkung, wenn die Abfragefrequenz kleiner ist als die Anregungsfrequenz, also bei negativer Differenzfrequenz $\Delta\nu$. Die Erhöhung der Intensität des Pumpimpulses $I_{pr}(\nu, l) / I_{pr}(0, \nu)$ nach Durchlaufen einer Probe der Länge l ist nach Gleichung (2.81) gegeben durch:

$$\frac{I_{pr}(\nu, l)}{I_{pr}(\nu, 0)} = e^{g(\nu)I_{pu}l}, \quad (4.26)$$

I_{pu} ist dabei die Intensität des Anregungsimpulses und $g(\nu)$ bezeichnet den Verstärkungsfaktor (vgl. Abschnitt 2.6). Der Zusammenhang mit den molekularen Parametern, ausgedrückt durch den differentiellen, depolarisierten Raman-Streuquerschnitt ($d^2\sigma/d\Omega d\nu$) ist gegeben durch [28]:

$$g(\nu) = \frac{8\pi^3 [\exp(-h\Delta\nu/kT) - 1] N}{n(\nu_{pu})n(\nu)\hbar\nu_{pu}\nu^2} \cdot \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu}. \quad (4.27)$$

N bezeichnet die Anzahldichte der Moleküle, $n(\nu)$ den linearen Brechungsindex, k steht für die Boltzmann-Konstante und \hbar für das Plancksche Wirkungsquantum. Es erweist es sich als günstig, die in der Literatur häufig verwendete Definition des reduzierten Ramanspektrums zu verwenden [103][104]:

$$R(\nu) = \Delta\nu [1 - \exp(-h\Delta\nu/kT)] \cdot S(\nu) \quad (4.28)$$

mit

$$S(\nu) \propto \frac{1}{\nu^4} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu} \right). \quad (4.29)$$

$S(\nu)$ entspricht dem konventionellen, depolarisierten Ramanspektrum. Das reduzierte Ramanspektrum $R(\nu)$ ist direkt proportional zum Quadrat der mit ihrer Polarisierbarkeit gewichteten Zustandsdichte niederfrequenter Moden in einer Flüssigkeit, die man aus theoretischen Arbeiten entnehmen kann [103][106][107].

Die experimentelle Untersuchung der tiefliegenden Zustände erfolgte mit Hilfe eines Meßsystems zur zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie [108][109] bei einer Pumpfrequenz $\nu_{pu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ und zeitlicher Überlagerung von Anregungs- und Abfrageimpuls. Der Abfrageimpuls wurde von 3050 cm^{-1} nach 3550 cm^{-1} durchgestimmt, für $\Delta\nu$ ergibt sich ein Bereich zwischen -250 cm^{-1} und 250 cm^{-1} . Um Absorptionseinflüsse von vornherein auszuschließen, erfolgte die Messung überwiegend in einem für die untersuchten Proben weitgehend transparenten Spektralbereich. Die Länge der Meßzelle lag bei $500 \mu\text{m}$. Im zeitaufgelösten Infrarot-Experiment wird im Normalfall $\ln(I/I_0)$ gemessen, das beobachtete Signal ist direkt proportional zu dem Verstärkungsfaktor $g(\nu)$ der jeweiligen Ramanbande (vgl. Gleichung 4.26), da die Anregungsintensität I_{pu} und die Probenlänge l als konstant zu betrachten sind.

Abbildung 4.39 zeigt die relative Intensitätsänderung in der Form $\ln(T/T_0)$ in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz $\Delta\nu$. Für alle drei Substanzen ist eine Erhöhung der Intensität (Ramanverstärkung) für $\Delta\nu < 0$ und eine Erniedrigung der Intensität (Ramanverlust) für $\Delta\nu > 0$ zu sehen. Die Ramanverstärkung ist bei $\Delta\nu = 0$ Null, erreicht des Maximum bzw. Minimum im Bereich bei $10 \text{ cm}^{-1} < |\Delta\nu| < 25 \text{ cm}^{-1}$ und erreicht wieder Null bei $|\Delta\nu| \approx 120 \text{ cm}^{-1}$. Diese „low frequency“-Dispersion resultiert aus der Translations- und Rotationsbewegung der Moleküle. Bei Dijodmethan ist bei $\Delta\nu = \pm 121 \text{ cm}^{-1}$ und bei Dibrommethan bei $\Delta\nu = \pm 173 \text{ cm}^{-1}$ ein Verstärkungs- ($\Delta\nu < 0$) bzw. ein Verlustsignal ($\Delta\nu > 0$) zu sehen. Dieses Signal wird von der tiefliegenden CI_2 - bzw. CBr_2 -Biegeschwingung ν_4 verursacht. Die Anpassung dieser Beiträge bei Dijodmethan mit einer Gaußfunktion liefert gleiche Flächen (1.81 ± 0.07 bzw. -1.8 ± 0.1) und für $\Delta\nu < 0$ eine schmalere Bande ($(15.3 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$) als für $\Delta\nu > 0$ ($(16 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$). Diese Werte unterstreichen die Solidität dieser Messungen.

Betrachtet man den Brechungsindex im betreffenden Spektralbereich als konstant, reduziert sich der funktionelle Zusammenhang für das reduzierte Ramanspektrum zu [105]:

$$R(\nu) \propto -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \cdot \frac{\Delta\nu}{\nu^2}. \quad (4.30)$$

Damit läßt sich die relative Intensitätsänderung sehr leicht in die reduzierte Form $R(\nu)$ umrechnen. Diese ist in Abbildung 4.40 dargestellt, wobei hier eine Normierung

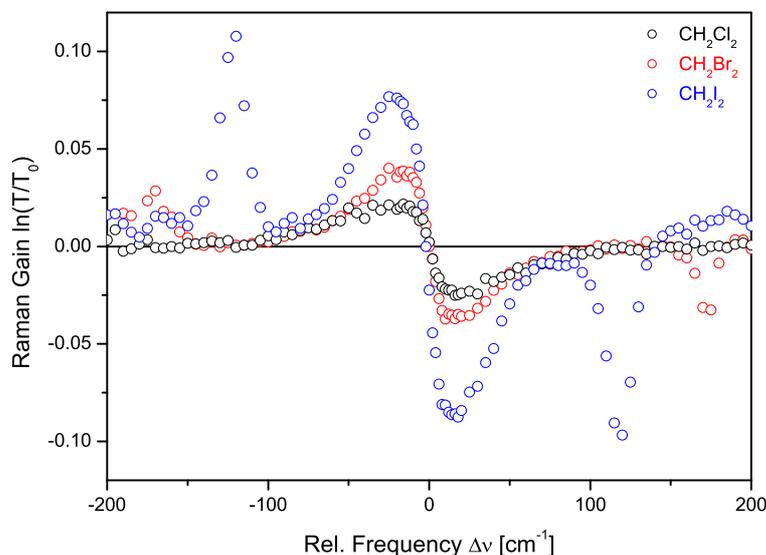


Abbildung 4.39: Spektrum der stimulierten Ramanverstärkung $\ln(T/T_0)$ in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz $\Delta\nu = \nu - \nu_{pu}$ für Dijod-, Dibrom- und Dichlormethan.

mit der nach dem Lorentz-Lorenzschen Gesetz berechneten mittleren Polarisierbarkeit

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (4.31)$$

erfolgte. Dabei ist N die Anzahl der Moleküle und n der Brechungsindex. Der Anteil des Meßsignals, welcher aus der Kopplung über die tiefliegende Cl_2 -Biegeschwingung ν_4 in Dijodmethan resultiert, wurde aus dem Spektrum herausgerechnet. Für alle drei Chemikalien steigt $R(\nu)$ für $\Delta\nu > 0$ an. Das Maximum liegt bei $|\Delta\nu| \approx 33 \text{ cm}^{-1}$ (Dijodmethan), $|\Delta\nu| \approx 35 \text{ cm}^{-1}$ (Dibrommethan) bzw. bei $|\Delta\nu| \approx 45 \text{ cm}^{-1}$ (Dichlormethan).

Weiterhin zeigt das reduzierte Ramanspektrum in Abbildung 4.40, daß die Breite der „low frequency“-Bande von Dijodmethan nach Dichlormethan zunimmt. In Dichlormethan erstreckt sich der Bereich hoher Zustandsdichte im thermischen Bad über ein größeres Energieintervall als bei Dibrommethan, bei Dijodmethan ist dieser Bereich noch kleiner. Prinzipiell ist deshalb die Erfüllung der Energiebedingung $\Omega = \omega_A + \omega_B + \dots + \omega_{Ph}$ beim Dichlormethan für eine größere Anzahl von Schwingungszuständen möglich, als dies bei Dibrom- und Dijodmethan der Fall ist. Damit sollte z.B. die Lebensdauer der Besetzung des CH_2 -Streckschwingungsniveaus in Dichlormethan kleiner sein als in Dibrommethan. Für Dijodmethan sollte die Relaxation noch langsamer erfolgen. Dieses Verhalten zeigen auch die aus den Meßwerten resultierenden Ergebnisse für die Relaxation der CH_2 -Streckschwingungen (vgl. Tabelle 4.4), wobei Dibrommethan in etwa die gleiche Relaxationsrate des CH_2 -Streckschwingungsniveaus zeigt wie Dichlormethan. Da die Relaxation der symme-

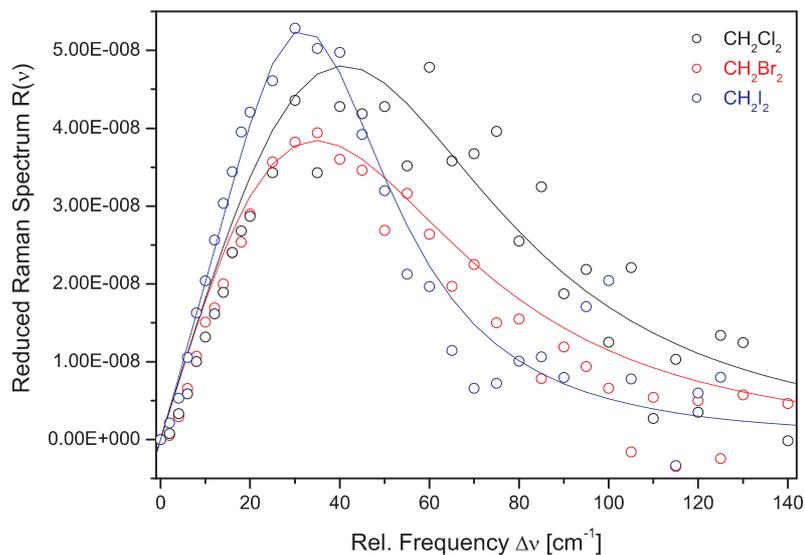


Abbildung 4.40: Auf die reduzierte Form $R(\nu)$ reskalierte Daten der stimulierten Ramanstreuung für CH_2I_2 , CH_2Br_2 und CH_2Cl_2 in Abhängigkeit von der Differenzfrequenz $\Delta\nu = \nu - \nu_{pu}$. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Modellrechnungen.

trischen und asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung hier etwa gleich schnell erfolgt, ist die mittlere Lebensdauer des Streckschwingungsniveaus bei Dibrommethan kleiner. Das entsprechende Schwingungsniveau, welches effizient an die symmetrische CH_2 -Streckschwingung ankoppelt und damit die Relaxation beschleunigt, konnte nicht identifiziert werden. Eine Identifikation solcher Kombinationsniveaus bedarf deutlich kleinerer Meßfehler. Diese waren mit dem vorhandenen Meßsystem nicht zu erreichen.

5 Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeit war die Untersuchung der Schwingungsrelaxation in Dihalomethanmolekülen in flüssiger Phase. Dazu wurden die CH_2 -Streckschwingungsmoden selektiv über die Absorption eines abgestimmten infraroten Laserimpulses besetzt. Der so erzeugte Ungleichgewichtszustand führt zu einer Relaxation der Überschußbesetzung des angeregten Schwingungsniveaus innerhalb einiger hundert Pikosekunden unter Beteiligung weiterer, nicht durch den Infrarotimpuls angeregter Schwingungsenergieniveaus. Der Nachweis der Schwingungsbesetzung erfolgt durch Detektion des Antistokes-Ramanstreulichts eines zweiten, zeitverzögert in die Probe eingestrahltten nichtresonanten Abfrageimpulses. Dieses Verfahren ist wegen der sehr kleinen Raman-Streuquerschnitte sehr aufwändig.

Für die theoretische Beschreibung des Meßprozesses wurde auf bekannte Vorgehensweisen zurückgegriffen. Die Zerlegung des Experiments in die resonante infrarote Nichtgleichgewichtsbesetzung einer Molekülschwingung einerseits und der spontanen Ramanstreuung andererseits erlaubt eine übersichtliche Behandlung. Die Kombination beider Ergebnisse läßt eine quantitative Beschreibung der Streubeiträge zu. Als äußerst hilfreich erwies es sich, die Besetzungsdichte in eine Reihe von Legendrepoly-nomen zu entwickeln. Mit Hilfe des Additionstheorems der Kugelflächenfunktionen konnten die Koordinatensysteme von Infrarotanregung und Raman-Abfrageprozeß ineinander überführt werden. Durch die spezielle Normierung der Besetzungsbeiträge mit Hilfe der unter gleichen Bedingungen gemessenen Ramanspektren ohne Infrarotanregung ist es möglich, quantitative Aussagen über die Besetzung der raman-aktiven Fundamentalschwingungen eines Moleküls zu machen. Damit ist es möglich, die Relaxation von Schwingungsenergie von der Absorption des Anregungsimpulses bis zur Thermalisierung dieser Überschußenergie zu beobachten.

Zur Messung der zeitaufgelösten Ramanstreuung nach resonanter Anregung einer Molekülschwingung wurde ein auf bewährten Konzepten basierendes Lasersystem verwendet. Die Laserimpulse wurden in ein blitzlampengepumpten, aktiv und passiv modengekoppelten Nd:YLF-Laserszillator erzeugt, anschließend verstärkt und in mehreren Frequenzkonversionsstufen in den Spektralbereich $2,5\text{-}4\ \mu\text{m}$ für die Anregung und zu einer Wellenlänge von $523,5\ \text{nm}$ für die Ramanabfrage konvertiert. Eine Verzögerungsstrecke ermöglicht eine zeitliche Verzögerung des Abfrageimpulses gegenüber dem Anregungsimpuls, die Zeitauflösung des Experiments beträgt dabei $1,9\ \text{ps}$. In der Probe werden beide Impulse in einer 90° -Geometrie überlagert und das hierbei erzeugte Streulicht mit einer hochempfindlichen CCD-Kamera detektiert. Der nutzbare Raumwinkel konnte auf $\Delta\Omega = 0,5\ \text{sr}$ gesteigert werden.

Zur selektiven Anregung wurde die Frequenz des Anregungsimpulses jeweils auf die asymmetrische oder die symmetrische CH_2 -Streckschwingung abgestimmt. Für jede eingestellte Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls konnte aus den normierten Antistokes-Spektren die Überschußbesetzung berechnet werden. Fünf Fundamentalmode zeigten einen zeitlichen Verlauf der Überschußbesetzung. Ausgehend von der Beschreibung der CH_2 -Streckschwingungsrelaxation im Drei-Niveau-System wurden die weiteren drei Fundamentalschwingungen in das dann

sechs Niveaus enthaltende Ratengleichungsmodell integriert. Die Anpassung der numerischen Lösung dieses Ratengleichungssystems an die Meßdaten lieferte die Relaxationszeitkonstanten, mit denen die gefundenen Relaxationspfade charakterisiert werden konnten.

Die Anpassung der Meßdaten für Dijodmethan an das Modell lieferte für die Umverteilung der Schwingungsenergie von der asymmetrischen in die symmetrische CH_2 -Streckschwingung eine Zeitkonstante von $\tau_{61} = (8 \pm 1) \text{ ps}$. Ein weiterer Relaxationskanal verläuft von der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung in die symmetrische CI_2 -Streckschwingung mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{63} = (25 \pm 2) \text{ ps}$. Für die symmetrische CH_2 -Streckschwingung wurde eine Lebensdauer von $\tau_{12} = (41 \pm 4) \text{ ps}$ bestimmt. Das Zielniveau dieses Relaxationspfades ist die symmetrische CH_2 -Biegeschwingung. Diese relaxiert in einem Drei-Quantenprozeß, wobei jeweils ein Schwingungsquant der symmetrischen und asymmetrischen CI_2 -Streckschwingungen entsteht, deren effektiven Zerfallskonstanten zu $\tau_{9eff} = (280 \pm 60) \text{ ps}$ und $\tau_{3eff} = (270 \pm 50) \text{ ps}$ bestimmt wurden. Mit den ermittelten Zeitkonstanten konnte ein beträchtlicher Teil der Schwingungsrelaxation in Dijodmethan geklärt werden.

Das Finden eines relativ vollständigen Relaxationsschemas für Dibrommethan, welches die aus den Antistokes-Spektren berechneten Besetzungsverläufe beschreiben konnte, mußte durch viele Ansätze geprüft werden. Dazu wurde zunächst versucht, mit dem Relaxationsschema von Dijodmethan durch Anpassung der Zeitkonstanten die Meßdaten zu beschreiben. Für die CH_2 -Streckschwingungen war dies durchaus möglich. Die Anpassung lieferte die Umverteilungszeitkonstante $\tau_{61} = (8 \pm 1) \text{ ps}$. Die Relaxation der asymmetrischen CH_2 -Streckschwingung erfolgte mit der effektiven Zeitkonstanten $\tau_{6eff} = (9 \pm 1) \text{ ps}$, für die Relaxation der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung ergibt sich $\tau_{1eff} = (10 \pm 1) \text{ ps}$. Die Besetzung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung relaxiert zur symmetrischen CH_2 -Biegeschwingung. Einen weiteren Relaxationsverlauf, insbesondere die Besetzungsverläufe der tief liegenden CBr_2 -Streckschwingungen konnten mit dem Modell nicht beschrieben werden. Um die anhand der Meßwerte nachgewiesene Beteiligung der tief liegenden Schwingungsniveaus am Relaxationsgeschehen beschreiben zu können, wurde das Drei-Niveau-Modell stufenweise erweitert. Dies führte zu dem Ergebnis, das die Relaxation der symmetrischen CH_2 -Biegeschwingung zur symmetrischen CBr_2 -Streckschwingung über deren Oberton als wahrscheinlichster Fall anzunehmen ist. Die anharmonische Kopplung des Obertons an die CH_2 -Biegeschwingung führt zu einer Relaxationszeitkonstanten von $\tau_{2,2\nu_3} = (41 \pm 1) \text{ ps}$. Der Oberton relaxiert in das Fundamentalniveau mit $\tau_{2\nu_3,3} = (120 \pm 60) \text{ ps}$. Der Verlauf der Überschußbesetzung der asymmetrischen CBr_2 -Streckschwingung konnte über das Modell nicht beschrieben werden. Weiterhin war auch eine zufriedenstellende Beschreibung der Besetzungsverläufe der symmetrischen und asymmetrischen CBr_2 -Streckschwingungen im Fall der Anregung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung nicht möglich, die aufgezeigten Relaxationskanäle stellen somit nur Möglichkeiten dar.

Für den Vergleich der drei Moleküle wurde auf einen früheren Datensatz von Dichlormethan zurückgegriffen. Dieser erlaubte nicht die detaillierte Auswertung tief liegender Schwingungsniveaus, sodaß die Diskussion auf die CH_2 -Streckschwingungen beschränkt wurde.

Der Vergleich der Streckerschwingungsrelaxation zeigt, daß bei Dijod- und Dichlormethan die asymmetrisch CH_2 -Streckerschwingung deutlich schneller relaxiert als die symmetrische. Bei Dibrommethan erfolgt die Relaxation für beide Streckerschwingungsniveaus etwa gleich schnell. Dieses Verhalten kann mit der Dichte von Akzeptorniveaus im Bereich der Donatorniveaus nicht begründet werden. Die Relaxationsrate nimmt von Dijod- nach Dichlormethan zu, die Anzahl der Akzeptorniveaus im Bereich der symmetrischen CH_2 -Streckerschwingung nimmt demgegenüber ab. Die Unterschiede sind jedoch sehr klein.

Da bei einem Übertrag von Schwingungsenergie von einem in das andere Niveau immer auch ein Teil der Energie an das thermische Bad abgegeben wird, wurde die Zustandsdichte niederenergetischer Moden (Translation-, Rotationszustände) untersucht. Als Grundlage für diese Diskussion diene das INM-Modell, welches das thermische Bad in Analogie zum Phononenbild in der Festkörpertheorie, durch eine kontinuierliche Zustandsdichte beschreibt. Diese experimentelle Untersuchung der Zustände des thermischen Bades erfolgte mit Hilfe der stimulierten Raman-Verstärkung. Im Ergebnis erhält man ein reduziertes Ramanspektrum der niederenergetischen Moden des thermischen Bades, welches proportional zum Quadrat ihrer Zustandsdichte ist. Der Bereich hoher Zustandsdichte ist für Dichlormethan größer als für Dibrommethan, für Dijodmethan ist dieser am kleinsten. Dementsprechend ist die Lebensdauer der Besetzung des CH_2 -Streckerschwingungsniveaus in Dichlormethan kleiner als in Dibrommethan. Für Dijodmethan erfolgt die Relaxation langsamer. Dibrommethan zeigt hier eine interessante Auffälligkeit: symmetrische und asymmetrische CH_2 -Streckerschwingung relaxieren gleich schnell. Die Ursache für die deutlich kürzere Lebensdauer der symmetrischen CH_2 -Streckerschwingung kann nur ein Schwingungsniveau sein, welches aufgrund seiner energetischen Lage eine effizientere Energierelaxation in tiefliegende Zustände (Schwingungs-, Translations-, Rotationsniveaus) ermöglicht, was ein Indiz für die Beteiligung des resonanten Kombinationsniveaus $2\nu_3 + \nu_8 + \nu_9$ ist. In Analogie zu Chloroform, wo das Akzeptorniveau $2\nu_4 + \nu_2$ den ersten Schritt der CH-Streckerschwingungsrelaxation dominiert.

Literatur

- [1] B. Quack and D. W. R. Wallace, *Global Biogeochemical Cycles*, 17(1), 1023 (2003).
- [2] H. A. Jenner, C. J. L. Taylor, M. van Donk, M. Khalanski, *Mar. Env. Res.*, 43, 279 (1997).
- [3] P. R. Wamsley et al., *J. Geophys. Res.* , 103 (1), 513 (1998).
- [4] E. W.-G. Diau, J. L. Herek, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *Science* 279, 847 (1998).
- [5] Frans C. DeSchryver, Steven DeFeyter, Gerd Schweitzer: *Femtochemistry*, Wiley-Vch 2001.
- [6] Monique Martin: *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*, Elsevier Science Pub Co 2004
- [7] T.H. Maiman, *Nature* 187 (1960), p.493.
- [8] R. J. Collins, D.F. Nelson, A.L. Schawlow, W. Bond, C.G. Garrett and W. Kaiser, *Physical Review Letters* 5, 303 (1960).
- [9] I. M. Bayanov, R. Danielius, P. Heinz, A. Seilmeier, *Optics Communications* 113, 99 (1994).
- [10] A. Laubereau, D. von der Linde and W. Kaiser, *Chemical Physics Letters* 28, 1162 (1972).
- [11] A. Laubereau, G. Kehl, W. Kaiser, *Optics Communications* 11 , 74 (1974).
- [12] K. Spanner, A. Laubereau and W. Kaiser, *Chemical Physics Letters* 44, 88 (1976).
- [13] H. Graener and A. Laubereau, *Appl. Physics B* 29, 213 (1982).
- [14] A. Seilmeier, P.O.J. Scherer and W. Kaiser, *Chemical Physics Letters* 105, 140 (1984).
- [15] H. Graener, R. Dohlus and A. Laubereau, *Chemical Physics Letters* 140, 306 (1987).
- [16] H. Graener and G. Seifert, *J. Chem. Phys.* 98, 36 (1993).
- [17] Lackson, John David: *Klassische Elektrodynamik*, 2. Auflage. Berlin New York 1983.
- [18] M. Hofmann, *Spontane Ramanspektroskopie nach resonanter Schwingungsanregung mit Pikosekundenimpulsen*, Dissertation, Universität Bayreuth 1995.

- [19] G. Seifert, Pikosekunden-Infrarotspektroskopie an kleinen Molekülen in flüssiger Phase, Dissertation, Universität Bayreuth 1993/94.
- [20] H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, *Chemical Physics* 175, 193 (1993).
- [21] J. T. Yardley: *Introduction to Molecular Energy Transfer*. Academic Press. New York 1980.
- [22] Band, Y.B. *J. Chem. Phys.* 83, 5453 (1985).
- [23] L. D. Favro, *Phys. Rev.* 119, 53 (1980).
- [24] I.N. Bronstein, K.A. Samedjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Harri-Deutsch Thun 1989.
- [25] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand. New York 1945.
- [26] Charles Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag GmbH. München 1991.
- [27] Wilhelm Raith (Hrsg.), Bergmann, Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Teilchen. Band 4, 8. Auflage, Berlin 1992.
- [28] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill NewYork 1977.
- [29] Greiner, Walter, *Theoretische Physik*, Band 5 *Quantenmechanik Teil 1*, Verlag Zimmermann-Neufang Ulmen 1992.
- [30] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer Verlag Berlin 1990.
- [31] Wilhelm Raith (Hrsg.), Bergmann, Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Vielteilchensysteme. Band 5, 8. Auflage. Berlin 1992.
- [32] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Wiley NewYork 1979.
- [33] R. Zürl, *Pikosekunden-Ramanspektroskopie nach selektiver Schwingungsanregung*, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg 1998.
- [34] M. Hofman, R. Zürl, H. Graener, *J. Chem. Phys.* 105, 6141 (1996).
- [35] Yasuhisa Mizutani, *J. Chem. Phys.* 109, 9197 (1998).
- [36] H. E. Lessing, A. von Jena, M. Reichert, *Chem. Phys. Lett.* 17, 517 (1975).
- [37] G. R. Fleming, J. M. Morris, G. W. Robinson, *Chem. Phys.* 17, 91 (1976).
- [38] E. Fermi: *Zeitschrift für Physik* 71, (1931).
- [39] Wolfgang Demtröder: *Molekülphysik*, Oldenbourg, Wissenschaftsverlag München 2003.

- [40] H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H. M. Heise (Editoren): Near-Infrared Spectroscopy. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim 2002.
- [41] E. J. Woodbury, W. K. Ny, Proc. IRE 50, 2367 (1962).
- [42] G. Eckhardt, Selection of Laser raman materials. IEEE J. QE-2 1 (1966).
- [43] Wilhelm Raith (Hrsg.), Bergmann, Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik. Band 3, 8. Auflage. Berlin 1987.
- [44] Albrecht Winnacker: Physik von Maser und Laser. Bibliographisches Institut. Zürich 1984, 1986.
- [45] P. Heinz, A. Rauther, A. Laubereau, Optics Communications 97, 35 (1993).
- [46] T. Brabec, P.F. Culey, Ch. Spirlmann, E. Wintner, A.J. Schmidt, Optics Communications 117, 286 (1995).
- [47] M. Lettenberger, K. Wolfrum, Optics Communications 131, 295 (1996).
- [48] Demtröder, Wolfgang: Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken. 3. Auflage. Springer 1993.
- [49] A. Yariv, Quantum Electronics, Wiley NewYork 1975.
- [50] P. Das, Laser and Optical Engineering, Springer-Verlag NewYork 1991.
- [51] F. Lindenberger, R. Stöckl, R. Laenen, A. Laubereau, Optics Communications 117, 268 (1995).
- [52] X.G. Huang, F. Huang, W. Lee, M.R. Wang, Optics Communications 142, 249 (1997).
- [53] V. Magni, G. Cerullo, S. De Silvestri, Optics Communications 96, 348 (1993).
- [54] David N. Nikogosyan, Properties of optical and Laser-related materials, Wiley Chichester 1997.
- [55] Woltersdorf, Georg: Nichtlineare optische Effekte in ferroelektrischen Schichtsystemen. Diplomarbeit. Martin-Luther-Universität Halle 2001.
- [56] R. Laenen, K Simeonidis, A. Laubereau, J. Opt. Soc. Am. B 15, 1213 (1998).
- [57] A. G. Yodh, H. W. K. Tom, G. D. Aumiller, R. S. Miranda, J. Opt. Soc. Am. B 8, 1663 (1991).
- [58] T. Elsässer, H. J. Polland, A. Seilmeier, W. Kaiser, IEEE J. Quant. Electron. 20 (3), 191 (1984).
- [59] T. Dahinten, U. Plöderer, A. Seilmeier, K. L. Vodopyanov, K. R. Allakhverdiev, Z. A. Ibtagimov, IEEE J. Quant. Electron. 29 (7), 2245 (1993).

- [60] Rüdiger Zürl, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (1995).
- [61] R. Laenen, Dissertation, Universität Bayreuth (1992).
- [62] Kaempfe, Monika: Erzeugung von abstimmbaren ultrakurzen Laserimpulsen im infraroten Spektralbereich. Diplomarbeit. Bayreuth 1996.
- [63] Datenblatt Fa. Spectroskopy Instruments GmbH (1994).
- [64] B. J. Chang, Opt. Eng. 19,642 (1980).
- [65] B. Yang, M. D. Morris and Harry Owen, Appl. Spectrosc. 45,1533 (1991).
- [66] V. Leyva, G. A. Rakuljic and Bruce O'Conner, Appl. Phys. Lett 65, 1079 (1994).
- [67] D. Falkin and M. Vosloo, Spectr. Europe 5, 16 (1993).
- [68] P. Jordan, Physics World, 5, 40, (1994).
- [69] Aldrich, Katalog Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte 2003-2004, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München (2003).
- [70] A. I. Vogel et. al., J. Chem. Soc. , 1850 (1948).
- [71] B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy. WCH. Weinheim 1995.
- [72] Eugene Hecht, Optik. Addison-Wesley Deutschland 1989.
- [73] D'Aus, Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker. Bd. 2. 4. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork Tokyo 1983.
- [74] H. Görner, M. Maier und W. Kaiser, Journal of Raman Spectroscopy 2, 363 (1974).
- [75] A. Weber (Editor), Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Spriner Verlag Berlin 1979.
- [76] H. Graener, T. Patzlaff, N. Kadarisman, G. Seifert, Chem. Phys. Lett. 348, 403 (2001).
- [77] C. Lauterwasser: Temperaturabhängigkeit der Primärschritte der Photosynthese von Reaktionszentren in Rhodobacter sphaeroides. Dissertation. Institut für medizinische Optik. Universität München. 1993.
- [78] W. Groth, Makromol. Chem. 189, 2861 (1988).
- [79] B. Schrader, Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds. WCH. Weinheim 1989.
- [80] Datenblatt Fa. Instruments S.A. GmbH (1993)
- [81] K. Takagi, P.-K. Choi and K. Negishi, J. Chem. Phys. 74. 1424 (1981).

- [82] H. Graener, A. Laubereau, *Appl. Phys. B* 29, 213 (1982).
- [83] H. J. Bakker, P. C. M. Planken, A. Lagendijk, *J. Chem. Phys.* 94 (9), 6007 (1991).
- [84] Christopher M. Cheatum, Max M. Heckscher, Dieter Bingemann, F. Fleming Crim, *J. Chem. Phys.* 115 (15), 7086 (2001).
- [85] Richard M. Stratt, Mark Maroncelli, *J. Phys. Chem.* 100, 12981 (1996).
- [86] A. Fendt, S. F. Fischer, W. Kaiser, *Chem. Phys.* 57, 55 (1981).
- [87] A. Tartag and D. Fabre, *J. Chim. Phys. Phys. Chem. Biol.* 84, 981 (1987).
- [88] J. Fernandez Bertran, B. La Serna Torres, D. Fernandez Felix, *J. Raman Spectrosc.* 19, 33 (1988).
- [89] E. L. Sibert, R. Rey, *J. Chem. Phys.* 116, 237 (2002).
- [90] J. Owrutsky, D. Raftery, R. Hochstrasser, *Annual Review of Physical Chemistry* 45, 519 (1994).
- [91] R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* 31, 1591 (1952).
- [92] K. Herzfeld and T. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York 1959.
- [93] W. M. Madigosky, A. Tokmakoff, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 34, 489 (1961).
- [94] R. N. Schwartz, K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* 22, 767 (1954).
- [95] R. Zygan-Maus and S. F. Fischer, *Chemical Physics* 41, 319 (1979).
- [96] R. Zygan-Maus and S. F. Fischer, *Chemical Physics* 63, 475 (1981).
- [97] R. Zygan-Maus and S. F. Fischer, *Chemical Physics* 63, 485 (1981).
- [98] F. H. Mies, *J. Chem. Phys.* 40, 523 (1964).
- [99] J. T. Tardley, *Introduction to Molecular Energy Transfer*, Academic Press, New York 1980.
- [100] D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys.* 47, 487 (1981).
- [101] V. M. Kenkre, A. Tokmakoff, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 101, 10618 (1994).
- [102] J. Chesnoy and G. M. Gale, *Ann. Phys. Fr.* 9, 893 (1984)
- [103] X. Ji, H. Ahlborn, B. Space, P. B. Moore, Y. Zhou, S. Constantine, L. D. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 112, 4186 (2000).
- [104] A. Idrissi, S. Longelin, F. Sokolic, *J. Phys. Chem. B* 105, 6004 (2001).

- [105] Gerhard Seifert, Chem. Phys. Lett. 370, 309 (2003).
- [106] G. Goodyear, R. M. Stratt, J. Chem. Phys. 107, 3098 (1997).
- [107] P. Moore, A. Tokmakoff, T. Keyes, M. D. Fayer, J. Chem. Phys. 103, 3325 (1995).
- [108] G. Seifert, T. Patzlaff, H. Graener, Vibr. Spectrosc. 23, 219 (2000).
- [109] Ralf Schindler, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1999).
- [110] T. Patzlaff, Pikosekunden-Infrarotspektroskopie der ultraschnellen Abkühlung nanoskopischer Wassertropfen in Mikroemulsionen, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg 2002.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei allen bedanken, ohne deren Wirken diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mein Dank gilt im besonderen:

Herrn Prof. Dr. Heinrich Graener für die Möglichkeit, meine Dissertation unter den ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können. Seine vertrauensvolle Unterstützung hat entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

allen Mitarbeitern der Fachgruppe Optik für die angenehmen Diskussionen und hilfreichen Ratschläge.

den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt für die ausgezeichnete Arbeit, insbesondere für den Bau der neuen Pumpköpfe.

den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt für ihre schnelle und kompetente Arbeit, die ich für Reparaturen zeitweise nahezu wöchentlich in Anspruch nehmen mußte.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich,

Marko Bartel,
geboren am 1.7.1970 in Templin,

daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 11. April 2005

Bildungsweg

Persönliche Daten

Name:	Marko Bartel
Akad. Grad:	Dipl.-Phys.
Anschrift:	Heinrich-Schütz-Str. 22, 06110 Halle (Saale)
Geburtstag, Ort	01. Juli 1970 in Templin
Geschlecht:	männlich
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand	verheiratet

Schule, Berufsausbildung und sonst. Tätigkeiten

September 1977-Juli 1987	Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule Zehdenick
September 1987-Juli 1990	Berufsausbildung zum Baustoffmaschinisten mit Abitur
Dezember 1990-Februar 1991	Ausbildung zum Koch, Seehotel Wiesler, Titisee-Neustadt
25. Februar 1991	Abbruch der Berufsausbildung
Oktober 1991-Dezember 1992	Zivildienst in der Behindertenwerkstatt in Zehdenick

Universitätsausbildung

Oktober 1993-Januar 1999	Physikstudium, Martin-Luther-Universität Halle, Diplomarbeit „Schwingungsspektroskopie mit ultrakurzen Laserimpulsen“
29. Januar 1999	Diplomprüfung
Februar 1999-Dezember 2004	wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe Optik am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle.