
Emissionsdetektierte Femtosekunden Spektroskopie an Polyatomaren Molekülen

Qingrui An Nilsson



München 2003

Emissionsdetektierte Femtosekunden Spektroskopie an Polyatomaren Molekülen

Qingrui An Nilsson

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

vorgelegt von
Qingrui An Nilsson
aus Hebei, China

München, den 29. September 2003

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Februar 2004

Kurzfassung

Die Anregungs-Abtast-Spektroskopie ist eine etablierte Methode der Molekülphysik und der chemischen Physik, mit der selbst die schnellsten molekularen Prozesse im Femtosekunden-Bereich zeitlich verfolgt werden können. Bei der Anregungs-Abtast-Spektroskopie löst ein Anregungs-Laserimpuls einen photophysikalischen Prozess aus. Die daraus resultierenden spektralen Änderungen werden mit Hilfe eines Abfrage-Laserimpulses detektiert. Meist werden dabei die Änderungen der Absorptionseigenschaften der Probe registriert. In dieser Arbeit wurden die Änderungen der Emissionseigenschaften genutzt, um die Dynamik molekularer Prozesse zu untersuchen. Es wurden zwei Typen von Experimenten durchgeführt.

Zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern im Femtosekundenbereich, die meist auf dem Prinzip des optischen Tors beruhen, wurde hier eine neue Methode entwickelt. In konventionellen Experimenten (Up-Conversion und Kerr-Gate) sind das optische Tor und die Anregung räumlich getrennt; bei der hier vorgestellten Methode entfällt diese Trennung. Der Schaltprozeß beruht auf einem stimulierten Ramanprozess innerhalb der Probe. Dieser Prozess tritt auf wenn Frequenzkomponenten des Fluoreszenzlichtes und die Frequenz des Gate-Lichtes die Raman-Resonanzbedingung erfüllen und die beiden Lichtfelder zeitgleich durch die Probe propagieren. Das Signal klingt mit der Fluoreszenzlebensdauer der Probe ab und kann deshalb zur Bestimmung dieser Lebensdauer verwendet werden. Messungen an verschiedenen Fluorophoren zeigten, dass sich mit dieser Methode Lebensdauern im Bereich von Sub-Pikosekunden bis einigen Pikosekunden bestimmen lassen.

In einer zweiten Reihe von Experimenten wurde die Schwingungsrelaxation eines polyatomaren Moleküls nach elektronischer Anregung mittels *nicht-resonanter* anti-Stokes-Ramanspektroskopie untersucht. Die anti-Stokes Raman Spektroskopie ermöglicht im Prinzip den direktesten Zugang zum dynamischen Verhalten von Schwingungszuständen. Wegen der sehr kleinen Raman-Streuquerschnitte wurden solche Experimente bisher nur unter Resonanz-Raman-Bedingungen durchgeführt. Da sich diese Resonanzbedingung nicht immer einstellen läßt, ist es wünschenswert, solche Messungen auch unter nicht-resonanten Bedingungen zu ermöglichen. Am Beispiel des Moleküls para-Nitroanilin wurde untersucht, welche experimentellen und molekularen Parameter Voraussetzung für eine solche Messung sind. Para-Nitroanilin zerfällt nach elektronischer Anregung innerhalb weniger 100 fs in einen heißen Grundzustand. Sein Abkühlen wurde über das anti-Stokes-Signal einer Ramanbande der Nitro-Gruppe verfolgt. Dieses Abkühlen erfolgt innerhalb weniger Pikosekunden. Eine genaue Analyse des Signals erlaubte es, zwischen der Dynamik von niederfrequenten Moden und der hochfrequenten Schwingung zu differenzieren.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
1 Einleitung	1
2 Experimenteller Aufbau und Methoden	7
2.1 Femtosekundenlasersystem	7
2.2 Anregungs-Abtast Spektrometer	7
2.2.1 Übersicht	7
2.2.2 Null-Dispersions Spektrometer	7
2.2.3 Detektionsanordnung	9
2.2.4 Detektionsoptik	10
2.2.5 CCD-Kamera	11
2.3 Charakterisierung des experimentellen Systems	12
2.4 Stationäre Ramanstreuung	15
2.5 Datenverarbeitung	15
2.5.1 Korrektur der spektralen Empfindlichkeit	16
2.5.2 Untergrundkorrektur	18
2.5.3 Akkumulation von Daten aus verschiedenen Meßreihen	19
2.6 Proben	20
2.7 Systemparameter im Überblick	22
3 Beobachtung von Fluoreszenzlebensdauern...	23
3.1 Verfahren der Fluoreszenzlebensdauerbestimmung	23
3.1.1 Einleitung	23
3.1.2 Streakkamera	25
3.1.3 Prinzip des optischen Schalters	26
3.1.4 Kerr-Schalter	27
3.1.5 Up-Conversion	28
3.1.6 Raman-Loss-Effekt	30
3.2 Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern mittels des Raman-Loss- Effekts	38
3.2.1 Spektrale Eigenschaft der Fluorophore	38
3.2.2 Einfluss der Abfrageintensität	43
3.2.3 Zeitliches Verhalten des Raman-Loss-Effektes	46

3.2.4	Einfluss von der Phasenrelaxationszeit T_2	49
3.3	Zusammenfassung	50
4	Transiente nicht-resonante anti-Stokes Raman-Spektroskopie	51
4.1	Messung von Schwingungsanregungen	51
4.1.1	Einleitung	51
4.1.2	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie im UV/Vis Bereich	52
4.1.3	Zeitaufgelöste Infrarot Spektroskopie	54
4.1.4	Zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie	57
4.2	Nicht-resonante anti-Stokes Raman-Spektroskopie...	62
4.2.1	Spektroskopische Eigenschaften von para-Nitroanilin	62
4.2.2	Wahl der experimentellen Parameter	63
4.2.3	Meßergebnisse	64
4.2.4	Vergleich Stokes/anti-Stokes Signal	69
4.3	Diskussion	72
4.3.1	Ergebnisse durch andere Methoden	72
4.3.2	Initiale Besetzung	73
4.3.3	Dynamik der spektralen Verschiebung	73
4.3.4	Dynamik des anti-Stokes Signals	75
4.4	Zusammenfassung	76
5	Zusammenfassung	77
	Abbildungsverzeichnis	79
	Tabellenverzeichnis	81
	Literaturverzeichnis	83

1 Einleitung

Die große wissenschaftliche und technische Bedeutung chemischer Reaktionen hat zu Anstrengungen geführt, diese Prozesse in "Echtzeit" zu verfolgen. Chemische Prozesse sind (fast) immer mit der Änderung der Positionen von Atomkernen in Molekülen verknüpft [Zew96]. Daher stellt ihre Bewegung eine Geschwindigkeitsgrenze für solche Prozesse dar. Die Zeitskala der Positionsänderung der Atomkernen liegt im Bereich von Piko- (10^{-12}) bis Femtosekunden (10^{-15}). Diese Zeitskala läßt sich aus den Schwingungsfrequenzen d. h. aus den Positionen der Spektrallinien in der Infrarot- oder Ramanspektroskopie abschätzen. Diese Linien werden durch Resonanzen des molekularen Schwingungssystems verursacht und liegen im Bereich 10^3 cm^{-1} [SM75] (dies entspricht einer Periodendauer von 10^{-14} Sekunden). Ein weiterer Zugang zu dieser Geschwindigkeitsgrenze bietet die Reaktionskinetik. Die Temperatur-Abhängigkeit der Ratenkonstanten $k(T)$ vieler monomolekularer Reaktionen gehorchen dem Arrhenius Gesetz¹. Die Ratenkonstanten bei unendlich hoher Temperatur oder verschwindender Aktivierungsenergie liegen wiederum oft im Bereich 10^{13} bis 10^{14} s^{-1} [Atk90].

Zur Untersuchung solcher Prozesse in der Zeitdomänen braucht man angepasste Werkzeuge und Methoden. Hier kommen kurze Laserimpulse zur Anwendung, die durch Wechselwirkung mit dem betrachteten Molekülsystem Positionsänderung von Atomkernen auslösen und deswegen Änderungen der optischen Eigenschaften des Systems verursachen können. Diese Änderungen erlauben es die Dynamik von Molekülen zu verfolgen.

Die Entwicklung der Lasertechnik ist so weit fortgeschritten, dass selbst die schnellsten Prozesse in der Molekülphysik und der Chemie direkt dadurch zu erfassen sind. Laserimpulse mit einer Dauer unter 10 Femtosekunden [SCL⁺97, CNS97] sind heute realisierbar. Man erhält damit einen unmittelbaren Einblick in elementare Prozesse, wie intra- bzw. intermolekularer Schwingungsenergieumverteilung, Elektron- und Protontransfer, Bindungsbrüche und die Bildung molekularer Bindungen. Aus dem im Folgenden erklärten Messprinzip folgt, dass sich mit diesen Methoden hauptsächlich photophysikalische und photochemische Prozesse untersuchen lassen. Zur

¹Das Arrhenius Gesetz beschreibt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion von Temperatur:

$$k(T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

$k(T)$ ist die Ratenkonstante und E_a die Aktivierungsenergie der betreffenden chemischen Reaktion. k_B ist die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. ν_0 ist der präexponentielle Faktor, der sich bei verschwindender Aktivierungsenergie oder unendlich hoher Temperatur der Ratenkonstante annähert.

Untersuchung dieser Prozesse mit ultrakurzen Laserimpulsen kommt ein Anregungs-Abtast-Spektrometer (“pump-probe spectroscopy“) zur Anwendung. Die Messung erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird die zu untersuchende Probe mit einem ultrakurzen Anregungsimpuls angeregt, d.h. die Moleküle in der Probe werden in einen (z.B. elektronisch) angeregten Zustand transferiert. Durch die Anregung können sich die optischen Eigenschaften der Probe ändern. Diese Änderung wird im zweiten Schritt durch einen Abtastimpuls abgefragt. Die zeitliche Lage der beiden Lichtimpulse zueinander wird durch eine optische Verzögerungsstrecke (delay line) eingestellt. Die über die Dauer des Abtastimpulses gemittelten Eigenschaften der Probe werden dabei nachgewiesen. Die Zeitauflösung dieser Experimente ist dann im wesentlichen durch die Dauer der verwendeten Lichtimpulse bestimmt.

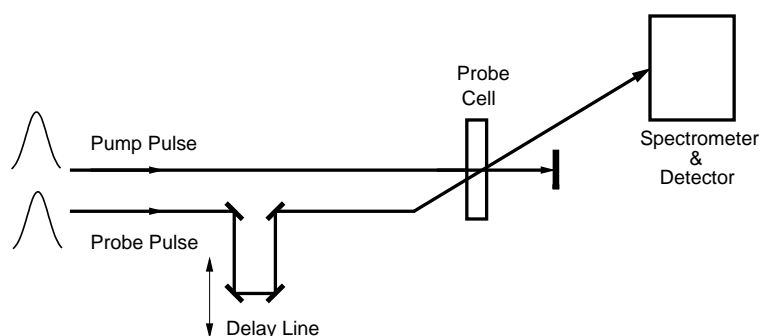


Abbildung 1.1: Prinzip des Anregungs-Abtast-Spektrometers mit Absorptionsdetektion

Meist wird in der Anregungs-Abtast-Spektroskopie die Änderung der Absorption verfolgt (Abb.1.1). Der Abfrage-Strahl durchläuft das angeregte Volumen und seine Intensität wird mit einem Photodetektor gemessen. Aus der Änderung dieser Intensität in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit wird die sogenannte Differenzabsorption berechnet. Je nach spektraler Lage des Abfrageimpulses kann man unterschiedliche Informationen über das Molekülsystem erhalten. Im Infrarotbereich liefert die Absorptionsspektroskopie Informationen über die Dynamik der Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand und im angeregten Zustand. Im ultravioletten und sichtbaren Bereich liefert sie Informationen über die Änderung der elektronischen Zustände. Bei beiden Methoden können mehrere Effekte zum Signal beitragen: ein Ausbleichen des Grundzustandes, Absorption aus einem angeregten Zustand, stimulierte Emission, Absorption eines heißen Grundzustandes usw. Die Zuordnung der Beobachtungen zu speziellen Effekten kann mitunter schwierig sein.

Daher soll hier eine Methode vorgestellt werden, die die Anregungs-Abtast-Spektroskopie methodisch erweitert und so diese Zuordnung unter Umständen erleichtern kann.

In der vorliegenden Arbeit wird mit einem Anregungs-Abtast-Spektrometer eine Emissionsdetektion durchgeführt (Abb.1.2). Der Anregungs-Laserimpuls liegt im ultravioletten und sichtbaren (UV/Vis) Bereich. Es wird statt der Absorptionsände-

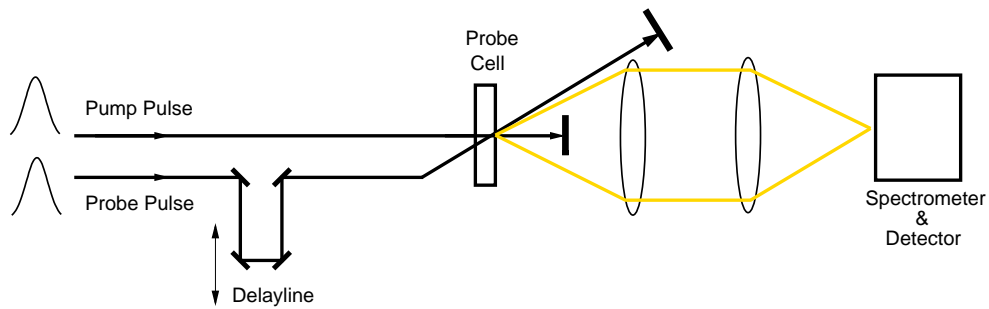


Abbildung 1.2: Emissionsdetektion mit einem Anregungs-Abtast-Spektrometer Aufbau

Die transiente Emissionsänderung der Probe gemessen. Das von der Probe emittierte Licht wird in einem möglichst grossen Raumwinkel gesammelt und spektral aufgelöst detektiert. Diese emissionsdetektierende Anregungs-Abtast-Spektroskopie unterscheidet sich von der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie, bei der nur das von dem Anregungsimpuls hervorgerufenen Fluoreszenzspektrum - dieses aber zeitaufgelöst - erfasst wird. Bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie in Femtosekunden-Bereich wird die Probe mit einem Femtosekunden-Impuls angeregt und die Emissionsintensität zu einem Zeitpunkt t_d nach der Anregung mittels eines optischen Tors (siehe Kapitel 3) abgefragt. Im Gegensatz dazu tragen hier die vom Abfrageimpuls hervorgerufenen Übergänge auch zum Emissionssignal bei. Durch geeignete Datenverarbeitung kann man das vom Abfrageimpuls stammende Emissionssignal bei jeder Verzögerungszeit vom Emissionssignal, das vom Anregungsimpuls hervorgerufen wurde, trennen.

Mögliche Beiträge zur Emissionsänderung lassen sich nach spektraler Lage des Abfrage-Laserimpulses klassifizieren: nicht-resonante und resonante Abfrage in Bezug auf das transiente Absorptionsspektrum. Die nicht-resonante Abfrage kann zwei Signale liefern:

(i) Raman-Loss-Effekt: Durch die UV/Vis Anregung des Molekülsystems kommt es zu einer Fluoreszenzemission. Wenn der Abfrageimpuls mit der Fluoreszenzemission zeitlich zusammenfällt, entsteht ein Einbruch (Raman-Loss-Effekt) im Fluoreszenzspektrum. Dieser liegt spektral an der Stelle einer Schwingungsmode des Lösungsmittels oder des Moleküls und zeigt ein zeitliches Verhalten wie die Fluoreszenzemission an dieser Wellenlänge. Somit ermöglicht es dieser Fluoreszenzlebensdauern zu bestimmen. Diese Methode wird in der vorliegenden Arbeit erstmalig verwendet. Die durchgeführten Experimente sind in Kapitel 3 beschrieben.

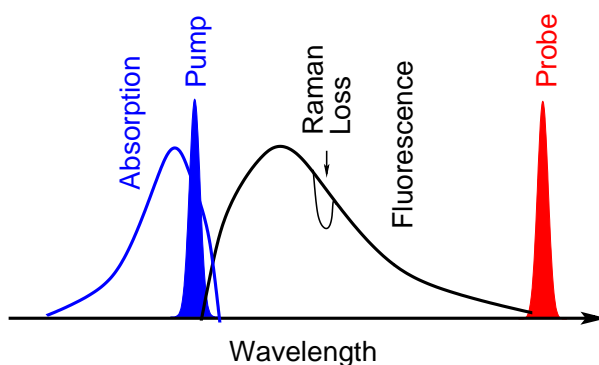


Abbildung 1.3: Signalbeitrag: Raman-Loss-Effekt

(ii) Nicht-resonante Raman Streuung: Nach der Anregung kann der elektronisch angeregte Zustand des Molekülsystems sehr schnell durch strahlungslose Prozesse in heiße Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes relaxieren. So wird ein heißer Grundzustand präpariert. Die Besetzungsdynamik eines heißen Schwingungszustandes wird durch nicht-resonante anti-Stokes Streuung beobachtet. Die Schwingungsbesetzung, die durch nicht-resonante anti-Stokes Raman Streuung nach optischer Anregung gemessen wird, ist in der vorliegenden Arbeit ebenfalls erstmalig beobachtet worden. Die Experimente sind in Kapitel 4 beschrieben.

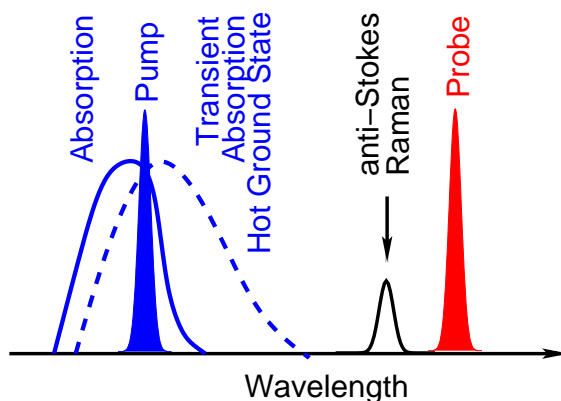


Abbildung 1.4: Signalbeitrag: Nicht-resonantes anti-Stokes Raman Signal

Ein weiterer Signalbeitrag entsteht bei resonanter Abfrage. Durch die optische Anregung des Moleküls kann es zur Bildung eines Photoprodukts kommen. Wenn die transiente Absorption dieses Photoproduktes spektral mit dem Abfrageimpuls zusammenfällt, wird Emission des Photoproduktes durch den Abfrageimpuls induziert. Das induzierte Emissionsspektrum kann aus einem Stokes- und anti-Stokes Anteil bestehen. Aus der Dynamik dieser induzierten Emission können Informationen über das Photoprodukt z.B. Entstehung, Zerfälle, Population der Schwingungszustände usw. erhalten werden. Aus der anti-Stokes Anteil kann unter Umständen die Quantenzahl eines schwingungsangeregten molekularen Systems direkt erfasst werden. Dieses Experiment wurde an Triiodid I_3^- durchgeführt. Über es wird hier nicht berichtet; die Ergebnisse sind aber in [GHAZ02] zusammengefasst.

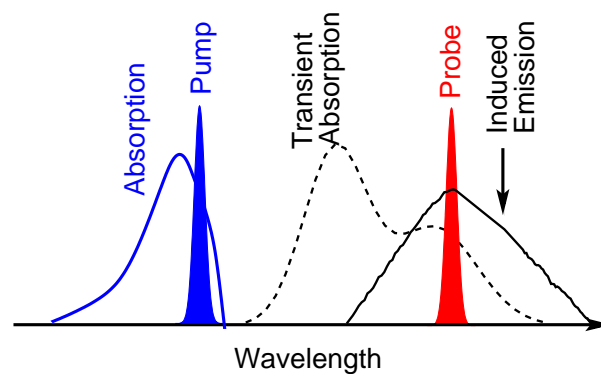


Abbildung 1.5: Signalbeitrag: Induzierte Emission

2 Experimenteller Aufbau und Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Aufbauten wie Laser und Spektrometer charakterisiert, die untersuchten Proben beschrieben und die angewandten Methoden der Datenverarbeitung diskutiert.

2.1 Femtosekundenlasersystem

Das Femtosekundenlasersystem besteht aus einem Titan:Saphir-Laseroszillator und einem nachfolgenden regenerativen Titan:Saphir-Verstärker. Da solche Lasersysteme mittlerweile weit verbreitet und kommerziell erhältlich sind, wird hier nicht mehr auf die technischen Details eingegangen. Das spezielle hier verwendete System ist in [Ham94, Har99] ausgeführt, es liefert Lichtimpulse mit einer Impulsdauer von 160 fs bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Die Zentralwellenlänge beträgt 815 nm und die Impulsenergie ca. 800 μ J.

2.2 Anregungs-Abtast Spektrometer

2.2.1 Übersicht

Die Detektionsanordnung besteht aus einem konventionellen optischen Anregungs-Abtast Spektrometer. Im Gegensatz zu vielen anderen Aufbauten werden hier die Änderungen der Emissions- und nicht die der Transmissionseigenschaften in Abhängigkeit von der Anregungs-Abtast Verzögerung verfolgt (siehe Abb. 2.1). Die Laserimpulse werden über einen Strahlteiler auf zwei Lichtwege aufgeteilt. Ein Teil des Laserimpulses wird mit einem BBO Kristall (beta-Barium-Borat, Typ I, Phasenanpassung, $\theta = 29^\circ$, Länge = 0.5 mm, Hersteller: Moor Tech GmbH) frequenzverdoppelt und der dadurch erhaltene 407 nm Lichtimpuls wird als Anregungsimpuls verwendet. Der andere Teil der Laserfundamentalen wird als Abtastimpuls eingesetzt und durchläuft zuerst ein Null-Dispersion Spektrometer. Die Details der Detektionsanordnung werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

2.2.2 Null-Dispersion Spektrometer

Das Null-Dispersion Spektrometer wird eingesetzt, um die spektrale Bandbreite des Abtastimpulses zu begrenzen. Damit läßt sich die spektrale Auflösung des Experiments verbessern, die im wesentlichen von der Bandbreite des Abtastimpulses abhängig ist.

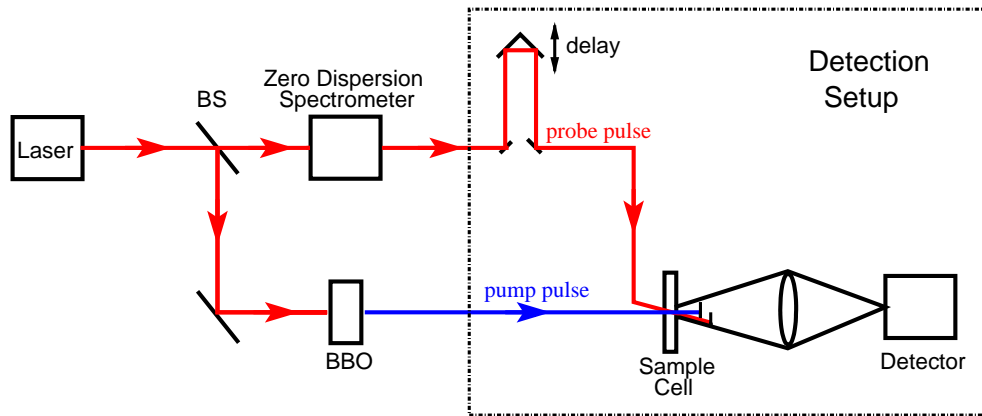


Abbildung 2.1: Übersicht über das Anregung-Abtast Spektrometer. BS: Strahlteiler, delay: Verzögerungsstrecke

Die im Spektrometer gemessene spektrale Breite $\delta\lambda_{\text{gesamt}}$ einer gaußförmigen Spektrallinie der Breite $\delta\lambda_{\text{Band}}$ läßt sich wie folgt abschätzen [LT88]:

$$\delta\lambda_{\text{Gesamt}} \simeq \sqrt{\delta\lambda_{\text{Spektrometer}}^2 + \delta\lambda_{\text{Band}}^2} \quad (2.1)$$

Dabei ist $\delta\lambda_{\text{Band}}$ die Halbwertsbreite der Spektrallinie, die im hier vorliegenden Fall vorwiegend durch die spektrale Breite des Abtastimpulses bestimmt wird. Die spektrale Breite des Spektrometers $\delta\lambda_{\text{Spektrometer}}$ ist abhängig von der linearen Dispersion des Spektrometers, Eintrittsspaltbreite (bzw. CCD-Pixelbreite, der größere Wert von beiden zählt) und dem Auflösungsvermögen des Gitters. Mit dem Aufbau der vorliegenden Arbeit ist die Auflösung des Spektrometers hauptsächlich durch die Spaltbreite (2 mm) bestimmt und die beträgt c.a. 0.5 nm. Verglichen mit der Bandbreite des Abtastimpulses von ca. 10 nm ist die vom Spektrometer verursachte zusätzliche spektrale Breite vernachlässigbar. Die gesamte spektrale Breite $\delta\lambda_{\text{Gesamt}}$ wird hauptsächlich von der des Abfrage-Lasers bestimmt.

Da die spektrale Bandbreite und zeitliche Halbwertsbreite eines Laserimpulses durch die Beziehung $\delta\nu \cdot \delta\tau = 0.44$ (für gaußförmige Laserimpulse) verknüpft sind, wird der Laserimpuls bei spektraler Einschränkung zeitlich länger. Es muß daher je nach Aufgabenstellung ein Optimum aus zeitlicher und spektraler Auflösung gewählt werden.

Die spektrale Bandbreite des Abtastimpulses läßt sich durch ein Null-Dispersions Spektrometers variieren. Abb. 2.2 zeigt den Aufbau des hier verwendeten 2f Null-Dispersions Spektrometers. Der Laserimpuls wird unter einem flachen Winkel (nahe dem Littrow-Winkel) von einem Reflexionsgitter (1800 Linien/mm) dispergiert, die unter verschiedenen Winkeln reflektierten spektralen Komponenten des Laserimpulses ($\Delta\lambda = 10$ nm) werden von einer Linse (Brennweite $f=150$ mm), die im Abstand f zum Gitter steht auf einen Spiegel, im Abstand $2f$ vom Gitter, abgebildet. Vor dem Spiegel befindet sich in der Fourierebene der Abbildung ein horizontal verstellbar

Spalt, mit dem das Spektrum eingeschränkt werden kann¹. Der Spiegel reflektiert das durchgehende Spektrum mit einem kleinen eingestellten vertikalen Versatz zurück auf das Gitter. Dieser Höhenversatz ermöglicht es den einlaufenden vom zurücklaufenden Laserimpuls mit einem Spiegel zu trennen. Eine 2f-Anordnung besitzt keine Gruppengeschwindigkeitsdispersion, was aber nur bei genauer Justage erfüllt ist. Diese Justage ist sehr kritisch und muss daher vor jedem Experiment kontrolliert werden². Fehlerhafte Justage des Spektrometers (Abstand Linse/Gitter ungleich f) führt zu einem zeitlichen und räumlichen Chirp³.

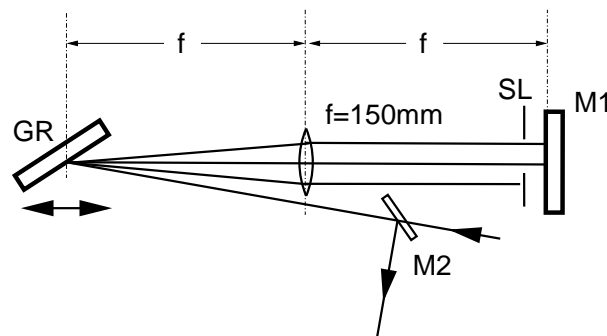


Abbildung 2.2: Null-Dispersions Spektrometer. GR: holographisches Reflexionsgitter (1800 Linien/mm), M1,M2: Spiegel, SL: einstellbarer Spalt. Nur der auslaufende Laserimpuls trifft auf den Spiegel M2 [Har99].

Die spektrale Breite der Laserimpulse am Eingang des Null-Dispersions Spektrometers beträgt etwa 120 cm^{-1} ($\Delta\lambda = 8 \text{ nm}$ bei Zentralwellenlänge $\lambda_0 = 816 \text{ nm}$). Für die in Kap. 4 beschriebenen Raman Experimente wurde die Bandbreite $\Delta\lambda$ auf 3.5 nm (entsprechend 45 cm^{-1}) reduziert. Für die Raman-Loss-Experimente (Kap. 3) wurde die volle Bandbreite (120 cm^{-1}) verwendet.

2.2.3 Detektionsanordnung

Die Detektionsanordnung ist im Detail in Abb. 2.3 dargestellt. Der Abtastimpuls durchläuft zum Einstellen der Energie nach dem Null-Dispersions Spektrometer eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und einen Polarisator. Die Polarisationsrichtung zwischen

¹Die spektrale Einschränkung durch den Spalt erfolgt in der Fourierebene. Das hat zur Folge, dass die Form des Spaltes sich über die Fouriertransformation auf die zeitliche Form des Laserimpulses auswirkt. Für einen rechteckigen Spalt erhält man so nach dem spektralen Filter einen $\sin^2(x)/x^2$ förmigen Laserimpuls. Diese Impulsform besitzt zwar Nebenmaxima, die sich jedoch wegen der geringen Energie in den Nebenmaxima nicht negativ auf die Messungen auswirken.

²Dazu wird die Impulsdauer kontrolliert. Unter der Voraussetzung, dass die Laserimpulsdauer vor dem Null-Dispersions Spektrometer keinen Chirp aufweist, ist die Justage dann korrekt, wenn die Impulsdauer nach dem Null-Dispersions Spektrometer minimal ist.

³Verschiedene spektrale Anteile, die räumlich über die Querschnittsfläche (räumlicher Chirp) und zeitlich (zeitlicher Chirp) verteilt sind.

dem Abtast- und Anregungsimpuls ist durch eine nachfolgenden $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte variabel einstellbar. Über eine variable Verzögerungsstrecke (Schrittmotor, Hersteller: PI) läßt sich die zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und Abtastimpulsen einzustellen.

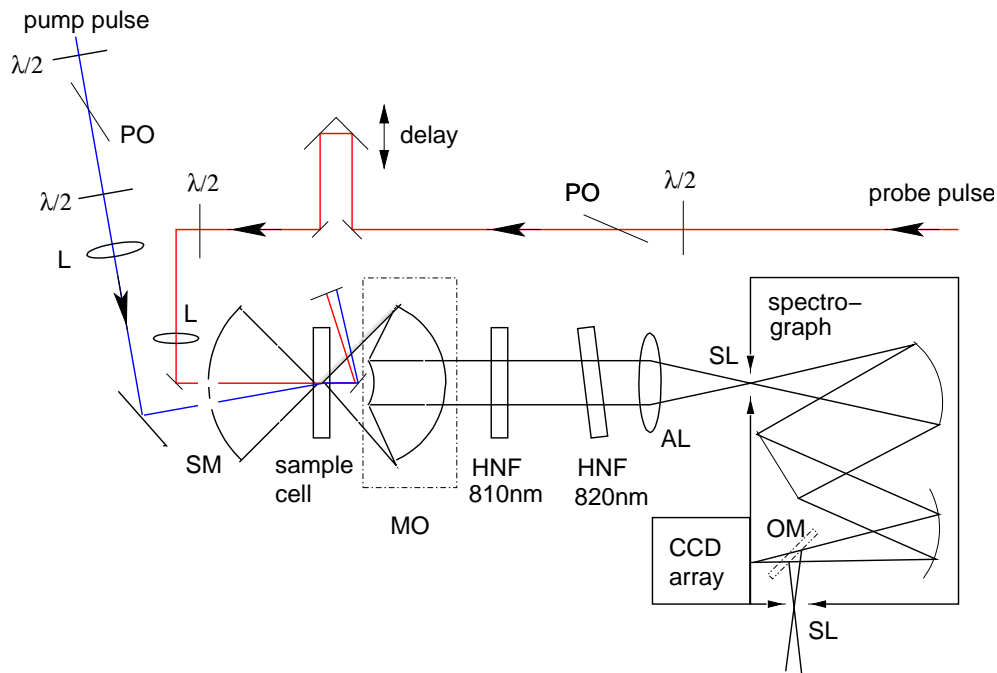


Abbildung 2.3: Die Detektionsanordnung im Detail. $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte, PO: Dünnschichtpolarisator, SM: sphärischer Spiegel, MO: Mikroskop-Spiegelobjektiv, L: Linse, AL: achromatische Linse, HNF: holographisches Notch-Filter, SL: Spalt, delay: Verzögerungsstrecke, OM: optionaler Spiegel (klappbar)

Die Anregungs- und Abtastimpulse werden durch zwei Linsen auf die Probenebene fokussiert, wobei der Winkel zwischen ihnen etwa 5° beträgt. Der Fokaldurchmesser am Probenort ist durch die Wahl der Linsenbrennweiten einstellbar. Im Experiment werden die Fokaldurchmesser je nach Anforderung innerhalb eines Bereiches von $150 \mu\text{m}$ bis $450 \mu\text{m}$ eingestellt. Der Fokaldurchmesser wird dabei mit einem CCD-Chip mit bekannter Pixelgröße am Probenort bestimmt.

Als Probenküvette (Hersteller: Hellma, Suprasil 300 QX) wird eine Durchflußküvette mit der Schichtdicke 1 mm verwendet. Der Durchfluß der Probe durch die Küvette verhindert thermische Effekte während der langen Messzeiten. Um die Reinheit der Probenlösung auch bei langen Meßzeiten zu gewährleisten, wurde der Kreislauf aus besonders resistenten Materialien wie Teflon und Edelstahl aufgebaut.

2.2.4 Detektionsoptik

Die Detektionsoptik soll einen möglichst großen Raumwinkel erfassen und keine Farbfehler besitzen. Hierfür eignet sich ein Mikroskop-Spiegelobjektiv (Hersteller: Ealing,

Typ Cassegranian, numerische Apertur 0.5, Brennweite 13.4 mm, Arbeitsabstand 23.2 mm (siehe Abb. 2.3)). Das von der Probe emittierte Licht wird in einem großen Raumwinkel (0.36 sr, entsprechend einem Öffnungswinkel 30°) vom Hauptspiegel des Mikroskop-Spiegelobjektives eingesammelt und durch einen kleinen Objektivspiegel parallelisiert. Auf der Rückseite des Objektivspiegels ist ein Silberspiegel unter 45° aufgeklebt, der den von der Probe transmittierten Anregungs- und Abtastimpuls auf einem Strahlfänger (Graphit) lenkt. Zur Verdopplung des beobachteten Raumwinkels wird das von der Probe rückwärts emittierte Licht von einem sphärischen Spiegel (SM) eingesammelt und nochmals durch die Probe auf das Mikroskop-Spiegelobjektiv reflektiert.

Zur Unterdrückung des Lichtes des Anregungsimpulses und der Fluoreszenzmission außerhalb des untersuchten Spektralbereiches wird ein Langpaßfilter (Hersteller: Schott, GG 435, Dicke 3 mm) eingesetzt. Ab 435 nm werden dadurch mehr als 95 % des eingestrahnten Lichtes transmittiert. Zwei Notch-Filter⁴ (Hersteller: Kaiser) mit einem Transmissionsminimum bei dem Zentralwellenlängen 810 nm und 820 nm entfernen einen Großteil (10^{-6} Transmission bei den Zentralwellenlängen 815 nm, 15 nm Halbwertsbreite) des in 4π gestreuten Rayleigh-Streulichtes der Probe aus dem mit dem Mikroskopobjektiv gesammelten Probenlicht. Außerhalb der Notchfilterwirkung sind die Notchfilter hochtransparent ($T > 0.8$). Interferenzen zwischen den Notchfilter werden vermieden, indem der zweite gegenüber dem ersten um etwa 7° verkippt wird.

Das durch die Langpaß- und Notch-Filter transmittierte Licht wird mit einer achromatischen Linse ($f = +81$ mm) auf den Spektrometerspalt abgebildet. Die Brennweite der Linse ist so gewählt, dass sie dem Öffnungswinkel des Czerny-Turner-Spektrometers ($f = 460$ mm, Gittergröße 76 mm x 76 mm) entspricht ($d/f = 0.165$). Dadurch wird das Spektrometergitter voll ausgeleuchtet. Für die zeitaufgelösten Messungen werden zwei geritzte Blazegitter (Hersteller: David Richardson Grating Laboratory) mit 600 und 1800 Linien/mm eingesetzt. Je nach Anforderung des Experiments, wie spektrale Auflösung und beobachteter Spektralbereich, wird das besser geeignete Gitter verwendet. Vor jeder Messung wird das Spektrometer mit einer spektral schmalbandigen Lichtquelle (hier He-Ne Laser, $\lambda_0 = 632.8$ nm) kalibriert.

2.2.5 CCD-Kamera

Als Detektor dient eine hochempfindliche, mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD⁵-Kamera (Hersteller: Princeton Instruments), die für Messungen mit langen Belichtungszeiten geeignet ist. Das CCD-Array besteht aus 330 x 1100 (Höhe x Breite) MOS-Kondensatoren (Pixeln) mit je $24 \mu\text{m} \times 24 \mu\text{m}$ Größe, die auf Siliziumsubstrat aufgebracht sind. Das Substrat ist dielektrisch Anti-Reflex-beschichtet. Die auf

⁴Ein Notchfilter ist ein volumenholographisch hergestelltes Beugungsgitter mit einem ausgeprägten Reflexionsmaximum bei einer spezifischen Wellenlänge.

⁵Charge Coupled Device

dem Substrat einfallenden Photonen erzeugen Elektron-Loch-Paare, wobei die Anzahl der Elektronen proportional zur einfallenden Lichtintensität ist. Die Elektronen werden in den Verarmungszonen der einzelnen Pixel gespeichert und durch Anlegen von Steuerspannungen zeilenweise ausgelesen, verstärkt und digitalisiert. Durch Kühlung der CCD-Kamera mit flüssigem Stickstoff wird der unerwünschte Dunkelstrom, der durch thermisch generierte Elektron-Loch-Paare entsteht, minimiert. Eine Gegenheizung sorgt für eine konstante Chip-Temperatur (ca. 170 K). Eine detaillierte Beschreibung der Technologie ist in Ref. [SIT97] zu finden.

2.3 Charakterisierung des experimentellen Systems

Die Zeitauflösung des Systems ist durch die Kreuzkorrelationsfunktion $K(t)$ aus Anregungs- und Abtastimpuls gegeben:

$$K(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{Pu}(\tau) I_{Pr}(t - \tau) d\tau \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnen I_{Pu} und I_{Pr} die Intensität des Anregungsimpulses (Index Pu) und des Abtastimpulses (Index Pr). Sie kann im Prinzip mit Hilfe jedes nichtlinearen Prozesses gemessen werden, dessen Signal sowohl mit der Intensität des Anregungsimpulses als auch mit der Intensität des Abtastimpulses linear skaliert. Eine sukzessive Verzögerung der beiden Impulse gegeneinander liefert dann die gewünschte Information [DR96].

In der vorliegenden Arbeit wird die Zweiphotonenabsorption einer Probe für die Messung der Zeitauflösung verwendet. Die Probe absorbiert weder bei der Anregungs- noch bei der Abfrage-Wellenlänge von 407 nm und 815 nm. Bei zeitlichem Überlapp wird jeweils ein Photon des Anregungs- und Probe-Laserimpulses absorbiert (Zwei-Photonen-Absorption). Dieser Prozess ist schematisch in Abb. 2.4 dargestellt. Die durch Zwei-Photonen-Absorption induzierte Fluoreszenz des Moleküls wird von dem Detektor registriert. Diese Fluoreszenzintensität ist bei optimalem zeitlichen Überlapp (Zeitnullpunkt) maximal. Aus der gemessenen integrierten Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Verzögerungsstrecke und damit der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserimpulsen läßt sich dann die Korrelationsfunktion ermitteln. Durch Mehrphotonen-Prozess des Anregungs- bzw. Abtast-Impulses allein entsteht eine Untergrundemission, diese wurde bei der Kreuzkorrelationmessung abgezogen.

Die Messung der Kreuzkorrelationsfunktion erfolgt mit dem selben optischen Aufbau wie die eigentliche Messungen. So können die Einflüsse aller optischen Elemente des Systems sowie der Anregung-Abtast Geometrie auf die Zeitauflösung berücksichtigt werden. Als Probe zur Bestimmung der Korrelationsfunktion dient 1-Methylnaphthalin (98 %, Aldrich), welches sich in einer Quarzküvette mit 0.1 mm Schichtdicke befindet. Dieses Molekül ist transparent bei der Anregungs- und Abtastwellenlänge und zeigt eine hohe Fluoreszenzintensität nach Zweiphotonenabsorption

von Anregungs- und Probe-Photonen.

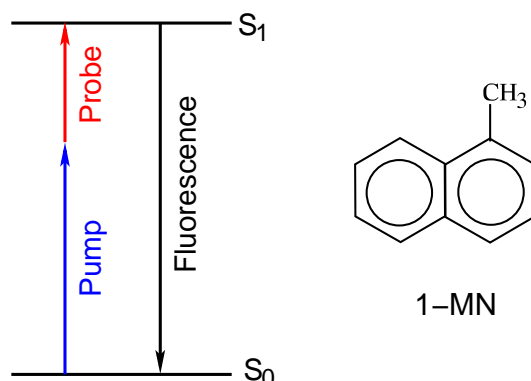


Abbildung 2.4: Fluoreszenz durch Zwei-Photonen-Absorption von 1-Methylnaphtalin.

Die Messung der Kreuzkorrelation verdeutlicht den Einfluß der Einstellung des Null-Dispersions Spektrometers auf die zeitliche Auflösung. In Abb. 2.5 sind zwei Kreuzkorrelationsmessungen zu sehen. Bei Bild a) wird die spektrale Breite des Abfrage-Laserimpulses ($\Delta\lambda = 8 \text{ nm}$) nicht durch das Null-Dispersions Spektrometer eingeschränkt, während sie in Bild b) auf $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$ eingeschränkt wird. Dadurch sinkt die Zeitauflösung von ca. 300 fs auf ca. 500 fs.

Die intensive Fluoreszenz nach Zweiphotonenabsorption erlaubt neben der Bestimmung der Apparatefunktion auch eine einfache Justage des räumlichen Überlapps der Anregungs- und Abtastimpulse, wofür das eigentliche Meßsignal zu schwach ist.

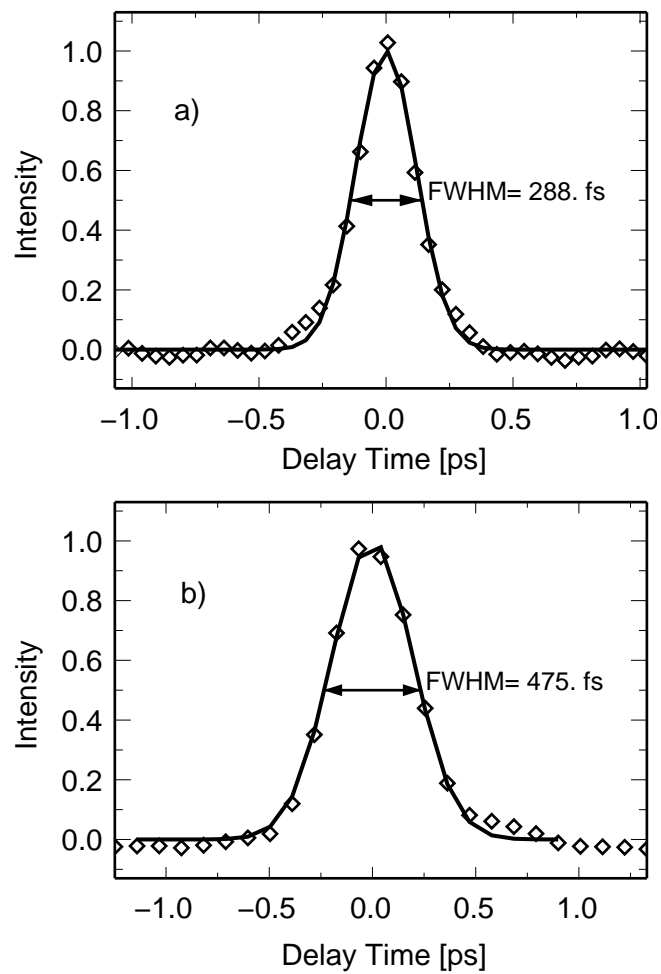


Abbildung 2.5: Kreuzkorrelationsmessung durch Fluoreszenz nach Zwei-Photonen-Absorption an 0.1 mm 1-Methynaphthalin. Die Meßwerte sind durch Rauten dargestellt, die durchgezogenen Kurven zeigen die angepaßte Gaußfunktion. a) ohne und b) mit Einschränkung des Abtastimpuls-Spektrums durch das Null-Dispersions Spektrometer.

2.4 Stationäre Ramanstreuung

Die stationären Raman Spektren werden in einem dem zeitaufgelösten Experiment ähnlichen Aufbau aufgenommen. Als Lichtquelle stehen ein He-Ne Laser (632.8 nm, 10 mW, Hersteller: Fa. NEC, Modell: GLG5730) und ein Argon-Ionen Lasers (5 mW nach Abschwächung, Hersteller: Fa. Coherent, Modell: INNOVA310), verwendet wurde die 488 nm Linie, zur Verfügung. Das Laserlicht durchläuft zuerst ein Prismenspektrometer, um unerwünschte Linien auszufiltern. Dann wird der Laserstrahl durch eine Linse auf die Probe fokussiert. Das Streulicht wird in 180°-Geometrie mit einem Mikroskop-Spiegelobjektiv (das gleiche wie im Abschnitt 2.2.3) gesammelt. Zur Unterdrückung des Rayleigh-Streulichtes wird jeweils ein auf die Anregungswellenlänge abgestimmter Notch-Filter (Hersteller: Kaiser, Typ: HNSF-488.0-1.0 bzw HNSF-632.8-1.0) eingesetzt. Anschließend wird das transmittierte Licht mit dem Detektor aufgenommen. Eine detaillierte Beschreibung dieses Aufbaus ist in Ref. [Sed99] zu finden.

2.5 Datenverarbeitung

Das von der Probe bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abtastimpuls emittierte Licht wird mit der CCD-Kamera spektral aufgelöst registriert. Die Intensität $I(\lambda, t)$ des erhaltenen Meßsignals ist abhängig von der Wellenlängen λ und der zeitlichen Verzögerung t zwischen Anregungs- und Abtastimpuls. Zur Bearbeitung der Daten sind folgende Schritte notwendig:

- Korrektur der spektralen Empfindlichkeit: Die spektrale Transmission der optischen Komponenten zwischen Probe und CCD-Kamera und die spektrale Empfindlichkeit des CCD-Chips müssen berücksichtigt werden.
- Untergrundkorrektur: Weil das Meßsignal $I(\lambda, t)$ sich aus dem von der Verzögerungszeit abhängigen Signal und dem von der Verzögerungszeit unabhängigen Untergrund zusammensetzt, muss der Untergrund vom Meßsignal $I(\lambda, t)$ subtrahiert werden.
- Akkummulation von Daten aus verschiedenen Meßreihen: Um ein besseres Signal-Rausch-Verhältniss zu erhalten, wird der Mittelwert aus mehreren Meßdatenreihen ermittelt. Die Daten der verschiedenen Messungen werden dazu durch Interpolation in einen sowohl spektral als auch zeitlich äquidistant verteilten Datensatz umgewandelt.

2.5.1 Korrektur der spektralen Empfindlichkeit

Die Meßdaten müssen auf die spektrale Empfindlichkeit des gesamten Detektionssystems hin korrigiert werden, da das Licht der Probe von den optischen Komponenten unterschiedlich transmittiert und die Reflektivität des Gitters und Empfindlichkeit des CCD-Chips spektral abhängig sind. Zur Korrektur der spektralen Empfindlichkeit muss das Signal eines Emitters mit bekannter Charakteristik mit dem gemessenen Signal verglichen werden. Ein solcher Emitter ist ein schwarzer Strahler. Eine Glühlampe verhält sich in sehr guter Näherung wie ein schwarzer Strahler. Da für die hier verwendete CCD-Kamera und das Spektrometer bei bestimmten Gitterpositionen die spektralen Empfindlichkeiten bekannt sind, läßt sich berechnen, dass bei einer Spannung von 6 Volt die Glühwendel der hier verwendeten Glühlampen (6V, 0.6W) in etwa eine Temperatur von 2700 Kelvin⁶ besitzt.

Die Glühlampe wird an den Probenort gebracht und ein Spektrum des durch den Aufbau transmittierten Lichtes aufgenommen (durchgezogene Linie in Abb. 2.6). Durch Vergleich des Spektrums mit der nach dem Planckschen Strahlungsgesetz

$$I = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (2.3)$$

berechneten Intensität eines schwarzen Strahlers (angegeben in Photonen pro Wellenlängenintervall, gestrichelte Linie in Abb. 2.6) erhält man die spektrale Empfindlichkeit des Aufbaus (Abb. 2.7).

Das Maximum der Empfindlichkeit fällt ungefähr mit der Blaze-Wellenlänge des Gitters (~ 800 nm) zusammen. Das Abfallen der Empfindlichkeit zu längeren Wellenlänge wird durch das Gitter und den CCD-Detektor, welcher im Naheinfrarotbereich abnehmende Empfindlichkeit zeigt, verursacht; die Abnahme zu kürzere Wellenlängen hauptsächlich durch das Gitter.

Durch Multiplikation der Daten mit dem Kehrwert der spektralen Empfindlichkeit ergibt sich ein auf die spektrale Durchlässigkeit korrigierter Datensatz.

⁶Die Korrektur hängt nicht sehr kritisch von dem genauen Wert der Glühwendeltemperatur ab.

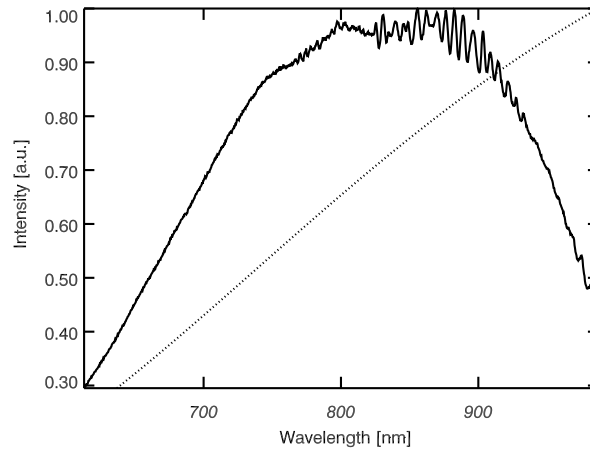


Abbildung 2.6: Vergleich der gemessenen Emission einer Glühlampe (durchgezogene Linie) mit der nach dem Planckschen Strahlungsgesetz berechneten Emission eines schwarzen Strahlers (gestrichelte Linie).

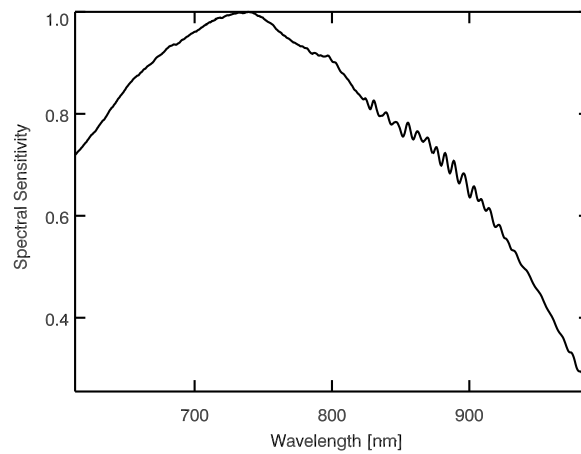


Abbildung 2.7: Spektrale Empfindlichkeit des Detektionsaufbaus

2.5.2 Untergrundkorrektur

Die von kosmischer Höhenstrahlung verursachten „Spikes“ in den Spektren werden aus den Spektren entfernt. Die kosmische Höhenstrahlung gelangt bis zur Erdoberfläche und erzeugt scharfe Peaks in CCD-Kamera. Diese Peaks sind dadurch charakterisiert, dass sie über das gesamte Spektrum zufällig verteilt sind und in der Regel nur ein bis zwei Pixel breit sind. Bei nicht allzu langen Belichtungszeiten (einige Minuten) ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass zwei kosmischen Peaks in aufeinanderfolgenden Aufnahmen an genau derselben Pixelposition auftreten. Zu jedem Meßpunkt der Verzögerungsstrecke werden daher aufeinanderfolgend 3 Aufnahmen gemacht. Das Entfernen dieser Peaks aus den Spektren wird durch Bildung des Median Wertes von den 3 Meßwerten, die nun für jede Wellenlänge zur Verfügung stehen, erreicht.

Das aufgenommene Signal setzt sich aus dem zeitabhängigen Signal und dem von der Verzögerungszeit unabhängigen Untergrund, der hauptsächlich durch die Fluoreszenzemission der Probe entsteht, zusammen. Um das Signal von dem Untergrund zu trennen, wird die bei einer vom Zeitnullpunkt weit entfernten Stellung der Verzögerungsstrecke gemachte Referenzaufnahme $I(\lambda, t = -\infty)$ von den bei verschiedenen Verzögerungszeitpunkten gemachten Aufnahmen $I(\lambda, t = t_d)$ subtrahiert.

Die Intensität der Laserimpulse des Titan-Saphir-Oszillator-Verstärker- Systems ist Schwankungen bis zu einigen Prozent unterworfen. Das führt zu einem Untergrundrauschen im selben Bereich. Weil das Signal in der Größenordnung dieses Rauschens liegt (das relative Signal liegt bei Inversen Raman-Effekt bei 2-10 %, beim Nichtresonanten Raman-Effekt bei 0.2 %), führt eine einfache Subtraktion oft nicht zu befriedigenden Resultaten. Da aber die Schwankungen des Lasers nur die Amplitude der Untergrundfluoreszenz nicht aber ihr spektrale Form beeinflusst, kann der Untergrund nach geeigneter Skalierung erfolgreich abgezogen werden. Die Bestimmung des Skalierungsfaktors $a(t)$ nutzt die Tatsachen, dass der Untergrund spektral breit, das Signal aber schmal ist; d. h. in einem großen Spektralbereich existiert nur der Untergrund und kein Signal. Diese ermöglicht, das Signal durch eine lineare Skalierung erfolgreich vom Untergrund zu trennen.

Der Skalierungsfaktor bei verschiedenen Verzögerungszeiten $a(t_i)$ wird durch lineare Regression gewonnen, wobei Datenpunkte des reinen Fluoreszenzmissionsuntergrundes $S(t = -\infty)$ als x-Werte und die Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten $S(t_i)$ als y-Werte behandelt werden:

$$S(\lambda, t_i) = a_0(t_i) + a(t_i) \cdot S(\lambda, t = -\infty)$$

Das korrigierte Signal $S_{corr}(t_i)$ ist dann durch

$$S_{corr}(\lambda, t_i) = S(\lambda, t_i) - a(t_i) \cdot S(\lambda, t = -\infty) - a_0(t_i)$$

gegeben.

Die Untergrundkorrektur durch diese Methode hat bis zu einem relativen Signal von 1 % gut funktioniert. Falls es kleiner als 1 % ist, können Artefakte entstehen. Tritt

bei verschwindender Verzögerungszeit im Untergrund ein negatives Signal auf, kann es durch diese Subtraktion neben dem negativen Signal zu positiven Überhöhungen kommen, siehe als Beispiel Abb.2.8. Diese Überhöhungen können bei der Auswertung zu Fehlinterpretationen führen.

2.5.3 Akkummulation von Daten aus verschiedenen Meßreihen

Bei Messungen mit einem kleinen Signal, das in der Größenordnung des Rauschens liegt, reicht das Ergebnis einer "Scans" noch nicht für die weitere Auswertung aus. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird über mehrere Meßreihen gemittelt. Voraussetzung dafür ist, dass die Daten spektral und zeitlich auf einem äquidistanten Gitter liegen. Das ist bei den Meßdaten im allgemeinen nicht der Fall. Die Messungen wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt und können deshalb nicht immer mit der gleichen Einstellung der Verzögerungszeiten (Zeitnullpunktsverschiebung) gewonnen werden. Deshalb ist eine numerische Methode nötig, um die Meßdaten der verschiedenen Meßreihen auf ein äquidistantes Gitter zu übertragen.

Für die mehrdimensionale Interpolation unregelmäßiger Daten stehen wenige Verfahren zur Verfügung, darüber hinaus ist nur ein kleiner Teil der in der Literatur vorgeschlagenen Methoden tatsächlich implementiert und erprobt worden. Eine Diskussion dieser Thematik findet sich in Ref.[Fra77, Fra82] und in der darin angeführten weiterführenden Literatur. Hier wird die so genannte Thin Plate Spline Methode [Fra82] verwendet. Diese Methode kann nur verwendet werden, wenn die Datenpunkte der Interpolationsfunktion nicht zu weit von den Stützpunkten entfernt sind.

Es seien N Stützstellen (x_i, y_i) in zwei Dimensionen mit den Werten $f_i (i = 1 \dots N)$ gegeben. Als Interpolationsfunktion wird

$$F(x, y) = \sum_{k=1}^N A_k \cdot d_k^2 \cdot \log d_k + a + b \cdot x + c \cdot y$$

mit $d_k^2 = (x - x_k)^2 + (y - y_k)^2$ verwendet. Die Parameter A_k, a, b, c erhält man aus folgenden Forderungen:

$F(x, y)$ soll alle Datenpunkte treffen, d.h. $F(x_i, y_i) = f_i$ mit den Nebenbedingungen:

$$\sum_{k=1}^N A_k = 0, \quad \sum_{k=1}^N A_k x_k = 0, \quad \sum_{k=1}^N A_k y_k = 0.$$

Letztere dienen der Unterdrückung von Termen, die stärker als linear mit dem Abstand von der Stützstelle anwachsen.

In der verwendeten Auswertungs-Software IDL (Interactive Data Language) ist diese Interpolation als eine Funktion definiert. Als Stützstellen werden die gemessenen Signale $I(\lambda_i, t_i)$ übergeben, wobei es aus Gründen der Rechenzeit günstig ist,

nur wenige Stützstellen zu nehmen. Hier werden 30 Punkte in der spektralen Dimension und 16 Punkte in der zeitlichen Dimension verwendet. Darauf wird eine Interpolationsfunktion, die alle Datenpunkte trifft, errechnet. Die Datenpunkte der Interpolation werden dann auf einem spektral und zeitlich äquidistanten Gitter ausgegeben. In Abb. 2.8 sind die Messdaten einer Messung vor und nach der Interpolation abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Interpolationsmethode die wesentlichen Eigenschaften reproduziert und gleichzeitig eine numerische Glättung der Daten vollzieht.

Bei der Aufsummierung sollen die Daten verschiedener Messungen auf einem Raster kombiniert werden, d.h. sie sollen den gleichen Offset in zeitlicher und spektraler Dimension haben. Der Zeitnullpunkt jeder Einzelmessung wird mit Hilfe des Inversen Raman-Effekts (siehe Kap. 3) bestimmt. Wenn die Fluoreszenzemission der Probe mit dem Abfrageimpuls zeitlich überlappt, ist an der Position einer Ramanlinie des Lösungsmittels (oder der Probe) eine Reduktion im Fluoreszenzspektrum der Probe zu sehen. Die Reduktion hat am zeitlichen Überlapp von Fluoreszenzemission und Abfrageimpuls die maximale Tiefe. Daher läßt sich der zeitliche Offset mit dieser Methode bestimmen. Der spektrale Offset läßt sich mit dem Inversen Raman Effekt durch die Position des inversen Raman Bandes sehr genau feststellen.

2.6 Proben

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und untersuchten Substanzen sind *p*NA (*para*-Nitroanilin, Fluka), *p*DNA (N,N-Dimethyl-*para*-Nitroanilin, Lancaster) und Triiodid. Lösungen dieser Substanzen mit typischer Konzentration im Bereich 10 mM wurden untersucht. Um Signalbeiträge von Photoprodukte auszuschließen wurden große (50 ml bis 100 ml) Probenvolumen verwendet. Die Triiodid Probe wird durch Auflösen von 100 mg I₂ (Aldrich) und 100 mg KI (Aldrich) in 50 ml Ethanol hergestellt. Die jeweiligen Absorptions- und Emissionsspektren dieser Substanzen sind in Kapitel 3, 4 dargestellt.

Die Lösungen werden bei zeitaufgelösten Experimenten in 1 mm Durchflußküvetten von Hellma umgepumpt. Bei stationären Raman Experimenten werden die Lösungen in 1 mm Küvetten (QS Quarzglas Suprasil, Hersteller Hellma) gefüllt. Alle Messungen werden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

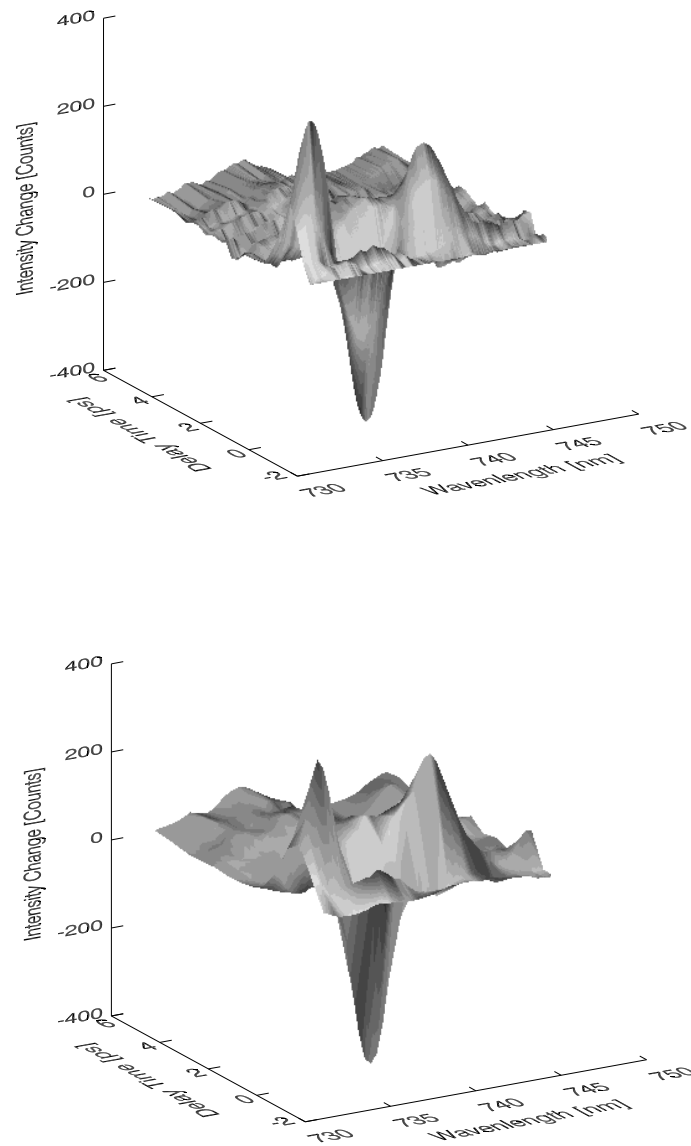


Abbildung 2.8: Vergleich der originalen (oben) und mit der Thin-Plate-Spline-Methode (unten) interpolierten Daten im 3D- Plot. In Richtung der Wellenlängenachse werden 30 Meßpunkte, in Richtung der Zeitachse 16 Meßpunkte verwendet.

2.7 Systemparameter im Überblick

Zum Abschluss dieses Kapitels werden hier die Parameter des experimentellen Systems tabellarisch zusammengefaßt:

Gesamtsystem:	
Repetitionsrate	1 kHz
Zeitauflösung	300 fs - ca. 500 fs

Anregungsimpuls:	
Wellenlänge	407 nm
Bandbreite	120 cm ⁻¹
Impulsdauer	ca. 160 fs
Energie	2 μJ - 5 μJ
Fokaldurchmesser	ca. 150 μm - 450 μm

Abtastimpuls:	
Wellenlänge	815 nm
Bandbreite	50 cm ⁻¹ - 120 cm ⁻¹
Impulsdauer	160 fs - 500 fs
Energie	10 μJ - 25 μJ
Fokaldurchmesser	ca. 150 μm - 400 μm

Ramanspektrometer:	
Probenküvette	Durchflußküvette mit 1 mm Schichtdicke aus OH-freiem Quarzglas Suprasil 300 TM
Rauschen	ca. 5 Photonen rms
Notch-Filter-Transmission	je 85%
erfaßter Raumwinkel	ca. 0.7 sr
Zeitauflösung	ca. 300 fs - 500 fs

Tabelle 2.1: Die Systemparameter im Überblick

3 Beobachtung von Fluoreszenzlebensdauern mittels des Raman-Loss-Effekts

In diesem Kapitel wird eine neue Methode zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern im Femtosekundenbereich vorgestellt. Diese Methode basiert auf dem Raman-Loss-Effekt und kann mit einem konventionellen Anregung-Abtast-Aufbau für die transiente Absorptionsspektroskopie realisiert werden.

Vor der Vorstellung dieser neuen Methode werden die etablierten Verfahren zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern kurz zusammengefasst.

3.1 Verfahren der Fluoreszenzlebensdauerbestimmung

3.1.1 Einleitung

Die Fluoreszenzlebensdauer ist ein sehr wichtiger Parameter, um molekulare Systeme in ihren grundlegenden dynamischen Eigenschaften zu beschreiben. Nach Photoanregung relaxieren die angeregten Systeme durch Umwandlung von elektronischer Energie in Licht (Fluoreszenzemission), Wärme oder chemischer Energie. Dabei emittieren die angeregte Moleküle mit der Fluoreszenz-Relaxationsrate k_{Fl} , gehen mit der Desaktivierungsrate k_{nr} strahlungslos in den Grundzustand und mit der Ratenkonstante k_R in ein Photoprodukt über. Als ein Maß für diese Anteile liefert die Fluoreszenzlebensdauer Aussagen über die Dynamik des Systems.

Werden Fluorophormoleküle angeregt, erhält man eine Anzahl N_0 von Molekülen im angeregten elektronischen Zustandes S_1 . Die Anzahl der angeregten Moleküle ändert sich oft nach dem natürlichen Zerfallsgesetz entsprechend:

$$N = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{S_1}}\right) \quad (3.1)$$

Dabei ist τ_{S_1} die Lebensdauer des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 :

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{1}{\tau_{S_1}} \cdot N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{S_1}}\right) \quad (3.2)$$

mit

$$\frac{1}{\tau_{S_1}} = \sum_i k_i \quad (3.3)$$

k_i sind die Geschwindigkeitskonstanten der an der Desaktivierung des S_1 -Zustandes beteiligten konkurrierenden Prozesse.

Da die Fluoreszenzintensität proportional zur Anzahl der Moleküle im S_1 -Zustand ist, und nur einen Zerfallskanal darstellt, ergibt sich für die Fluoreszenzintensität I_{Fl} (in einem Raumwinkel Ω):

$$I_{Fl} = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot k_{Fl} \cdot N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{S_1}}\right) \quad (3.4)$$

So kann aus der zeitlichen Abfall der Fluoreszenzintensität die Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_{S_1} ermittelt werden. Diese Zeit wird noch häufiger als wahre Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} bezeichnet.

Die natürliche Lebensdauer (Strahlungslebensdauer) τ_r ergäbe sich, wenn die Fluoreszenz der einzige Desaktivierungsweg wäre, d. h.

$$\frac{1}{\tau_r} = k_{Fl} \quad (3.5)$$

Aus dem Quotienten der wahren und der natürlichen Lebensdauer ergibt sich die Quantenausbeute der Fluoreszenz, welche definiert ist als:

$$\phi_{Fl} = \frac{\text{Zahl der emittierten Quanten}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}} \quad (3.6)$$

d.h.

$$\phi_{Fl} = \frac{\tau_r}{\tau_{Fl}} = \frac{k_{Fl}}{k_{Fl} + k_{nr}} \quad (3.7)$$

wobei k_{nr} die Ratenkonstante der nichtstrahlenden Prozesse ist. Gl. (3.7) stellt einen Zusammenhang zwischen dem makroskopischen Meßwert ϕ_{Fl} und den Geschwindigkeitskonstanten, die die Dynamik der molekularen Zustände repräsentieren, her.

Fluoreszenzlebensdauern τ_{Fl} in Lösung liegen üblicherweise zwischen 100 fs und 10 ns. Das Meßprinzip zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern in diesem Bereich ist folgendes: ein Anregungslichtimpuls regt die Probe in einen angeregten Zustand an; Das emittierte Fluoreszenzlicht wird ausgewertet. Aus dem Zeitverlauf der Fluoreszenzemission erhält man die Fluoreszenzlebensdauer.

Zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer gibt es zwei Methoden: die elektronische und die optische Methode. Bei der elektronischen Methode kann das Fluoreszenzlicht direkt durch einen Detektor erfasst und mit einem Oszillographen oder einem Boxcarintegrator [IR77] gemessen werden. Die Zeitauflösung bei der elektronischen Methode wird durch den Detektor und die Nachweiselektronik bestimmt. Mit den oben erwähnten Methoden erreicht man günstigenfalls Werte von einigen 10^{-10} Sekunden.

Für Vorgänge, die eine Zeitauflösung unter 10^{-11} Sekunden erfordern, sind die meisten Detektoren (außer der Streackamera) nicht schnell genug. Dafür ist die optische Methode am besten geeignet.

3.1.2 Streackamera

Der Nachweis des Fluoreszenzlichts durch die Streackamera gilt als die schnellste elektronische Methode. Nach dem Entstehen des Fluoreszenzlichtes durch einen Anregungsimpuls wird das Fluoreszenzlicht synchron mit der Streackamera aufgenommen. Das Prinzip einer Streackamera ist in Abb. 3.1 dargestellt.

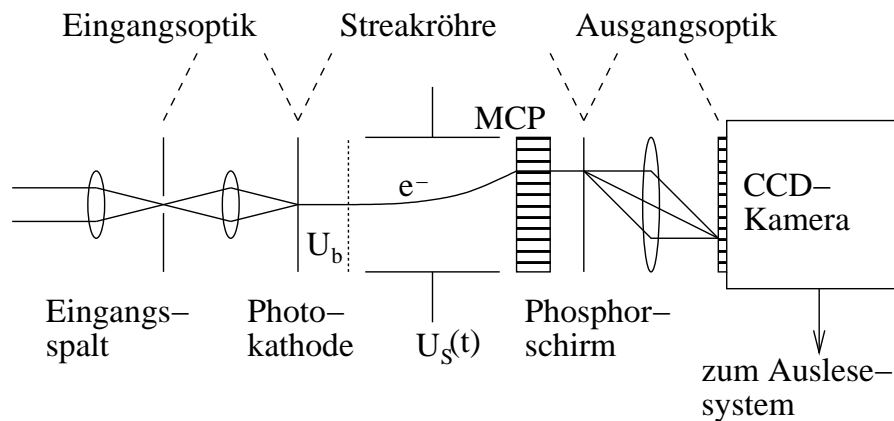


Abbildung 3.1: Streackamera

Das Fluoreszenzlicht wird durch eine Eingangsoptik auf die Photokathode geleitet und löst dort Photonelektronen aus. Diese werden in der Streackröhre zunächst durch eine konstante Spannung U_b beschleunigt und dann durch eine zeitproportionale Ablenkspannung $U_S(t)$ abgelenkt. Die räumliche Verteilung der Elektronen entspricht daher der zeitlichen Intensitätsverteilung des auftreffenden Fluoreszenzlichts. Auf diese Weise läßt sich die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz bestimmen. Durch ein Multichannel-Plate (MCP) werden die abgelenkten Elektronen vervielfältigt. Danach treffen sie auf ein Phosphorschirm, auf dem sie sichtbares Licht erzeugen. Nach einer Ausgangsoptik wird das sichtbare Licht auf eine CCD-Kamera abgebildet. Die Fluoreszenzintensität zu einer bestimmten Zeit wird durch die Signalintensität auf der CCD-Kamera bestimmt.

Die Ablenkgeschwindigkeiten liegen bei 1 cm/100 ps bis 1 cm/10 ns [Dem99]. Bei einer räumlichen Auflösung von 0.1 mm erreicht man eine Zeitauflösung von 1 ps.

Heutzutage werden Streackameras für Messungen bis in den Pikosekundenbereich verwendet. Inzwischen gibt es sogar eine Femtosekunden-Streackamera mit einer zwischen 400 fs und 8 ps einstellbaren Zeitauflösung und einem Spektralbereich von 200 nm bis 850 nm.

3.1.3 Prinzip des optischen Schalters

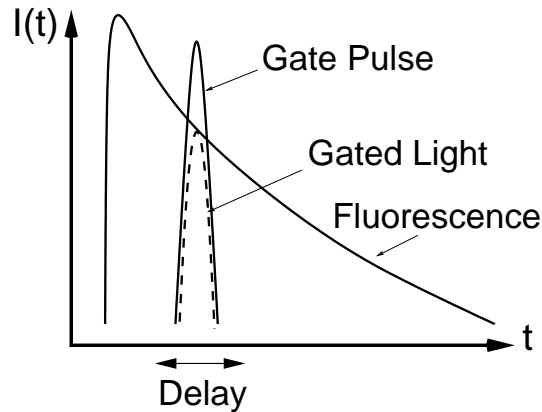


Abbildung 3.2: Prinzip eines optischen Schalters

Höhere Zeitaufösungen im Femtosekundenbereich erfordern rein optische Verfahren, die alle auf dem Prinzip eines optischen Schalters (Optisches Tor) beruhen. In Abb. 3.2 ist die prinzipielle Funktionsweise eines optischen Schalters dargestellt. Mit Hilfe eines kurzen optischen Schaltimpulses wird aus dem Fluoreszenzlichtimpuls zu einer bestimmten Zeit t ein schmaler Bereich herausgeschnitten, dessen Intensität proportional zur Intensität des Fluoreszenzlichtes zu dem gegebenen Zeitpunkt ist. Je nach zeitlicher Verzögerung des Schaltimpulses gegenüber dem Fluoreszenzlichtsignal werden unterschiedliche Zeitschnitte des Fluoreszenzlichts betrachtet. Die zeitliche Verzögerung wird durch eine Verzögerungsstrecke (Delay Line) realisiert. Der Schaltimpuls muss kürzer als das zu untersuchende Fluoreszenzlichtsignal sein. Durch Abtasten des Fluoreszenzsignals entlang der Zeitachse wird dessen Verlauf gemäß folgendem Faltungsintegral rekonstruiert:

$$I(\tau) \propto \int I_{Fl}(t) \cdot G_{Schalt}(t - \tau) dt \quad (3.8)$$

$G_{Schalt}(t)$ ist die Antwortfunktion des optischen Schalters auf den kurzen Schaltimpuls $I_{Schalt}(t)$.

Der größte Vorteil des optischen Schalters liegt darin, dass für die Detektion keine Zeitaufösung mehr erforderlich ist, da das geschaltete Signal am Detektor stationär zu sehen ist. Die Zeitaufösung eines optischen Tors ist im wesentlichen durch die Impulsdauer des Schaltimpulses, die Dispersion im Aufbau und dem Antwortverhalten $G(t)$ bestimmt und nicht durch die Zeitaufösung des Detektors. Häufig werden zwei (nicht-lineare) Effekte für das optische Tor ausgenutzt: der optische Kerr-Effekt und die Up-Conversion (durch Summenfrequenzbildung).

3.1.4 Kerr-Schalter

Das Prinzip eines Kerr-Schalters ist in Abb. 3.3 dargestellt. Zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren steht ein Kerr-Medium. Für Kerr-Medien werden isotrope Medien wie Gläser oder Kristalle mit Inversionszentren (Symmetriezentren) benutzt [KOK⁺00, KOTK00, TNK⁺00]. Wenn an das Medium kein Schaltimpuls (Gate-Impuls) angelegt wird, ist das Kerr-Medium isotrop. Fluoreszenzlicht von der Probe wird durch einen ersten Polarisator linear polarisiert. Das isotrope, transparente Medium ändert die Polarisation nicht. Durch den zweiten Polarisator wird das Licht vollständig ausgelöscht und am Detektor ist kein Signal zu sehen.

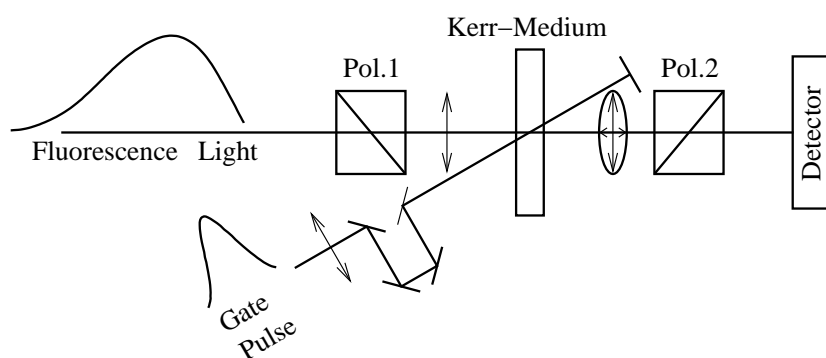


Abbildung 3.3: Prinzip des Kerr-Schalters

Wenn an das Kerr-Medium ein kurzer Schaltimpuls angelegt wird, wird eine Doppelbrechung, die proportional zur elektronischen Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ ist [ZK98], induziert (Kerr-Effekt). Geht nun linear polarisiertes Licht in einer von den Hauptachsen der Anisotropie verschiedenen Richtung durch dieses Medium, so wird aus dem linear polarisierten Licht elliptisch polarisiertes Licht. Der Anteil des elliptisch polarisierten Lichts, welcher parallel zur Durchlaßrichtung des zweiten Polarisators steht, wird durchgelassen. Findet eine zeitliche und räumliche Überlappung zwischen Schaltimpuls und dem Fluoreszenzlicht der Probe statt, so weist der Detektor ein Signal nach. Hierbei wird das gesamte Fluoreszenzspektrum durchgeschaltet. Durch Änderung der Zeitverzögerung des Schaltimpulses wird das Fluoreszenzsignal zeitlich abgestastet.

Die Zeitauflösung eines Kerr-Schalters ist hauptsächlich vom der Länge des Laserimpulses abhängig. Daneben spielt auch das Material des Kerr-Mediums [ANG00, QN96, KMLKW88], die experimentellen Einstellungen, wie z.B. der Winkel zwischen Schaltimpuls und dem Fluoreszenzlicht und die Schichtdicke in der Probenzelle eine Rolle. Mit der Kerr-Schalter-Methode kann der gesamte sichtbare Spektralbereich geschaltet werden. Eine Schalteffizienz von größer als 1% und gleichzeitig eine Zeitauflösung von ~ 100 fs sind realisiert worden [Sch01, Lai02].

3.1.5 Up-Conversion

Eine andere rein optische Methode ist die Up-Conversion, wobei ein weiterer Effekt der nichtlinearen Optik, die Summenfrequenzzeugung verwendet wird. Für die Up-Conversion wird ein Kristall mit einer hohen nichtlinearen Suszeptibilität 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ benötigt [Rul98]. Geeignet hierfür sind doppelbrechende Kristalle (wegen der Phasenanpassung) ohne Inversionssymmetrie ($\chi^{(2)} \neq 0$) mit möglichst hohen $\chi^{(2)}$. Ein häufig verwendeter Kristall ist BBO (beta-Barium Borat). Das Fluoreszenzlicht aus der Probe mit Frequenz ω_{Fl} und dem Wellenvektor \vec{k}_{Fl} und ein kurzer Schalt-Laserimpuls mit der Frequenz ω_L und dem Wellenvektor \vec{k}_L werden in diesem Kristall überlappt. Im Falle eines zeitlichen und räumlichen Überlapps beider Impulse wird ein Summensignal mit der Frequenz ω_Σ und dem Wellenvektor \vec{k}_Σ erzeugt. Der nichtlineare Kristall dient hierbei als optischer Schalter, welcher durch den Schalt-Laserimpuls geöffnet wird.

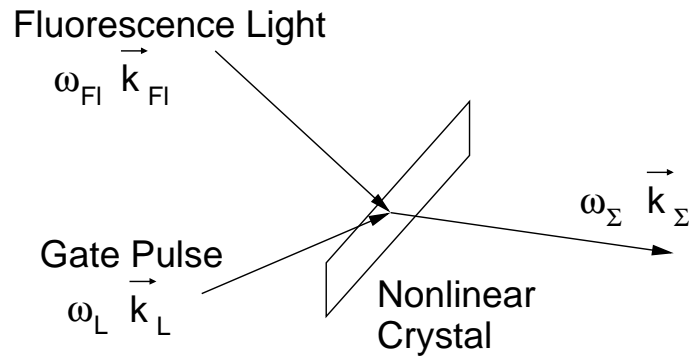


Abbildung 3.4: Prinzip der Up-Conversion

Das Summensignal muss dabei sowohl die Energie- wie auch die Impulserhaltung erfüllen.

$$\begin{aligned}\omega_{Fl} + \omega_L &= \omega_\Sigma \\ \vec{k}_{Fl} + \vec{k}_L &= \vec{k}_\Sigma\end{aligned}$$

Die Frequenz ω_Σ , für die die Impulserhaltung gilt, läßt sich durch Einstellen des Winkels zwischen der optischen Achse des Kristalls und den Wellenvektoren festlegen. Eine optimale Phasenanpassung, d.h. $\Delta\vec{k} = \vec{k}_{Fl} + \vec{k}_L - \vec{k}_\Sigma = 0$ ist bei einem festen Kristallwinkel nur für einen geringen Frequenzbereich $\Delta\omega$ erfüllt. Dieser ist bei einem Kristall mit Schichtdicke d [SKKE01] gegeben durch:

$$\Delta\omega \propto \left(\frac{c}{v_{Gr}(\omega_\Sigma)} - \frac{c}{v_{Gr}(\omega_{Fl})} \right)^{-1} \cdot d^{-1} \quad (3.9)$$

Hier bezeichnet c die Lichtgeschwindigkeit und $v_{Gr}(\omega)$ die Gruppengeschwindigkeit im Kristall. Soll ein großer Spektralbereich simultan geschaltet werden, muß ein

möglichst dünner Kristall mit wenig Dispersion und ein Schaltimpuls im infraroten Spektralbereich verwendet werden, da dann der Gruppengeschwindigkeitsunterschied zwischen ω_{Σ} und ω_{FL} möglichst gering wird [RY00]. Durch Drehen des Kristalls kann der geschaltete Spektralbereich verschoben werden.

Die Zeitauflösung der Up-Conversion wird im wesentlichen von der Länge der Laserimpulse und der Dispersion im Aufbau und im Kristall bestimmt. Eine Zeitauflösung bis herab zu 50 fs [RY97] und eine spektrale Bandbreite bis über 10.000 cm^{-1} kann erreicht werden [SKKE01].

Kerr-Schalter und Up-Conversion sind Methoden mit “externem“ Schalter, bei denen die Anregung der Probe und der optische Schalter räumlich getrennt sind. Wegen dieser räumlichen Trennung muss das angeregte Volumen auf den optischen Schalter abgebildet werden. Um eine Verschlechterung der Auflösung zu verhindern, müssen Abbildungsfehler korrigiert werden. Gleichzeitig soll ein möglichst großer Raumwinkel der isotrop emittierten Fluoreszenz verarbeitet werden. Es sind fehlerarme Optiken mit großen Öffnungen, also teure Optiken nötig. Bei der nun vorgestellten Methode entfällt diese räumliche Trennung. Diese Methode beruht auf dem stimulierten Ramaneffekt, dessen physikalische Grundlagen in Folgenden vorgestellt werden.

3.1.6 Raman-Loss-Effekt

In der vorliegenden Arbeit wird der Raman-Loss-Effekt für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer angewendet. Das Lösungsmittel der zu untersuchenden Probe dient als optischer Schalter, d.h. bei dieser Methode liegen die Orte der Anregung (Erzeugen der Fluoreszenzemission) und des optischen Schalters beieinander. Der Raman-Loss-Effekt [JS64] ist ein stimulierter Ramanprozess, der auftritt, wenn zwei Lichtfelder, die vom Anregungsimpuls ausgelöste Fluoreszenzemission E_{Fl} und der Abfrageimpuls (Schaltimpuls) E_{Pr} (Frequenzen ω_{Fl} und ω_{Pr} , $\omega_{Fl} > \omega_{Pr}$), in der Probe vorliegen. Ist die Resonanz-Bedingung

$$\omega_{Fl} - \omega_{Pr} = \omega_R$$

(ω_R Frequenz eines Schwingungsübergangs der Probe¹) erfüllt, dann wird ein Photon der Fluoreszenzlicht $\hbar\omega_{Fl}$ vernichtet (schematisch dargestellt in Abb. 3.5). Die Schwingung wird angeregt und ein neues Photon mit der Photonenenergie des Abfrageimpuls $\hbar\omega_{Pr}$ wird emittiert. Bei der höheren Frequenz ω_{Fl} wird der Effekt wegen des Verlustes von Photonen als "Inverser Raman-Effekt" oder "Raman-Loss-Effekt" bezeichnet.

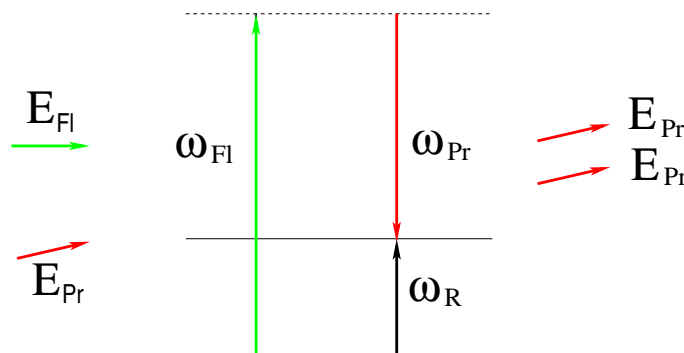


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung für stimulierte Raman-Streuung als Ein-Quanten-Prozess

Basierend auf diesem Effekt wurde hier eine neue Methode zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer entwickelt. Das Meßprinzip wird in Abb. 3.6 dargestellt. Ein Femtosekunden Lasersystem erzeugt synchrone Anregungs- und Abtastimpulse. Die Wellenlänge des Anregungs- und Abtastimpulses können so eingestellt werden, dass der Anregungsimpuls die Fluoreszenzemission der Fluorophore anregen und der Abfrageimpuls die Ramanstreuung abtasten kann. Der zeitliche Abstand zwischen Anregungs- und Abtastimpuls läßt sich mit einer Verzögerungsstrecke einstellen. Die Anregungs- und Abtaststrahlen kreuzen sich in der Probe. Das Fluoreszenzlicht wird von einem Objektiv eingesammelt. Die schematische Darstellung eines typischen

¹Es kann eine Schwingungsresonanz des Lösungsmittel oder des Fluorophores sein.

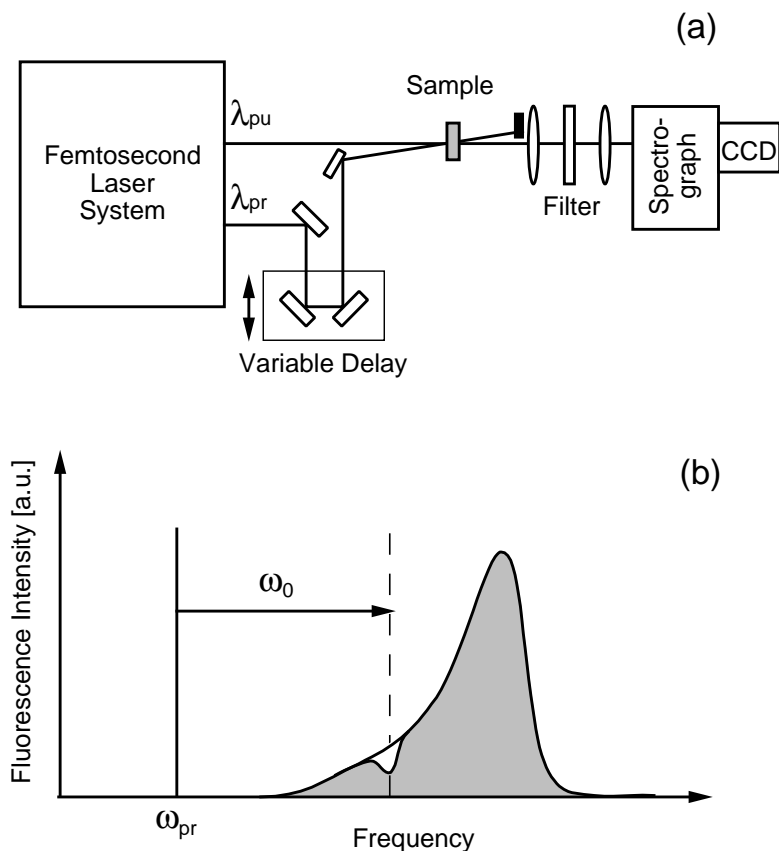


Abbildung 3.6: Inverser Raman-Effekt als optisches Tor. Experimenteller Aufbau (a) und Prinzip des inversen Ramaneffekts (b).

Fluoreszenzspektrums befindet sich in Abb. 3.6 b. Wenn der Abfrageimpuls zeitlich und räumlich mit dem Fluoreszenzspektrum zusammenfällt, entsteht in dem Fluoreszenzspektrum ein schmaler Einbruch bei der Frequenz einer anti-Stokes Ramanmode des Lösungsmittels. Die Amplitude des Einbruchs ist abhängig von der Zeitverzögerung zwischen Fluoreszenzlicht und Abfrageimpulse. Dieser erreicht sein Maximum bei zeitlicher Überlappung und nimmt mit zunehmender Zeitverzögerung ab. Dieses Verhalten ermöglicht die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer durch den Raman-Loss-Effekt. Durch die spektrale Breite des Fluoreszenzspektrums und die Wahl der Abtastfrequenz ω_{pr} lässt sich die Resonanz-Bedingung experimentell leicht erfüllen.

Da das beobachtete Zeitverhalten des Raman-Loss-Effekts u. U. nicht nur von der Fluoreszenzlebensdauer abhängt, sondern auch von der Dynamik des Ramanprozesses, werden im Folgenden die Grundlagen der Ramanstreuung (spontan und stimuliert) besprochen.

Raman-Streuung

Bevor auf die stimulierte Raman-Streuung eingegangen wird, wird zuerst der Raman-Effekt vorgestellt. Werden Moleküle mit monochromatischem Licht bestrahlt, so wird das eingestrahelte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche schwache Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Die Streuung ohne Frequenzveränderung (elastisch) wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet und die Streuung mit Frequenzveränderung (inelastisch) Raman-Streuung. Die Spektrallinie mit der vergrößerten (verminderten) Frequenz wird als anti-Stokes (Stokes-) Ramanlinie bezeichnet.

Die Raman-Streuung rührt von der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Molekülschwingungen her. Die elektromagnetische Strahlung \vec{E} induziert in dem Molekül ein Dipolmoment $\vec{\mu}_{\text{ind}}$, das selbst wiederum zur Abstrahlung von Licht führt. Das induzierte Dipolmoment:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\alpha} \vec{E} \quad (3.10)$$

hängt von dem molekularen Polarisierbarkeitstensor $\boldsymbol{\alpha}$ ab. Eine molekulare Schwingung mit Frequenz ω_k kann dabei die molekulare Polarisierbarkeit modulieren. Diese Modulation kann durch folgende Potenzreihe angenähert werden.

$$\boldsymbol{\alpha}_k = \boldsymbol{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 \cos \omega_k t + \dots \quad (3.11)$$

Hier stellt Q_k die Normalkoordinate der betrachteten Schwingung dar. Im Folgenden wird nur der in Q_k lineare Term verwendet. Das induzierte Dipolmoment $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ kann dann durch

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \boldsymbol{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cdot \cos \omega_k t + \dots \quad (3.12)$$

beschrieben werden, dies ist gleichwertig zu:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \boldsymbol{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega_k)t + \cos(\omega_0 + \omega_k)t] + \dots \quad (3.13)$$

Der erste Term charakterisiert die Rayleigh-Streuung. Der zweite Term beschreibt die aus dem Stokes- ($\omega_0 - \omega_k$) und anti-Stokes-Anteil ($\omega_0 + \omega_k$) bestehende Ramanlinien. Die Energie, die bei anti-Stokes Ramanstreuung aufgenommen oder Stokes Ramanstreuung abgegeben wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Schwingungsenergieniveaus einer Molekülschwingung (ω_k).

Bisher ist Raman-Effekt klassisch behandelt, wonach es keinen Unterschied zwischen Stokes- und anti-Stokes Intensität gibt, siehe Gl. (3.13). Im Raman-Experiment

beobachtet man jedoch, dass das anti-Stokes Raman schwächer als das Stokes Raman-Signal ist. Dieser Unterschied ist nur quantenmechanisch zu verstehen. Die Quantelung der Molekülschwingung hat zur Folge, dass bei Raumtemperatur meist nur die Schwingungsgrundzustände besetzt sind. Eine anti-Stokes Emission erfordert aber die Besetzung von angeregten Zuständen. Auch die exakten Streuquerschnitte ergeben sich nur aus einer quantenmechanischen Theorie. Nach quantenmechanischer Betrachtung ist die spontane Raman-Intensität (parallel zur Polarisationsrichtung der Erregungslicht), die im Raumwinkel $\Delta\Omega$ gestreut ist, durch

$$I = VN \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \right)^2 \frac{\omega_{S,AS}^4 \mu_{S,AS}}{c^4 \mu_L} \frac{\hbar}{2m\omega_0} I_L \Delta\Omega \quad (3.14)$$

$$= VN \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} I_L \Delta\Omega \quad (3.15)$$

mit der integrierten Streuquerschnitt:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \right)^2 \frac{\omega_{S,AS}^4 \mu_{S,AS}}{c^4 \mu_L} \frac{\hbar}{2m\omega_0} \quad (3.16)$$

gegeben [LK78]. Hier ist I_L die Intensität des eingestrahnten Lichts bei Kreisfrequenz ω_L , $\mu_{S,AS,L}$ Brechzahl des Lichtes in dem Medium, N die Konzentration der Moleküle, V das Volumen. Gl. (3.14) zeigt die Proportionalität der Intensität der Ramanstreuung mit der eingestrahnten Erregungsintensität I_L . Die Ramanstreuung ist ein sehr schwaches Signal und besitzt einen sehr kleinen Querschnitt ($\partial\sigma/\partial\Omega$) mit einer Größenordnung von $10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ im sichtbaren Spektralbereich.

Stimulierte Raman-Streuung

Nachdem im letzten Abschnitt die spontane Ramanstreuung qualitativ eingeführt wurde, sollen nun für die hier beschriebene Experimenten stimulierte Raman-Prozesse exakter behandelt werden. Hierfür kann eine semiklassische Theorie verwendet werden [LK78], wobei das schwingende molekulare System quantenmechanisch und das Lichtfeld klassisch handelt werden kann.

Der molekulare Übergang wird durch ein zwei-Niveau Model beschrieben. Der Übergang zu anderen Energieniveaus wird als nichtresonant angenommen und kann deswegen vernachlässigt werden. Das zwei-Niveau System besteht aus dem niedrigen Zustand $|b\rangle$ und dem höheren Zustand $|a\rangle$, die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen $\Delta E = \hbar\omega_0$. Das ganze physikalische System ist durch die Hamilton-Funktion

$$H = H_v + H_{int} = H_v - \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right) q_i E_i E_i, \quad (3.17)$$

eine Summe des freien System H_v ($|a\rangle$ und $|b\rangle$ sind Eigenfunktion von H_v) und der Raman-Wechselwirkung H_{int} , beschrieben. q ist die relevante lokale Koordinate. Die Wellenfunktion eines individuellen Moleküls i wird durch

$$|\psi_i\rangle = a_i(t)|a\rangle + b_i(t)|b\rangle \quad (3.18)$$

beschrieben, wobei $a(t), b(t)$ die zeitlich variablen Koeffizienten sind. Der Dichte-Operator des molekularen Systems ist gegeben durch:

$$\rho = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (3.19)$$

Seine zeitliche Entwicklung ist gegeben durch die Gleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H]. \quad (3.20)$$

Daraus lassen sich zwei physikalische Größe herleiten: die Besetzungswahrscheinlichkeit des höheren Zustandes $n = \rho_{aa}$ und der Erwartungswert des Schwingungskordinate $\langle q \rangle$, der abhängig von den Außerdiagonal-Elementen der Dichtematrix ist

$$\langle q \rangle = q_{ab}(\rho_{ab} + \rho_{ba}) \quad (3.21)$$

und als kollektive Amplitude bezeichnet wird. q_{ab} steht hier für $\langle a|q|b\rangle$. Für $\langle q \rangle$ und n gelten die Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \frac{1}{T_2} \langle q \rangle = -i\omega_0 q_{ab}(\rho_{ab} - \rho_{ba}) \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{T_1}(n - \bar{n}) = -\frac{i}{2\hbar} \frac{\partial \alpha}{\partial q} E^2 q_{ab}(\rho_{ab} - \rho_{ba}) \quad (3.23)$$

wobei \bar{n} die Besetzung im thermischen Gleichgewichtszustand bezeichnet.

In Gl. (3.22) und (3.23) sind zwei Zeitkonstante T_2 und T_1 eingeführt. Die Phasenrelaxationszeit T_2 beschreibt das Verhalten der Außerdiagonal-Elemente der Dichtematrix und damit die Relaxation der kollektiven Amplitude. Die Schwingungsrelaxationszeit T_1 beschreibt das Verhalten der Diagonal-Elemente der Dichtematrix und stellt die Lebensdauer der Besetzung des höheren Schwingungszustandes dar, mit anderen Worte, T_1 beschreibt den Zerfall der gespeicherten Energie.

Mit Hilfe der Bedingung $\rho_{aa} + \rho_{bb} = 1$ kann nach den Gl. (3.22) und (3.23) folgende Differential-Gleichungen zweiter Ordnung für die kollektive Amplitude $\langle q \rangle$:

$$\frac{\partial^2 \langle q \rangle}{\partial t^2} + \frac{2}{T_2} \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \omega_0^2 \langle q \rangle = \frac{\omega_0 q_{ab}^2}{\hbar} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) EE(1 - 2n) \quad (3.24)$$

und für Besetzung des höheren Zustandes n

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{T_1}(n - \bar{n}) = \frac{1}{2\hbar\omega_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) E^2 \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} \quad (3.25)$$

abgeleitet werden. Aus Gl. (3.24) ist zu erkennen, dass die kollektive Amplitude des molekularen Ensembles $\langle q \rangle$ der Bewegung eines klassischen gedämpften Oszillators folgt. Der Antriebsterm auf der rechten Seite dieser Gleichung ist von der Besetzung des höheren Zustandes abhängig. Die Kopplung zwischen den Erregerlicht und den molekularen Übergang ist von der Raman-Polarisierbarkeit $\partial\alpha/\partial q$ und des Übergangsmatrixelement q_{ab} bestimmt.

Die Propagation der Lichtfelder kann mit der klassischen elektromagnetischen Theorie beschrieben. Aus der Maxwell's Gleichung kann folgende Wellengleichung

$$\Delta E - \frac{\mu^2}{c} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E - \frac{\gamma\mu}{c} \frac{\partial}{\partial t} E = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{NL} \quad (3.26)$$

geleitet ist. Der dritte Term ist eingeführt, um den linearen Verlust darzustellen. γ beschreibt den Absorptionskoeffizienten. Die totale Polarization ist in zwei Teile geteilt: Die lineare Komponente ist abhängig von der Brechzahl μ und befindet sich in linken Seite der Gleichung; Die nichtlineare Polarization P^{NL} auf der rechten Seite ist für den stimulierten Raman-Prozess zuständig. Sie hängt von der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung ab. Im Raman-Fall kann zu

$$P^{NL} = N \frac{\partial \alpha}{\partial q} \langle q \rangle E \quad (3.27)$$

vereinfacht werden.

Damit sind das molekulare System und die Propagation der Lichtfelder beschrieben worden. Jetzt soll die Wechselwirkung des molekularen Systems mit den Lichtfeldern diskutiert werden. Der stimulierte Raman-Prozess kann durch eine Zwei-Photonen- und Ein-Phonon-Wechselwirkung erklärt werden. Hier sind Raman-Streuung in höheren Ordnungen und die Dispersion des Materials vernachlässigt. Werden Schwingungsamplitude $\langle q \rangle$, elektromagnetisches Feld E und die Polarization P^{NL} als ebene Wellen angesetzt:

$$\langle q \rangle = \frac{1}{2} Q \exp [ik_v x - i\omega_v t] + c.c. \quad (3.28)$$

$$E = \frac{1}{2} (E_L \exp [ik_L x - i\omega_L t] + E_S \exp [ik_S x - i\omega_S t]) + c.c. \quad (3.29)$$

$$P^{NL} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) Q E_S \exp [ik_L x - i\omega_L t] + \frac{1}{2} N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) Q^* E_L \exp [ik_S x - i\omega_S t] \right) + c.c. \quad (3.30)$$

(der Index * bezeichnet die Variable bei $-\omega$, $Q^*(-\omega) = Q(\omega)$). In Gl. (3.24), (3.25) und (3.26) eingesetzt, kann die Lösung für stimulierte Raman-Streuung erhalten werden. Für nicht zu kurze Laserimpulse kann man damit zu einfachen Lösungen der Lichtimpulsentwicklung kommen.

Als Beispiel wird hier die Stokes Ramanstreuung behandelt. Für die transiente Stokes Raman-Streuung gelten die Differential-Gleichungen:

$$\frac{\partial Q(x, t)}{\partial t} + \frac{1}{T_2} Q = \frac{i}{4m\omega_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) E_L E_S^* (1 - 2n) \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial E_S(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{v} \frac{\partial E_S}{\partial t} = i \frac{\pi \omega_S}{c \mu_S} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) N E_L Q^* \quad (3.32)$$

Werden hier $t' = t - x/v$ und $x' = x$ (bewegtes Bezugssystem) und die Näherung $n = \bar{n}$ verwendet, können die obigen Differential-Gleichungen in folgende Gleichungen:

$$\frac{\partial Q^*(x', t')}{\partial t'} + \frac{1}{T_2} Q^* = -i \kappa_Q E_L^* E_S \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial E_S(x', t')}{\partial x'} = i \kappa_S E_L Q^* \quad (3.34)$$

mit

$$\kappa_Q = \frac{1}{4m\omega_v} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) (1 - 2\bar{n}); \quad \kappa_S = \frac{\pi \omega_S}{c \mu_S} N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \quad (3.35)$$

umgeschrieben werden. Die zwei Parameter κ_Q, κ_S sind proportional zur Polarisierbarkeit. Durch Integration dieser Differential-Gleichungen ist folgende Gleichung für das Stokes Feld E_S zu erhalten:

$$E_S(x', t') = E_{S0}(t') + \sqrt{\kappa_Q \kappa_S x'} E_L(t') \int_{-\infty}^{t'} \exp\left(-\frac{t' - t''}{T_2}\right) \frac{E_L^*(t'') E_{S0}(t'')}{\sqrt{W(t') - W(t'')}} I_1 dt'' \quad (3.36)$$

wobei I_1 eine von $W(t)$ abhängigen Bessel Funktion der ersten Ordnung ist, $W(t')$ ist die Energie des Anregungslicht bei der Zeit t' .

Das anti-Stokes-Raman-Signal kann auf ähnliche Weise wie das Stokes-Signal hergeleitet werden. Beim Raman-Loss-Effekt in der vorliegenden Arbeit entspricht das Fluoreszenzlichtfeld E_{Fl} dem anti-Stokes Ramanlichtfeld E_{AS} , und das Abfragelichtfeld E_{Pr} dem Erregungslichtfeld E_L . Unter der Annahme, dass die Energie des Anregungslicht konstant bleibt, kann der Term $W(t')$ und die Bessel Funktion der ersten Ordnung $I_1(W(t'))$ in der Gl. (3.36) als Konstante betrachtet werden. So kann Änderung des elektronischen Feldes ΔE_{Fl} vereinfacht und durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\Delta E_{Fl}(t) \propto -\sqrt{N} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) E_{Pr}(t) \int_{-\infty}^t E_{Fl}(t') E_{Pr}(t') \exp\left(-\frac{t - t'}{T_2}\right) dt' \quad (3.37)$$

Daraus ist zu erkennen, dass der Inverse-Raman-Effekt proportional zur Polarisierbarkeit der Raman-Mode und der Konzentration der Moleküle ist. Dieses Effekt kann prinzipiell bei allen Raman-Moden des Probenmoleküls und Lösungsmittels beobachtet werden. Weiter verdeutlicht diese Formel noch einmal, dass das Inverse-Raman-Effekt nur entstehen wird, wenn die zwei Lichtfelder E_{Fl} und E_{Pr} in der Probe simultan auftreten.

In der vorliegenden Arbeit wird die Änderung des zeitintegrierten Fluoreszenzspektrum als Funktion der Verzögerungszeit der Fluoreszenz und des Abfrageimpulses aufgenommen. Für eine schwache Reduktion $\Delta E_{Fl}(t)$ ist die relative Intensitätsänderung des Fluoreszenzspektrums gegeben durch:

$$\Delta I_{Fl} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} E_{Fl}(t) \Delta E_{Fl}(t) dt \quad (3.38)$$

$$\propto \int_{-\infty}^{+\infty} E_{Fl}(t) E_{Pr}(t) dt \int_{-\infty}^t E_{Fl}(t') E_{Pr}(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{T_2}\right) dt' \quad (3.39)$$

Im Folgenden werden die verschiedenen Situationen diskutiert:

1. $t_p < \tau_{Fl}$: Wenn die Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} länger als Anregungs- und Abtast-Impulslänge t_p ist, kann E_{Fl} in der zweiten Integration nach vorne gezogen werden. So kann Gl. (3.38) in

$$\Delta I_{Fl} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_{Fl}(t) \cdot \left(E_{Pr}(t) \int_{-\infty}^t E_{Pr}(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{T_2}\right) dt' \right) dt \quad (3.40)$$

umgeschrieben werden. Es ist zu erkennen, dass das zeitintegrierte Raman-Loss-Signal proportional zur zeitlichen Integration des Produktes aus Fluoreszenzintensität und dem Term in der runden Klammer ist. Diese Gleichung ist sehr ähnlich wie die Gl. (3.8). Hier wirkt der Raman-Loss-Prozeß als optisches Tor. So kann der Verlauf $I_{Fl}(t)$ und damit die Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} direkt durch den Zerfall der Reduktion ΔI_{Fl} auf dem Fluoreszenzspektrum als eine Funktion von der Zeitdifferenz t_d bestimmt werden.

2. $t_p > \tau_{Fl}$ oder $t_p \sim \tau_{Fl}$: Wenn τ_{Fl} im Bereich von oder kürzer als Anregungs- und Abtastimpulslänge t_p ist, wird die Situation komplizierter. In diesem Fall kann die Phasenrelaxationszeit T_2 der Ramansmode das Signal ΔI_{Fl} beeinflussen. Hier werden zwei extremen Fälle diskutiert:

- a) $T_2 \ll t_p$: In einem kompletten stationären Fall, d. h. wenn die Abfrageimpulslänge nicht nur viel länger als die Fluoreszenzlebensdauer, sondern auch als die Phasenrelaxationszeit der Schwingungsmoden ist, ist das Signal ΔI_{Fl} eine Faltung von Intensität des Anregungs- und Abtastimpulses. Deshalb kann die Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} (mit Einschränkungen) durch eine Entfaltung der Experimentierdaten erhalten werden.

- b) Wenn die Phasenrelaxationszeit T_2 ähnlich groß wie die Anregungs- und Abtastimpulslänge t_p ist, muß unter Berücksichtigung der Impulsdauer t_p und Phasenrelaxationszeit T_2 eine detaillierte Simulation des Signals ΔI_{Fl} durchgeführt werden.

3.2 Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern mittels des Raman-Loss-Effekts

3.2.1 Spektrale Eigenschaft der Fluorophore

Zur Demonstration der neuen Methode wurden folgende Fluorophore verwendet: Triiodid (I_3^-), para-Nitroanilin (pNA) und 1,1-Dimethyl-para-Nitroanilin ($pDNA$).

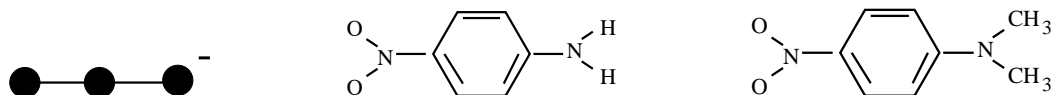


Abbildung 3.7: Valenzstrichformel von Triiodid (links), para-Nitroanilin (mitte) und 1,1-Dimethyl-para-Nitroanilin (rechts).

Obwohl die drei Moleküle chemisch sehr unterschiedlich sind, sind ihre photophysikalischen Parameter ähnlich. Alle drei Moleküle zeigen um 400 nm einen erlaubten optischen Übergang mit Extinktionskoeffizienten um $10,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (siehe Abb. 3.8). Die Fluoreszenzspektren von allen drei Molekülen sind breit, strukturlos und dehnen sich bis 800 nm aus. Die Fluoreszenz ist jeweils stark unterdrückt (niedrige Quantenausbeute von ca. 10^{-4}). Dies weist darauf hin, dass ein schneller strahlungsloser Prozess stattfindet und die Fluoreszenzlebensdauern der drei Moleküle im Sub-Pikosekundenbereich liegen.

Für Triiodid in Ethanol ist eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von ca. 200 fs bestimmt worden [BWR92, KV96]. Die jeweilige Lebensdauer des angeregten Zustandes von pNA und $pDNA$ in Buthanol wurde aus dem Abklingen der stimulierten Emission zu 0.58 ps und 1 ps bestimmt [KSHE01].

Die Fluoreszenzlebensdauern τ_{Fl} spiegeln sich auch in den Intensitäten der Fluoreszenzspektren wider. Die Exktinktionskoeffizienten und damit die strahlende Lebensdauer τ_r aller Fluorephore sind ungefähr gleich. Daher sollten sich die Fluoreszenz-Quantenausbeute nach Gl. (3.7) wie die Fluoreszenzlebensdauer verhalten, d.h. die spektralen Integrale über die Fluoreszenzspektren sollen proportional zu ϕ_{Fl} sein. Sie verhalten sich wie $\phi_{pDNA} : \phi_{pNA} : \phi_{I_3^-} = 10 : 4 : 1$ und entsprechen etwa den Verhältnissen der Fluoreszenzlebensdauern.

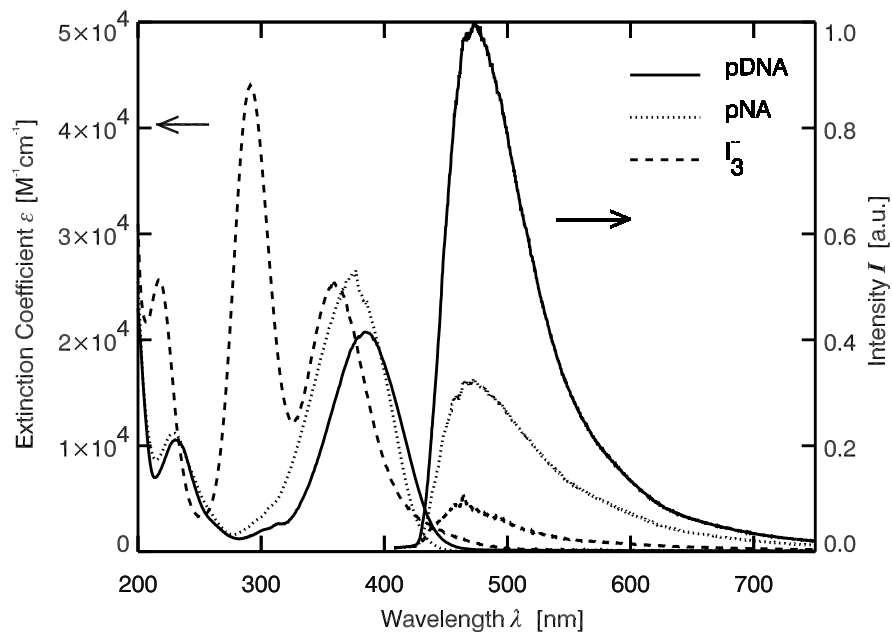


Abbildung 3.8: Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Moleküle: Triiodid (I_3^-) in Ethanol, para-nitroaniline (pNA) in Butanol, und N,N-dimethyl-para-nitroaniline (pDNA) in Butanol. Die Anregung erfolgte bei 407 nm. Die Fluoreszenzspektren sind bzgl. der spektralen Empfindlichkeiten und der Ramanlinien der Lösungsmittel korrigiert und auf die Belichtungszeit und die Anregungsenergie normiert. Die scharfen Spikes in den Emissionsspektren sind Artefakte der Subtraktion der Ramanbanden der Lösungsmittel.

Der Raman-Loss-Effekt wird zunächst mit Messungen an I_3^- in Ethanol illustriert. In der Abb. 3.9 ist das Fluoreszenzspektrum von I_3^- zusammen mit der spektralen Lage des Abfrage-Lasers dargestellt. Im unteren Teil der Abb 3.9 ist der Bereich um 660 nm vergrößert dargestellt. Diese Wellenlänge entspricht einer spektralen Verschiebung relativ zum Abfrage-Laser von 2910 cm^{-1} . Bei einer negativen Verzögerungszeit, d.h. wenn der Anregungsimpuls (407 nm) vor dem Abfrageimpuls (815 nm) in die Probe einstrahlt oder der Abfrageimpuls abgeblockt wird, erhält man ein strukturloses Emissionsspektrum (durchgezogene Linie). Wenn der Abfrageimpuls während der Emission der Probe in die Probezelle eintritt, ist eine Reduktion im Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) zu beobachten.

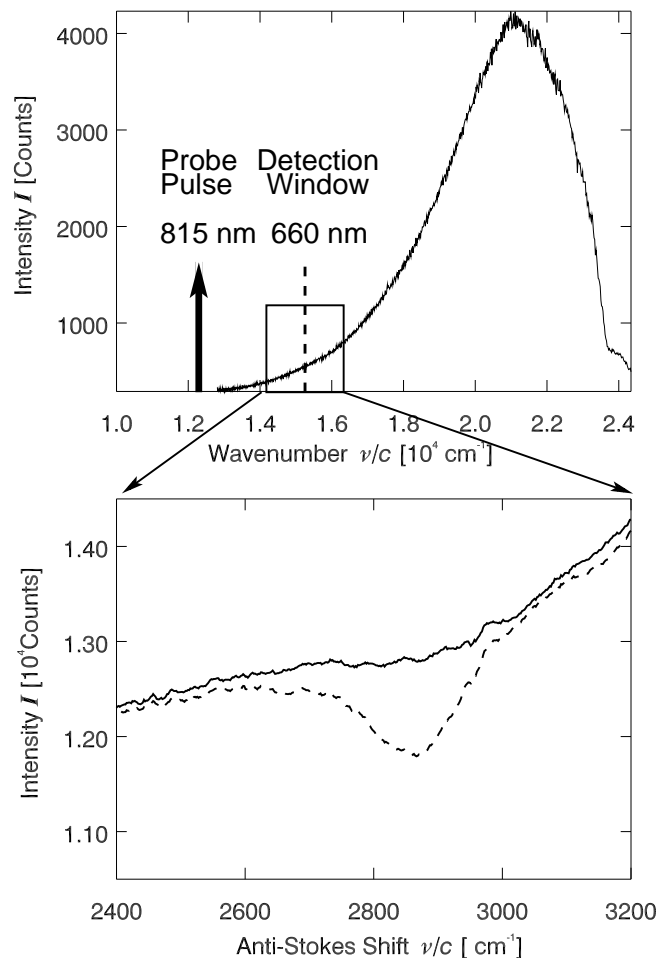


Abbildung 3.9: Emissionsspektrum von I_3^- in Ethanol bei Anregung bei 407 nm. Oben: Emissionsspektrum ohne Abfrageimpuls. Unten: Ausschnitt in dem Emissionsspektrum. Die durchgezogene Linie stellt das bei negativer Verzögerungszeit $t_d = -\infty$ aufgenommene Fluoreszenzspektrum dar. Die gestrichelte Linie stellt das Emissionsspektrum bei $t_d = 0$ dar, d.h. wenn Pump- und Abfrageimpuls gleichzeitig in die Probe einstrahlen. Eine Reduktion bei 2910 cm^{-1} aufgrund des Inversen Raman-Effekts ist deutlich zu erkennen.

Die Frequenzabhängigkeit der Reduktion wird deutlicher, wenn das Untergrundsignal vom dem Emissionsspektrum subtrahiert wird. Das Ergebnis sieht man als die durchgezogene Linie in Abb. 3.10 (oben). Neben dieser großen Reduktion ist noch eine Reduktion mit kleiner Amplitude um 3300 cm^{-1} zu erkennen. Ein Vergleich mit dem konventionellen Raman-Spektrum des Lösungsmittels Ethanol (Abb. 3.10 oben) ermöglicht die Zuordnung dieser Signalreduktion. Das konventionelle Spektrum zeigt neben der relativ scharfen Linie um 2900 cm^{-1} (CH-Streck-Schwingung [Sch95]) eine breite Bande um $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ (OH-Streck-Schwingung [Sch95]).

Wegen der großen spektralen Breite des Abfrageimpulses ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) sind die nahe beieinander liegenden Ramanmoden im zeitaufgelösten Experiment spektral nicht aufgelöst. Wenn das stationäre Raman-Spektrum mit einem 100 cm^{-1} breiten Fenster gefaltet wird, erhält man die gestrichelte Kurve. Damit erkennt man die fast identischen Verläufe des Raman-Spektrums und der Reduktion der Fluoreszenzemission ΔI_{Fl} .

Die Tatsache, dass die Reduktion im Fluoreszenzspektrum ΔI_{Fl} beim Zeitnullpunkt vom Inversen Raman-Effekt herrührt, wird zusätzlich durch den Isotopen-Effekt² untermauert. Ersetzt man das Lösungsmittel Ethanol durch voll deuteriertes Ethanol, dann verschiebt sich die große Reduktion zu $\approx 2100\text{ cm}^{-1}$ und stimmt wieder mit dem stationären Raman-Spektrum überein (siehe Abb. 3.10 unten).

²Die Frequenz der molekulare Schwingung ω in harmonischer Näherung ist $\omega = \sqrt{k/\mu}$. k ist die Kraftkonstanz des Oszillators und μ die reduzierte Masse. Daraus ist zu folgen, die Frequenz einer CH-Schwingung \sim das $\sqrt{2}$ -fach einer CD-Schwingung ist.

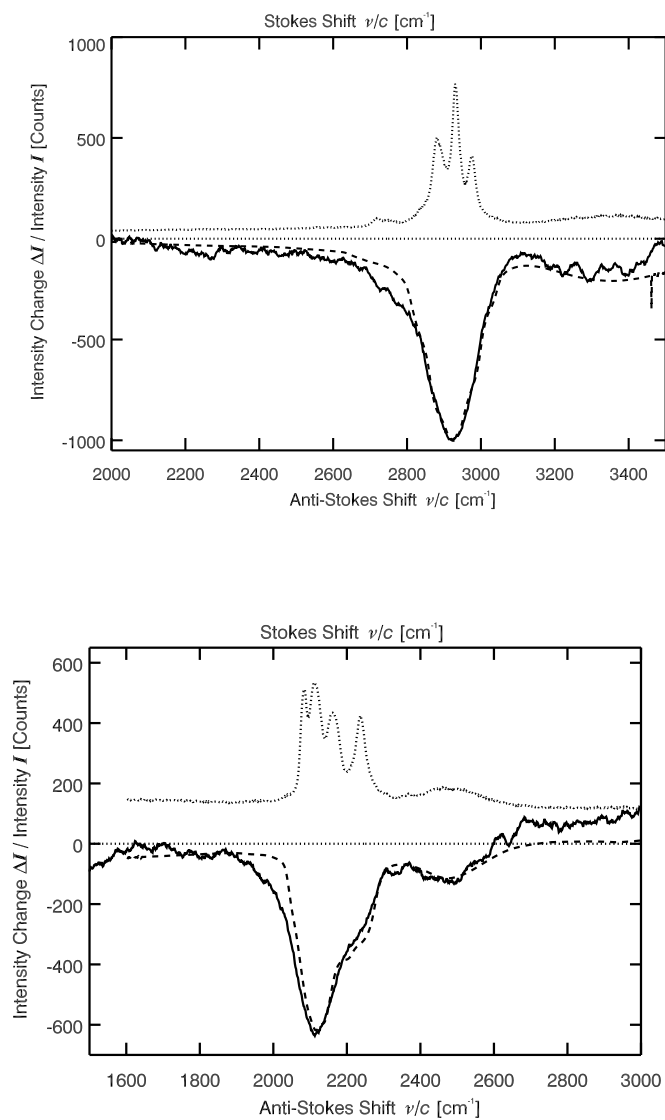


Abbildung 3.10: Vergleich des Inversen Raman-Effekts mit dem stationären Ramanspektrum von I_3^- in Ethanol (oben) und voll deuteriertem Ethanol (unten). Die durchgezogene Kurven sind die Emissionsspektren von I_3^- in Ethanol und voll deuteriertem Ethanol bei $t_d = 0$ abzüglich des Emissionsspektrums bei $t_d = -\infty$. Die gepunktete Kurven zeigen die stationären Ramanspektren der Lösungsmittel. Eine Faltung des stationären Ramanspektrums mit einem spektralen Fenster mit einer Breite von 100 cm^{-1} (entspricht der Bandbreite des Abfrageimpulses) ergibt die gestrichelte Kurve.

3.2.2 Einfluss der Abfrageintensität

Zur Optimierung der Signalamplitude wurde ihre Abhängigkeit von der relativen Polarisation des Anregungs- und Abfragelichtes sowie von der Intensität des Abfragelichtes untersucht. Dazu wurde bei paralleler und senkrechter Polarisation und konstanter Anregungs-Intensität die Abfrage-Intensität variiert und die Amplitude des Raman-Loss-Effektes gemessen. Diese Messungen wurden an Triodid durchgeführt (Abb. 3.11).

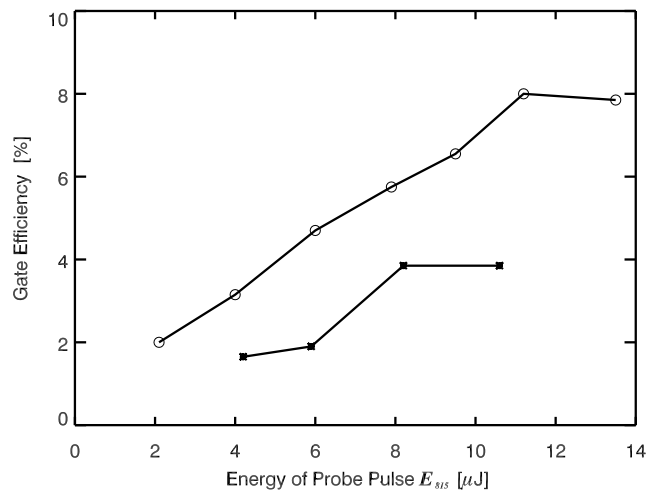


Abbildung 3.11: Relative Amplituden des Raman-Loss-Effekts in Abhängigkeit von der Energie des Abfrageimpulses und der relativen Polarisationen der Anregungs- und Abtastimpulse. Die mit Kreisen dargestellten Meßwerte wurden bei paralleler Polarisation zwischen Anregungs- und Abtastimpulsen bestimmt, die mit Kreuzen bei senkrechter Polarisation.

Es ist zu erkennen, dass in beiden Fällen die Amplituden der Reduktion zunächst linear mit der Abfrage-Intensität anwachsen. Unter vorliegenden experimentellen Bedingungen wird die Sättigung für parallele Polarisation bei einer Abfrageimpuls Energie von $\sim 10 \mu\text{J}$ erreicht. Die relative Amplitude der Reduktion beträgt hier bei $\sim 10 \%$. Die Experimente zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern wurden im linearen Bereich durchgeführt.

Der relativ niedrige Sättigungswert von $\sim 10 \%$ rührt hier hauptsächlich von den experimentellen Parametern her; es gibt aber auch prinzipielle Einschränkungen, die zu niedrigen Sättigungswerte führen.

Das Verhältnis des Fokaldurchmessers des Abfragelaserbündels r_{pr} ($= 0.2 \text{ mm}$) zu dem des Anregungslaserbündels r_{pu} ($= 0.45 \text{ mm}$) ist $1:2.25$. Deswegen kann höchstens $1/2.25^2 \approx 20 \%$ der Abfragephotonen zum Raman-Loss-Effekt beitragen.

Prinzipiell wird der Maximum des Raman-Loss-Signals durch zwei Beiträge limitiert: (i) die Fluoreszenzlebensdauer des Fluorophors und (ii) die Effekte der Polarisation.

(i) Die gesamte (zeitlich integrierte) Fluoreszenzintensität I_{Fl} ist proportional zu der Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} . Weil die Amplitude des Raman-Loss-Effekts wie in Gl. (3.37) und (3.38) beschrieben eine Faltung der Fluoreszenzemission mit dem Abfrageimpuls ist, ist der Raman-Loss-Effekt proportional zu der Apparaturfunktion τ_{cc} . Daher ist die maximale relative Amplitude der Reduktion:

$$\frac{\Delta I_{Fl}}{I_{Fl}} \propto \frac{\tau_{cc}}{\tau_{Fl}}$$

Eine schematische Darstellung dieses Effekts ist in Abb. 3.12 gezeigt.

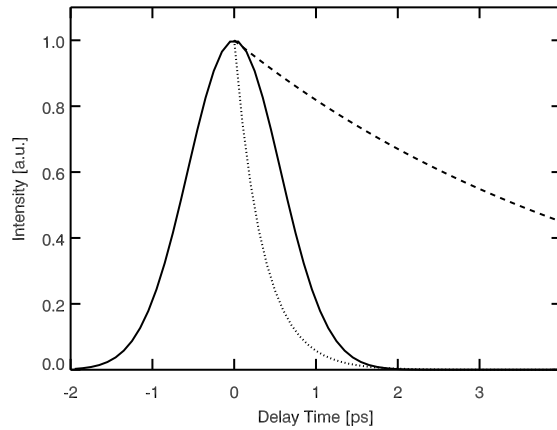


Abbildung 3.12: Zur Abhängigkeit der Amplitude des Raman-Loss-Effekts von der Fluoreszenzlebensdauer. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Abfrageimpuls, die gestrichelte Fluoreszenz mit einer längeren Fluoreszenzlebensdauer, die gepunktete Linie Fluoreszenz mit einer kürzeren Fluoreszenzlebensdauer. Man sieht deutlich, dass für lange Fluoreszenzlebensdauern nur ein geringer Anteil der Fluoreszenzemission durch den Raman-Loss-Effekt beeinflusst wird.

(ii) Ein weiterer Grund für die Sättigung liegt in der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Polarisationsrichtung. Bei (nicht entarteten) elektronischen Übergängen erzeugt ein linear polarisierter Anregungsimpuls eine Fluoreszenzintensität, die parallel zur Anregungspolarisation 3-fach größer ist als senkrecht dazu [FMR76]:

$$I_{\parallel,fl} : I_{\perp,fl} = 3 : 1.$$

Bei paralleler Polarisation des Abfragelasers und unter der Annahme, dass die Ramanbande *nicht* depolarisiert ist, kann die Signalreduktion damit nur max. 75 %

betragen. Wenn alle drei Effekte berücksichtigt sind, ergibt sich eine gute Übereinstimmung des gemessenen Sättigungswerts ($\sim 10\%$) mit dem geschätzten Wert ($20\% \cdot 75\% = 15\%$).

Abb. 3.11 zeigt, dass im linearen Bereich die Signalreduktion bei parallelen Polarisation des Anregungs- und Abfragelichtes $\Delta I_{Fl,\parallel}$ das Signal ~ 2.5 -fach so groß ist wie bei senkrechter Polarisation $\Delta I_{Fl,\perp}$. Dieses Verhältnis zwischen senkrecht und parallel ist nah an dem Wert von 3:1, der aus der Polarisation des Fluoreszenzlichtes folgt. Für eine genauere Betrachtung wird in Folgenden auch das Depolarisationsverhältnis der Ramanbanden berücksichtigt. Der Depolarisationsgrad ρ bei Beobachtungsrichtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des anregenden Lichts (welcher im konventionellen Raman-Spektrum gemessen wurde), ergibt für Ethanol bei 2900 cm^{-1} mit einer Bandbreite von 100 cm^{-1} ein mittleres ρ von 0.23 (ρ von 3 Ramanmoden bei 2877 , 2928 und 2974 cm^{-1} beträgt jeweils 0.1, 0.15 und 0.6 mit relativen Intensität von 52, 83 und 36 [SM75]). Unter der Annahme, dass der Depolarisationsgrad ρ bei Beobachtungsrichtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Erregungslichtes das Doppelte des parallelen Falles ist³, ergibt sich für Ethanol im experimentellen Aufbau der vorliegenden Arbeit ein Wert von 0.11. Die Intensität der Ramanstreuung in paralleler Richtung zur Abfragepolarisation ist um $(1/\rho)$ höher als senkrecht dazu. Das heißt also, dass die $I_{\parallel,raman} : I_{\perp,raman} \sim 10 : 1$. Nimmt man an, dass die Signalamplitude des stimulierten Raman-Effektes bilinear von den parallelen Komponenten der Fluoreszenz und der Ramanstreuung abhängt, dann lassen sich die Signale mit den folgenden Gleichungen abschätzen. Für parallele Richtung der Anregungs- und Abtastimpulse ein erwartete Raman-Loss-Signal

$$\Delta I_{Fl,\parallel} \approx I_{\parallel,raman} \cdot I_{\parallel,fl} + I_{\perp,raman} \cdot I_{\perp,fl} \approx 10 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \approx 31.$$

Auf ähnlichen Weise ergibt sich Raman-Loss-Signal unter senkrecht polarisierten Anregungs- und Abtastimpulse

$$\Delta I_{Fl,\perp} \approx I_{\parallel,raman} \cdot I_{\perp,fl} + I_{\perp,raman} \cdot I_{\parallel,fl} \approx 10 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \approx 13.$$

So ist ein Verhältnis von $\Delta I_{Fl,\parallel} : \Delta I_{Fl,\perp} \approx 2.4$, was mit dem gemessenen Wert sehr gut übereinstimmt.

³Depolarisationsgrad ρ_{\perp} bei Beobachtungsrichtung senkrechten zu Ausbreitungsrichtung des Erregungslicht ist durch

$$\rho_{\perp} = \frac{6\gamma}{45\alpha + 7\gamma}$$

und ρ_{\parallel} bei parallelen Richtung durch

$$\rho_{\parallel} = \frac{3\gamma}{45\alpha + 4\gamma}$$

gegeben. Der isotrope Teil α steht für dem Teil der Ramanstreuung, bei der die Polarisationsrichtung parallel zu eingestrahlt Lichtfelder ist und der anisotrope Teil γ für den Teil, bei der die Polarisationsrichtung gedreht ist.

3.2.3 Zeitliches Verhalten des Raman-Loss-Effektes

Die Zeitverläufe des Raman-Loss-Effektes wurden an den drei verschiedenen Proben untersucht. Die Amplitude der Reduktion in dem Fluoreszenzspektrum wurden als Funktion der Verzögerungszeit für die in Abschnitt 3.2.1 erwähnten Fluoresphore vermessen. Ähnlich wie Triiodid in Ethanol liegen intensive Raman-Loss-Signale für *p*NA und *p*DNA in Butanol um 2900 cm^{-1} . Sie können der CH-Streckschwingung des Lösungsmittels Butanol zugeordnet werden können. Die Zeitverläufe dieser Reduktion sind in Abbildung 3.13, 3.14 dargestellt.

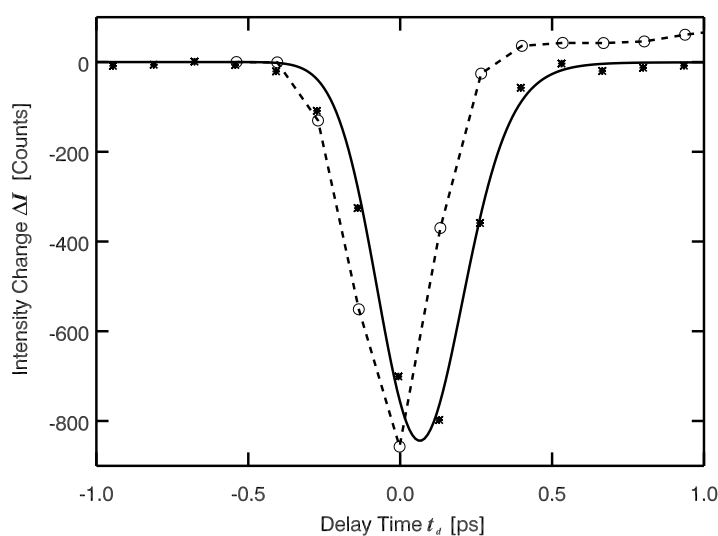


Abbildung 3.13: Zeitverlauf des Inversen Raman-Effekts von I_3^- (durchgezogene Linie). Die gepunktete Linie repräsentiert die Kreuzkorrelationsfunktion, die durch Zwei-Photonen-Absorption in Methynaphthalin bestimmt wurde.

3.2 Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern mittels des Raman-Loss-Effekts

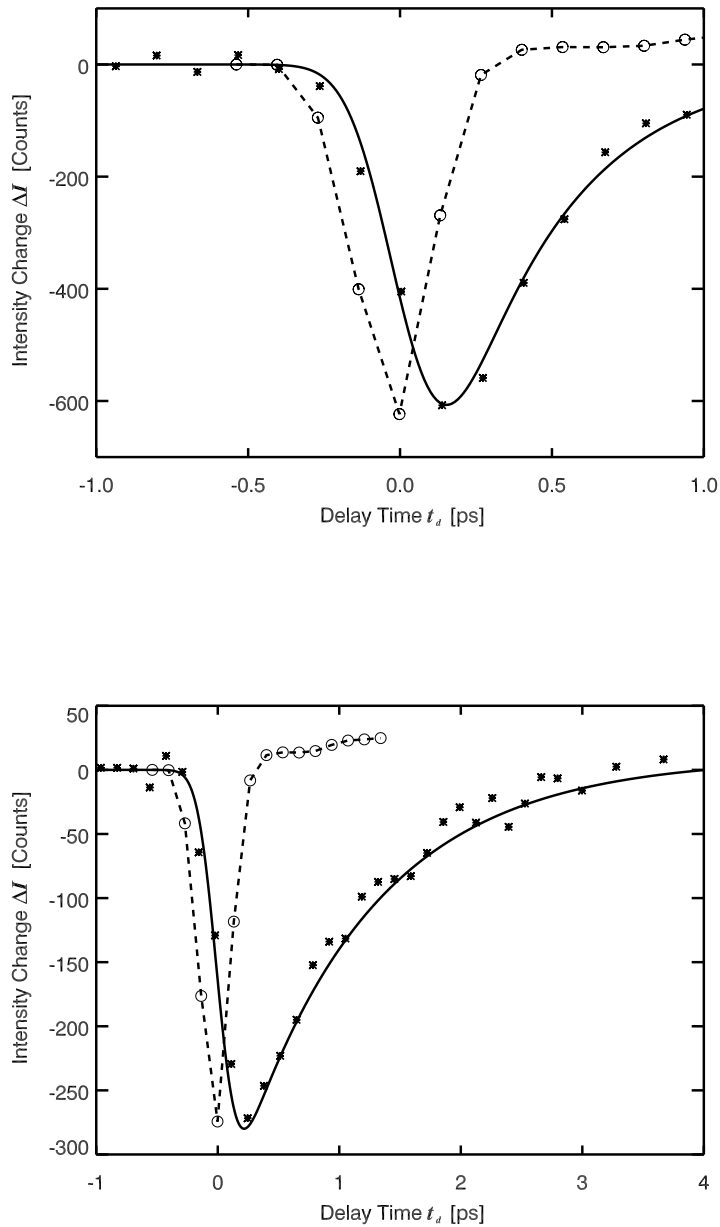


Abbildung 3.14: Zeitverlauf des Inversen Ramaneffekts von para-Nitroanilin (oben) und N,N-dimethyl-para-Nitroanilin (unten). Die durchgezogene Linien repräsentieren die Meßdaten und die gepunktete Linien die Kreuzkorrelationsfunktion, die durch Zwei-Photonen-Absorption Methode in Methynaphthalin bestimmt wurde.

In den Abbildungen werden die Messdaten (Sternen) mit der Apparatfunktion (offene Kreise) verglichen. Die durchgezogene Linien stellen Anpassungen dar. Der zeitliche Verlauf von $\Delta I_{Fl}(t)$ wurde als eine Faltung einer abklingenden Exponentialfunktion mit einer Gauß-Funktion modelliert. Die Exponentialfunktion repräsentiert den Zerfall des Fluoreszenzlichts. Die Gauß-Funktion stellt die Apparatfunktion dar.

Durch diese Anpassungen erhält man eine Fluoreszenzlebensdauer (τ_{Fl}) von 100 fs für I_3^- , 400 fs für pNA und 1.1 ps für $pDNA$. Alle Werte stimmen mit den Literaturwerten gut überein (Siehe Tab. 3.1). Der gemessene Wert von I_3^- ist etwas kürzer als der Literaturwert [KSHE01]. Das könnte auf die relativ breite Apparatfunktion des hier verwendeten Experiments (in [KSHE01] FWHM=60 fs) zurückgeführt werden.

Molekül	τ_{Fl} (Raman-Loss)	$\Delta I_{Fl}/I_{Fl}$	τ_{Fl} (Literatur)
I_3^-	100 fs	6 %	~ 200 fs [BWR92, KV96]
pNA	400 fs	2 %	580 fs [KSHE01]
$pDNA$	1.1 ps	1 %	1 ps [KSHE01]

Tabelle 3.1: Vergleich der Messergebnisse mit den Literaturwerten

Wie im Abschnitt 3.2.2 diskutiert wird, ist die relative Amplitude des Raman-Loss-Signals im Fluoreszenzspektrum proportional zum Verhältnis von Apparatfunktion und Fluoreszenzlebensdauer $\sim \tau_{cc} / \tau_{Fl}$. Dies wird von Experiment recht gut wiedergegeben. Für einen Abfrageimpuls mit einer Energie von $8 \mu J$, gerade unter der Sättigungsgrenze, sind folgende relative Signalhöhen $\Delta I_{Fl}/I_{Fl}$ zu beobachten: $I_3^- \sim 6\%$, $pNA \sim 2\%$ und $pDNA \sim 1\%$. Aus der obigen Betrachtungen folgt, dass für Moleküle mit langlebigen angeregten Zuständen die relative Amplitude des Raman Loss Signals auf dem Fluoreszenzuntergrund zu klein ist, um damit die Fluoreszenzlebensdauern zu bestimmen. Hierzu gibt es jedoch andere einfachere Methoden wie z.B. das Time Correlated Single-Photon-Counting [Rul98] und die Streackkamera [Dem99].

3.2.4 Einfluss von der Phasenrelaxationszeit T_2

Die Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} von I_3^- ist deutlich kürzer als die Apparatefunktion ($\tau_{cc} = 300$ fs). Wie im Abschnitt 3.1.6 diskutiert wird, kann die Phasenrelaxationszeit T_2 unter diesen Bedingungen wichtig werden. In Abb. 3.15 ist der Einfluss von T_2 auf den Raman-Loss-Effekt durch eine Simulation dargestellt.

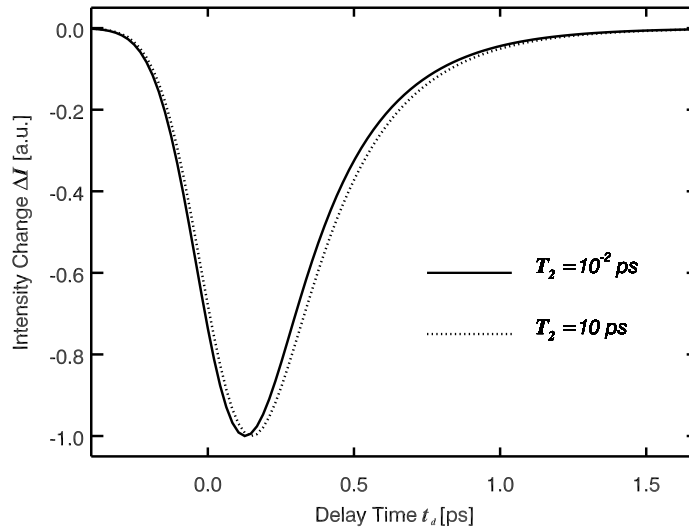


Abbildung 3.15: Simulation des Inversen Raman-Effekts mit verschiedenen T_2 . Der Verlauf der beiden Simulationen sind ähnlich, ausser einer leichten Peakverschiebung um ~ 20 fs.

Die Simulation basiert auf den Gleichungen (3.37) und (3.38) und wird für eine Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} von 250 fs durchgeführt. In der Simulation wird der zeitliche Verlauf des Fluoreszenzlichts $E_{Fl}(t)$ als eine Faltung von einer abklingenden Exponentialfunktion mit der Zeitkonstant τ_{Fl} mit einer Gaußfunktion, die den Anregungsimpuls repräsentiert, dargestellt. Das Abfragelichtfeld $E_{Pr}(t)$ wird ebenfalls durch eine Gaußfunktion repräsentiert. Die Impulslänge (FWHM) von Anregungs- und Abfragelaser ist durch die Kreuzkorrelation τ_{cc} für 210 fs ($= \tau_{cc} / \sqrt{2}$) bestimmt. Die Simulation wird für zwei Phasenrelaxationszeiten T_2 (10 fs, 10 ps) durchgeführt. Die durchgezogene Linie gilt für 10 fs. Ihr Zeitverlauf ist identisch mit der einer einfachen Faltung der Kreuzkorrelationsfunktion mit τ_{cc} mit einer abklingenden Exponentiellfunktion mit der Zeitkonstant τ_{Fl} . Die gepunktete Linie gilt für $T_2 = 10$ ps, diese Zeit stellt die Obergrenze der Phasenrelaxation der CH-Streckschwingung dar [KOK⁺00]. Beide Kurven haben einen fast gleichen Verlauf. Die Peaks sind lediglich um 20 fs verschoben. Das zeigt den geringen Einfluss von T_2 auf die bestimmte Fluoreszenzlebensdauer und damit die Sicherheit der Meßmethode. Das Vernachlässigen

des Einflusses von T_2 führt zu einer maximale Überschätzung der Fluoreszenzlebensdauer von $\sim 10\%$.

Wie im Abschnitt 3.2.3 ausgeführt ergibt sich für I_3^- bei Vernachlässigung von T_2 eine Fluoreszenzlebensdauer von 100 fs. Aus den obigen Überlegungen folgt, dass die tatsächliche Lebensdauer etwas kleiner sein kann. Für Moleküle mit längeren Fluoreszenzlebensdauern kann τ_{Fl} direkt aus dem Zerfall des Signals hergeleitet werden. Hier hat die Phasenrelaxationszeit T_2 keinen Einfluß auf die Präzision der Lebensdauerbestimmung.

3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine neue Methode zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern in Sub-Pikosekunden bis Pikosekunden Bereich vorgestellt. Die Methode beruht auf dem Raman-Loss-Effekt.

Die Methode eignet sich zur Untersuchung von kurzen Fluoreszenzlebensdauern. Durch die räumliche Zusammenlegung des optischen Tors (Lösungsmittel) und dem Ort der Anregung entfallen die bei anderen optischen Methoden üblichen komplexe experimentellen Aufbauten. Die Methode erfordert nur einen einfachen konventionellen Anregung-Abtast-Aufbau. Die Zeitauflösung dieses Experiments liegt im Bereich der Impulsdauer. Sie kann bei geeignet kurzen Lichtimpulsen ohne Problem auch auf den Zeitbereich von zehn-Femtosekunden ausgedehnt werden.

4 Transiente nicht-resonante anti-Stokes Raman-Spektroskopie

In diesem Kapitel wird ein erstes Experiment zur zeitaufgelösten nicht-resonanten anti-Stokes Raman-Spektroskopie nach optischer Anregung vorgestellt. Mit Hilfe dieser Methode kann die Dynamik der Schwingungsbesetzungen und somit die intra- und intermolekulare Schwingungsenergieumverteilung in Molekülen nach ultraschnellen photochemischen und photophysikalischen Prozessen untersucht werden. Die optische Anregung präpariert dabei heiße Zustände, deren Dynamik durch die nicht-resonante anti-Stokes Raman Spektroskopie beobachtet wird.

4.1 Messung von Schwingungsanregungen

4.1.1 Einleitung

Die Schwingungsenergieumverteilung spielt eine wichtige Rolle in photophysikalischen und photochemischen Prozessen. Durch Schwingungsenergieumverteilung kann die Energie von nichtreaktiven Moden in reaktive Moden transformiert und dadurch chemische Prozesse initiiert werden. Die Geschwindigkeit und die Effizienz der chemischen Reaktionen werden u.a. dadurch bestimmt, wie schnell die Schwingungsenergie innerhalb eines Moleküls umverteilt werden kann [Atk90]. Moleküle in heißen Zuständen oder heiße Produkt-Moleküle geben wiederum durch Schwingungsenergieumverteilung ihre Energie an die Moleküle in der Umgebung ab und kühlen sich dadurch ab. Verständnis über die Schwingungsenergieumverteilung könnte es ermöglichen, chemische Reaktionen und Bindungsbrüche durch geeignet gewählten Lichtimpulse gezielt zu steuern [ABB⁺98, BBK⁺99].

Um die Besetzungsrelaxation einer Schwingungsmode zu untersuchen, wird zunächst ein angeregter (heißer) Zustand präpariert. Für die Präparation eines heißen Schwingungszustandes im elektronischen Grundzustand (heißer Grundzustand) gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit besteht in der Absorption eines Photons im infraroten oder ultravioletten und sichtbaren (UV/Vis) Bereich. Absorption eines (resonanten) infraroten Photons ermöglicht eine selektive Anregung von einer spezifischen Schwingungsmoden. Diese Methode wird häufig für die Untersuchung der Schwingungsdynamik verwendet [HGW00, ID00b]. Bei der vorliegenden Arbeit wird die Präparation des initialen heißen Schwingungszustandes durch optische Anregung (UV/Vis) durchgeführt.

Durch Absorption eines optischen Photons wird ein Molekül in einen elektronischen Anregungszustand gebracht. Dieser Zustand kann durch Fluoreszenz (nicht

gezeichnet) oder durch strahlungslose Prozesse wie innere Konversion und Photochemie entvölkert werden (Abb. 4.1). Dabei wird die elektronische Anregungsenergie teilweise (Photochemie) oder vollständig (innere Konversion) in Schwingungsenergie umgewandelt. Die Schwingungsenergie kann durch intra- oder intermolekulare Umverteilung relaxieren.

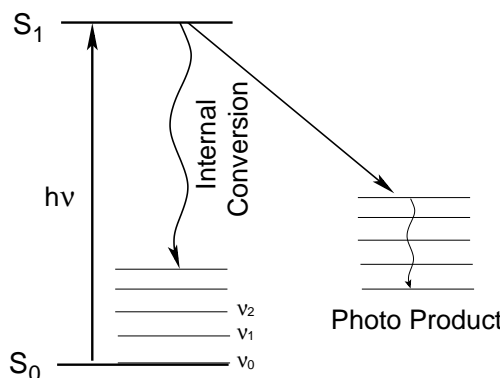


Abbildung 4.1: Präparation des heißen Grundzustandes nach optischer Anregung

Es gibt verschiedene Methoden, die Besetzungsrelaxation des heißen Grundzustandes, der durch den Anregungsimpuls präpariert worden ist, zu verfolgen. Folgende Methoden sind u. a. zur Untersuchung der Schwingungsdynamik geeignet:

- zeitaufgelöste Spektroskopie in UV/Vis Bereich
- zeitaufgelöste Infrarot Spektroskopie
- zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie

4.1.2 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie im UV/Vis Bereich

Die zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie im UV/Vis Bereich wird häufig zur Untersuchung von ultraschnellen photochemischen und photophysikalischen Prozessen verwendet [KSHE01, SRSH93, HFSS98, STZ97, KSF⁺00]. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 1.1 dargestellt. Zur Abfrage dient ein spektral breiter Laserimpuls. Die zeitliche Änderung des Transmissionspektrums wird gemessen.

Das Prinzip dieser Messung wird anhand von Abb. 4.2 erklärt. Der für die Absorption des Abfragelichtes verantwortliche elektronische Übergang erfolge zwischen den Zuständen S_0 und S_1 . Vor der Bildung des heißen Grundzustandes seien alle Moleküle in Schwingungsgrundzustand; der elektronische Übergang ist relativ hoch frequent. Werden nun die Schwingungen des Grundzustandes angeregt, so verschiebt sich die $S_0 - S_1$ Resonanz zu kleinerer Frequenzen. Da außerdem meist mehrere Schwingungsquanten angeregt werden, verbreitet sich das Absorptionsspektrum

auch. Aus der Dynamik dieser Verschiebung und Verbreitung lassen sich Rückschlüsse auf die Schwingungsdynamik ziehen.

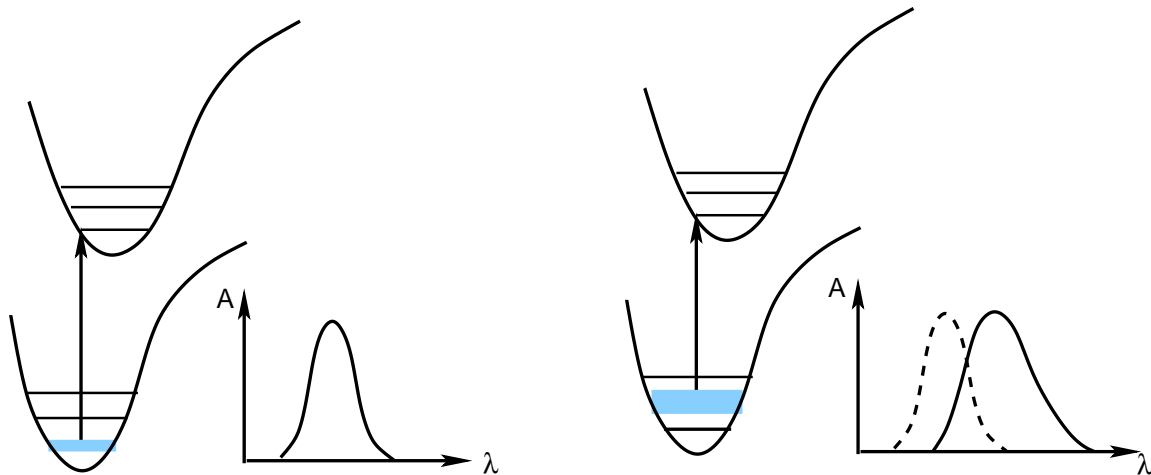


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Untersuchungsprinzips der Schwingungsdynamik durch optischen Absorptionsspektrum. Links: Übergang aus Schwingungsgrundzustand des Zustandes S_0 in S_1 und sein Absorptionsspektrum. Rechts: Übergang aus angeregten Schwingungszuständen des Zustandes S_0 in S_1 und entsprechenden Absorptionsspektrum.

Diese ist in folgenden am Beispiel von *pNA* in Abb. 4.3 dargestellt [KSHE01]. Der elektronische Anregungszustand von *pNA* zerfällt hauptsächlich durch interne Konversion innerhalb weniger 100 fs. Frühe Prozesse (< 1 ps) werden hier nicht dargestellt. Hier sind die korrigierten transienten Absorptionsspektren (abzüglich des Grundzustand-Ausbleichen) dargestellt. Hier ist die Relaxation der heißen Grundzustände des Moleküls deutlich durch eine Blauverschiebung bei gleichzeitiger Abnahme der Bandbreite bzw. Zunahme der Höhe der transienten Absorptionsbanden zu erkennen. Aus dieser Verschiebung und der Änderung der Bandbreite der Absorptionsbanden kann die Dynamik der Schwingungsbesetzung ermittelt werden. Aus dem Vergleich der zeitlichen Änderung der Absorptionsbanden (Peakposition, Bandenbreite) mit der Temperatur-Abhängigkeit eines normalen Absorptionsspektrums läßt sich die Temperatur des Moleküls bestimmen.

Mit der optischen Spektroskopie kann die Energieumverteilung innerhalb des gesamten Moleküls oder die Besetzungsrelaxation mehrerer Schwingungsmoden, aber nicht die Dynamik einer selektiven Schwingungsmode untersucht werden. Um die Energieumverteilung einer Schwingungsmode selektiv zu untersuchen, kann die zeitaufgelöste Infrarot und Raman-Spektroskopie verwendet werden.

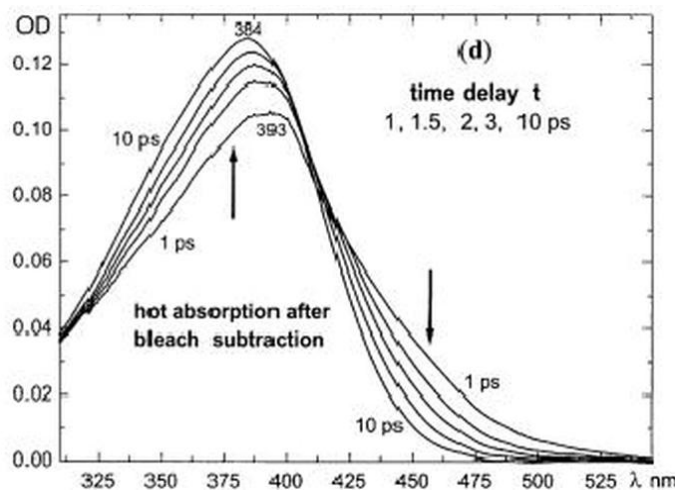


Abbildung 4.3: Transiente Absorptionsspektren der heißen Grundzustände von para-Nitroanilin (*pNA*) von 1 ps bis zu 10 ps [KSHE01].

4.1.3 Zeitaufgelöste Infrarot Spektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie im Infrarot-Bereich detektiert direkt die Schwingungsresonanz von Molekülen, somit kann über die zeitaufgelöste Infrarot (IR-) Spektroskopie die Dynamik des Schwingungssystems gut untersucht werden [KL96, GS93, HOZ97, LL01, HLZ93]. Der prinzipielle Aufbau ist ähnlich wie bei der vorigen Methoden. Hierbei wird ebenfalls die transienten Absorptionsspektren als Funktion der Zeit und Wellenlänge aufgenommen. Der Unterschied liegt im Spektralbereich des Abfrageimpulses (Infrarot).

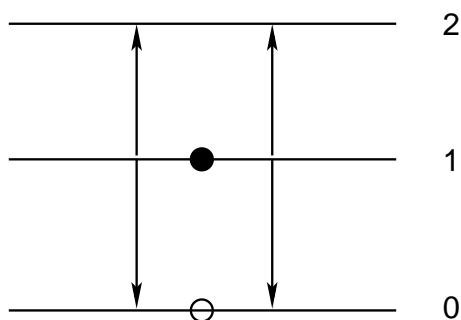


Abbildung 4.4: Zum Ausbleiben eines Infrarot-Differenzabsorptions-Signals bei Anregung eines harmonischen Oszillators. Eine Anregung in dem Zustand $\nu = 1$ führt zu jeweils einen negativen Signal-Beitrag von der stimulierten Emission und der Grundzustandsausbleichen (Pfeile nach unten). Diese Beiträge werden durch den doppelt so hohen Beitrag der induzierten Absorption (Pfeile nach oben) exakt kompensiert.

Bei der Detektion von Schwingungsanregung durch die zeitaufgelöste IR-Spektroskopie gilt aber eine wesentliche Einschränkung. Für einen exakt harmonischen Oszillator führt eine Schwingungsanregung zu keinen Differenzabsorptions-Signal. Dies

folgt aus der Äquidistanz der Schwingungsniveaus im harmonischen Oszillator und der Abhängigkeit der Übergangsmoment von der Schwingungsquantenzahl (siehe Abb. 4.1.3).

Eine Anharmonizität der Schwingungsmode führt zu einer Frequenzverschiebung der Absorption (positive Absorptionsänderung in Abb. 4.6 c) gegenüber der stimulierten Emission (negative Absorptionsänderung in Abb. 4.6 c). Bei der Relaxation der Schwingungsbesetzung bei $v = 1$ sollte die Amplitude der Absorptionsänderung abklingen. Ist diese Frequenzverschiebung groß genug, um beide Effekte spektral trennen zu können, läßt sich die Dynamik der Schwingungsbesetzung durch transienten Absorptionsänderungen nachweisen [HCCS84]. Diese Methode beschränkt sich daher auf die Untersuchung der Schwingungsdynamik von hinreichend anharmonischen Moden.

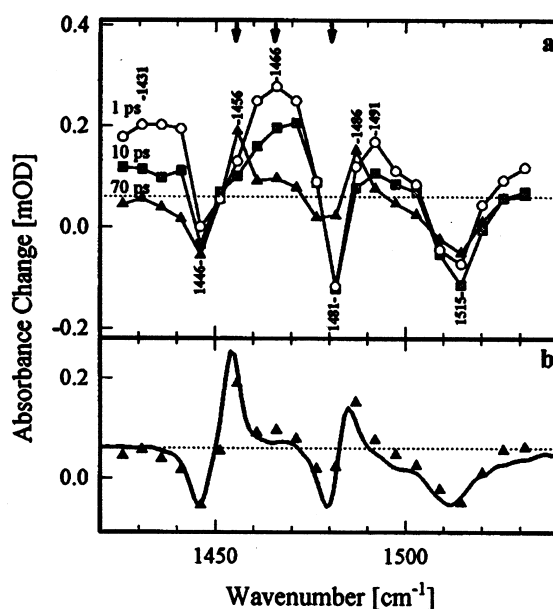


Abbildung 4.5: Transiente Infrarot Absorptionsspektren nach einer optischen Anregung (a) und stationäres Infrarot Spektrum (b) von cis-Azobenzol. Abbildung entnommen aus [HOZ97]

In Abb. 4.5 wird ein Beispiel der zeitaufgelösten Infrarot Spektroskopie für den Nachweis der Schwingungsbesetzungsdynamik von Azobenzol dargestellt [HOZ97]. Azobenzol hat zwei Isomere: cis- und trans-Azobenzol. Cis-Azobenzol kann unter Belichtung in trans-Azobenzol übergehen. Dieser Prozess ist in dem stationären Infrarotdifferenzspektrum (Kurve in Abb. 4.5 b) deutlich zu erkennen. Dort sieht man negative Absorptionen bei 1446, 1481 und 1515 cm^{-1} (charakteristische cis-Bänder) und positive Absorptionen bei 1456 und 1486 cm^{-1} (trans-Bänder). In den transienten Infrarot-Absorptionsspektren (Abb. 4.5 a) ist eine Absorptionsbande bei 1446

cm^{-1} bei 1 ps zu sehen, die weder einer cis- noch einer trans-Bande zugeordnet werden kann. Es handelt sich hier um Absorption aus einem heißen Zustand, der mit der Zeit relaxiert und nach 70 ps abgeklungen ist. Das Absorptionsspektrum bei 70 ps (Dreiecke) ist in Abb. 4.5 b zusammen mit dem stationären Differenz-Absorptionsspektrum dargestellt. Man erkennt die grosse Übereinstimmung der beiden Spektren. Das deutet daraufhin, dass nach 70 ps das Molekül aus dem heißen Zustand in den photostationären Zustand relaxiert ist.

Eine Mehrdeutigkeit der Infrarotspektroskopie bezüglich der Schwingungsrelaxation ist, dass bei Modifikationen eines harmonischen Potentials (Abb. 4.6 b) die gleiche Absorptionsänderung wie bei einer Besetzungsänderung der angeregten Zustände (Abb. 4.6 a) entsteht. Um diese Probleme zu umgehen, kann für den Nachweis der Besetzung eines angeregten Schwingungszustandes die zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie verwendet werden.

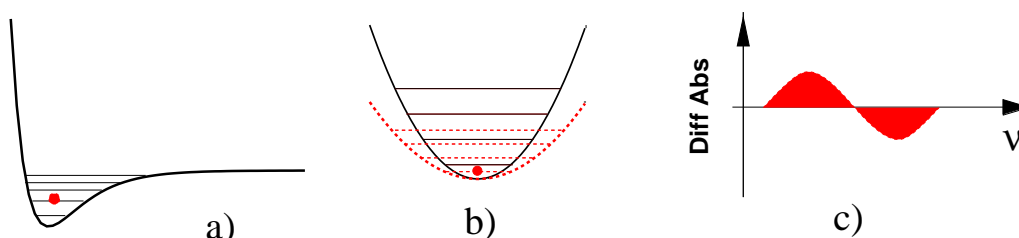


Abbildung 4.6: Zwei Möglichkeiten für Infrarot Absorptionsänderung: a) Besetzung eines heißen Schwingungszustandes in anharmonischen Potential. b) Modifikation des harmonischen Potentials. c) Bei beiden Prozessen ergibt sich eine entsprechende Absorptionsänderung.

4.1.4 Zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie

Bei zeitaufgelösten Raman-Spektroskopie wird die Dynamik der Schwingungsbesetzung anhand der Raman-Streuung, die vom Abfrageimpuls hervorgerufen ist, untersucht. Aus der anti-Stokes Raman-Streuung kann direkt die Dynamik der Schwingungsbesetzung ermittelt werden und daraus Information über die Schwingungsenergieumverteilung erhalten werden.

Die Beschreibung zur Raman-Streuung wird in Kapitel 3 dargestellt. Hier wird nur die Theorie der Detektion der Schwingungsbesetzung diskutiert.

Detektion der Schwingungsbesetzung durch Raman-Spektroskopie

Die Signalhöhe der anti-Stokes Raman-Streuung ist proportional zur Besetzung der Schwingungszustände. Obwohl das Raman-Signal ein schwaches Signal ist (Raman-Querschnitt c. a. 10 Größenordnung kleiner als Infrarotabsorption-Querschnitt [Sch95]), ist das anti-Stokes Raman-Experiment eine wichtige Methode zur Untersuchung der Schwingungsenergieumverteilung.

Die Amplitude des Ramansignals ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit W . Für dies gilt [Yar88]:

$$W_{AS} \propto v_i n_L \quad (4.1)$$

$$W_S \propto (v_i + 1) n_L \quad (4.2)$$

für anti-Stokes- (W_{AS}) und Stokes-Raman (W_S) Prozesse. Hier bezeichnen n_L die Besetzungszahlen der Mode des eingestrahlten Laserlichtfeldes und v_i die Quantenzahl des Ausgangs-Schwingungszustandes. Aus den Gleichungen 4.1 und 4.2 ist ersichtlich, dass die Zahl der detektierten anti-Stokes-Ramangestreuten Photonen direkt proportional zur Schwingungsbesetzung der entsprechenden Mode ist. Das Signal bei Stokes-Ramanstreuung ist allerdings nicht wie bei der anti-Stokes-Streuung proportional zur Quantenzahl v_i sondern $(v_i + 1)$, d.h. es tragen auch Moleküle ohne Schwingungsbesetzung zum Signal bei. Insbesondere bei schwach besetzten molekularen Schwingungsbanden ist daher die Messung der Schwingungsbesetzung mittels anti-Stokes-Ramanstreuung zu bevorzugen, da hier der große Anteil der Moleküle im Schwingungsgrundzustand keinen Beitrag (Untergrundsignal) verursacht.

Bei der Untersuchung der Dynamik der Schwingungsbesetzungen hat die anti-Stokes Raman-Spektroskopie gegenüber der Infrarot Spektroskopie noch einen entscheidenden Vorteil. Wie im Abschnitt 4.1.3 bereits dargestellt ist, können die in der IR-Spektroskopie beobachteten Signaländerung durch zwei Effekte hervorgerufen werden. Im Gegensatz dazu liefert anti-Stokes Raman-Experiment nur angeregte Schwingungszustände Anteile zum Signal.

Resonante und nicht-resonante Raman-Spektroskopie

Es gibt zwei Varianten der Raman-Spektroskopie, die resonante und die nicht-resonante. Bei der resonanten Raman-Spektroskopie liegt die Frequenz des eingestrahltten Lichtes im Bereich eines erlaubten elektronischen Übergangs [Sch95]. Andernfalls spricht man von nicht-resonanter (regulärer) Raman-Streuung.

Die Intensität der resonanten Raman-Streuung ist um einen Faktor 10^2 bis 10^6 höher als die der nicht-resonanten Raman-Streuung. Diese Intensitätsüberhöhung kann durch folgende Überlegungen veranschaulicht werden. Betrachtet man die Raman-Streuung als einen Zwei-Photonen Prozess, wobei die Absorption aus dem Anfangszustand $|i\rangle$ in den virtuellen Zustand $|r\rangle$ und die folgende Emission von $|r\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ erfolgt, ergibt sich der Übergangspolarisierbarkeitstensor $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$ zu:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \sum_r \left[\frac{\langle f|\mu_\rho|r\rangle\langle r|\mu_\sigma|i\rangle}{\hbar\omega_{ri} - \hbar\omega_0 - i\Gamma_r} + \frac{\langle f|\mu_\sigma|r\rangle\langle r|\mu_\rho|i\rangle}{\hbar\omega_{rf} + \hbar\omega_0 - i\Gamma_r} \right] \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnen $\langle f|\mu_\rho|r\rangle$ die ρ -te Komponente des Übergangsdipolmoments, das dem Übergang von $|r\rangle \rightarrow |f\rangle$ entspricht, μ_ρ den Dipolmoment-Operator in ρ Richtung, ω_0 die Kreisfrequenz des eingestrahltten Photons, ω_{ri} die Kreisfrequenzdifferenz der Zustände i und r . Und Γ_r ist ein Dämpfungsfaktor, der der Lebensdauer des virtuellen Zustandes $|r\rangle$ entspricht.

Die resonante Raman-Streuung tritt auf, wenn die Frequenz ω_0 des eingestrahltten Photons nahe der Resonanz der elektronischen Eigenzustände ist. So dominiert der erste Term in Gl. (4.3). Der Nenner des ersten Term ist dann sehr klein und demgemäß die Übergangspolarisierbarkeit gross. Die Intensität der resonanten Raman-Signale ist viel intensiver als die der nicht-resonanten, da die Intensität des Raman-Signals proportional zur Polarisierbarkeit α_{fi}^2 ist. Aufgrund der Signalhöhe wurde bisher in transienten anti-Stokes Raman-Experimenten die resonante Raman-Spektroskopie bevorzugt (siehe z.B. [WBP⁺99, ZKM99, FT00, HWPE99, HPMR99]).

Der Nachteil im resonanten Fall besteht darin, dass nur die total symmetrischen Schwingungsmoden oder Übergänge mit einer Kernkoordinaten Verschiebung ausgewertet werden können [Sch95]. Nur unter diesen Bedingungen ist die Polarisierbarkeit α_{fi} ungleich Null. Sollen alle ramanaktiven Übergänge beobachtet werden, muss man die nicht-resonante Raman-Streuung anwenden.

Wegen des kleinen Raman-Querschnitts sind unter nicht-resonanten Bedingungen anti-Stokes Raman-Experimente bis jetzt nur nach Infrarot Anregung durchgeführt worden [DRID00, ID00a, HZ00]. Diese Experimente beweisen, dass die Detektion der zeitaufgelösten nicht-resonanten anti-Stokes Raman-Streuung im subpikosekunden Zeitbereich möglich ist. In der vorliegenden Arbeit wird die Besetzungsdynamik mit nicht-resonanter anti-Stokes Ramanstreuung nach einer optischen Anregung untersucht.

Nicht-resonante anti-Stokes Ramanstreuung nach optischer Anregung: Messprinzip

Das in dieser Arbeit vorgestellte Raman-Experiment erfolgt nach nicht-resonanter anti-Stokes Raman-Streuung des Abfrageimpulses. Nach Absorption des optischen Anregungsimpulses befinden sich die Moleküle zuerst in einem elektronisch angeregten Zustand und durch den Prozess der internen Konversion gehen die Moleküle schnell in einen schwingungsangeregten (heißen) Grundzustand über (Abb. 4.7).

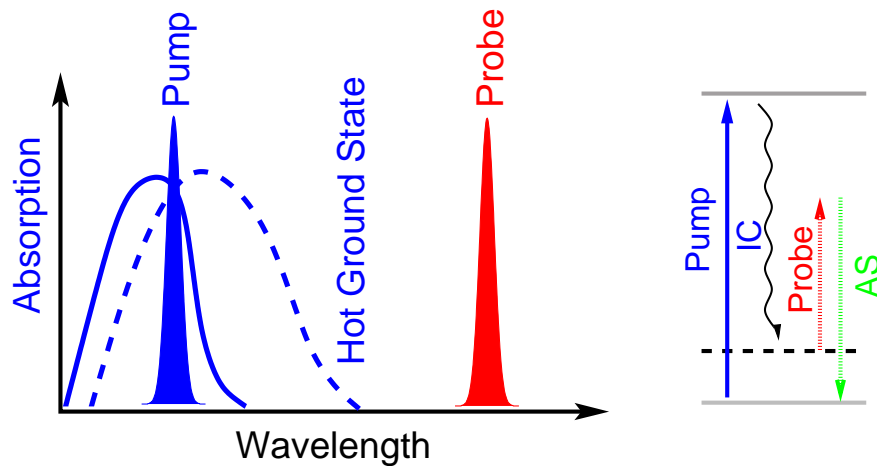


Abbildung 4.7: Messprinzip der anti-Stokes Raman-Streuung nach optischer Anregung. IC: interne Konversion, AS: anti-Stokes Ramanstreuung. Ein optisch ultrakurzer Anregungsimpuls führt zur Besetzung eines heißen Grundzustandes. Dadurch setzen Energieumverteilungsprozesse im Schwingungssystem des Moleküls und eine Energierelaxation ein. Ein Abfrageimpuls wird im infraroten Spektralbereich eingestrahlt und das resultierende anti-Stokes Raman-Signal beobachtet, das direkt proportional zur Schwingungsanregung der jeweiligen Mode ist.

Die zeitaufgelöste Beobachtung der Schwingungsbesetzung erfolgt mit der nicht-resonanten anti-Stokes Raman-Streuung. Dabei wird zeitversetzt zum Anregungsimpuls ein ultrakurzer nicht-resonanter Abfrageimpuls in das angeregte Probenvolumen eingestrahlt. Durch die nachfolgende Detektion der anti-Stokes Raman-Spektren bei verschiedenen Verzögerungszeit kann die Schwingungsdynamik der untersuchten Mode untersucht werden. Durch Verschiebung des Detektionsfensters können unterschiedliche Schwingungsmode beobachtet werden. Wegen dieses Vorteils, dass bei jeder eingestellten Verzögerungszeit die Schwingungsbesetzungen aller ramanaktiven Schwingungsmoden gemessen werden können, ist diese Methode von besonderem Interesse.

Die Schwierigkeiten bei Schwingungsbesetzungsuntersuchung mit nicht-resonanten anti-Stokes Raman-Spektrum nach einer optischen Anregung bestehen darin: i) Die extrem kleinen Raman-Querschnitte polyatomarer Moleküle erschweren die experimentelle Beobachtung der anti-Stokes Ramanstreuung erheblich. ii) Die durch eine

optische Anregung hervorgerufene photochemische und photophysikalische Prozesse können die Anregung mehrerer Schwingungsmoden verursachen. Verglichen mit Experimenten mit einer Infrarot-Anregung, die nur eine spezifische Schwingungsmode anregt, ist hier das nicht-resonante anti-Stokes Signal kleiner. iii) Die von Natur her großen Fluoreszenz-Querschnitte polyatomarer Moleküle erzeugen einen großen Fluoreszenzuntergrund, der spektral mit dem Detektionsfenster des anti-Stokes Raman-Signals überlappt. Dadurch verschlechtert sich das Signal-zu-Untergrund Verhältnis. Eine Abschätzung des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Nicht-resonante anti-Stokes Ramanstreuung nach optischen Anregung: Abschätzung des Signal-Untergrund-Verhältnisses

Bei anti-Stokes Raman-Experimenten nach elektronischer Anregung liegt die Schwierigkeit hauptsächlich im Untergrundsignal, das von der Fluoreszenzemission erzeugt wird. Hier wird eine Abschätzung des Signal-Untergrund-Verhältnisses angegeben.

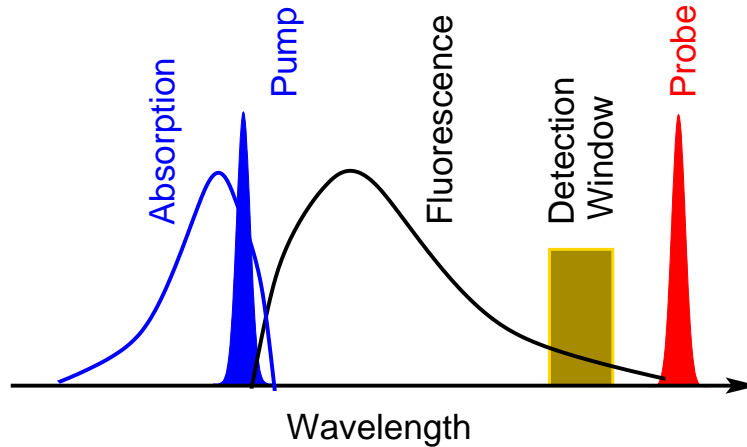


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Signalbeiträge in anti-Stokes Raman-Experimenten nach optischer Anregung

Das Fluoreszenzuntergrundsignal S_{Fl} (in Photonen), das in den Spektralbereich des Raman-Signals fällt, ist wie folgt gegeben:

$$S_{Fl} = c_{app} \cdot \phi_{Fl} \cdot (1 - 10^{-\epsilon cd}) \cdot N_{Pump} \cdot \int_{\tilde{\nu}_R - \frac{1}{2}\Delta\tilde{\nu}_{Pr}}^{\tilde{\nu}_R + \frac{1}{2}\Delta\tilde{\nu}_{Pr}} S(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (4.4)$$

Die Konstante c_{app} repräsentiert u.a. die Transmission der Detektionsoptik und die Sensitivität des Detektors. ϕ_{Fl} ist die Fluoreszenz-Quantenausbeute. $(1 - 10^{-\epsilon cd}) \cdot N_{Pump}$ gibt den von der Probe absorbierten Teil der Anregungsphotonen an. ϵ ist der Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die optische Schichtdicke der

Probe. $S(\tilde{\nu})$ ist das normierte Fluoreszenzspektrum, $\tilde{\nu}_R$ die Frequenz der untersuchten Ramanmode und $\Delta\tilde{\nu}_{Pr}$ die spektrale Breite des Probe-Laserimpulses. Wenn die optische Dichte der Probe hoch ist, dann nähert sich der Faktor $(1 - 10^{-\epsilon cd})$ 1, d.h. fast alle N_{Pump} Photonen werden absorbiert. Beim Berechnen des Integrals aus Gl. (4.4) geht man davon aus, dass die Fluoreszenzemission spektral viel breiter als die Raman-Linie ist und die Breite der Ramanbanden in zeitaufgelösten Experimenten durch die Breite der Abfrageimpulse bestimmt wird.

Das anti-Stokes Raman-Signal S_{Raman} ist gegeben durch

$$S_{Raman} = c_{app} \cdot \sigma_{Raman} \cdot \frac{N^*}{V^*} \cdot d \cdot N_{Probe} \quad (4.5)$$

Hier ist σ_{Raman} der Raman-Querschnitt und N^* die Anzahl der schwingungsangeregten Moleküle. V^* ist das Anregungsvolumen, N_{probe} die Photonenzahl des Abfrage-Laserimpulses. Nimmt man an, dass jedes elektronisch angeregten Molekül zu einer Schwingungsanregung führt, dann gilt für das Signal-zu-Untergrund Verhältnis $r = S_{Raman}/S_{Fl}$:

$$r \approx \frac{\sigma_{Raman} \cdot N_{Probe}}{\phi_{Fl} \cdot \int_{\tilde{\nu}_R - \frac{1}{2}\Delta\tilde{\nu}_{Pr}}^{\tilde{\nu}_R + \frac{1}{2}\Delta\tilde{\nu}_{Pr}} S(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cdot \frac{V^*}{d}} \quad (4.6)$$

Aus diesen Abhängigkeiten ergeben sich folgende experimentelle Anforderungen:

- Das untersuchte Molekül sollte einen großen Raman-Querschnitt haben.
- Um ein möglichst kleines Untergrundsignal zu erreichen, sollte das untersuchte Molekül eine kleine Fluoreszenz-Quantenausbeute besitzen.
- Das Detektionsfenster sollte weit vom Fluoreszenzmaximum entfernt liegen.
- Die Photonenzahl des Abfrageimpulses sollte möglichst groß sein.
- Der Durchmesser des Abfrageimpulses sollte größer als der des Anregungsimpulses sein. Damit können alle angeregten Moleküle vom Abfrageimpuls abgefragt werden.

Die beiden zuletzt genannten Punkte lassen sich am Experiment einstellen. Die Intensität des Abfrageimpulses wird durch die $\lambda/2$ - Platte (Abb. 2.3) variiert, der Fokaldurchmesser durch Wahl der Linsenbrennweite vor der Probe. Die restlichen 3 Punkte werden hauptsächlich durch die Eigenschaften der Probe bestimmt. Da wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, das Signal-zu-Untergrund Verhältnis selbst unter günstigen Bedingungen sehr klein ist, wurde für das erste Experiment ein Molekül ausgewählt, das für solche Experimente "optimal" ist. *pNA* ist ein Molekül mit großem Raman-Querschnitt bei gleichzeitig geringer Fluoreszenz-Quantenausbeute. Außerdem liegt das Detektionsfenster (ab 730 nm bis 750 nm) in einem Wellenlängenbereich, der weit vom Fluoreszenzmaximum (460 nm, siehe Abb. 3.8) entfernt ist. In der vorliegenden Arbeit wurde daher *pNA* als Probe verwendet.

4.2 Nicht-resonante anti-Stokes Raman-Spektroskopie an para-Nitroanilin

4.2.1 Spektroskopische Eigenschaften von para-Nitroanilin

Wegen der ultraschnellen Relaxationsprozesse ist para-Nitroanilin (*pNA*) ein häufiges Studienobjekt bei Untersuchungen über dynamische Prozesse in Photophysik und photochemischen Reaktionen. Mit diesem Molekül wurden sowohl stationäre Raman-Experimente (siehe z.B. [SMP86, MH97, MK01]) als auch Messungen der Schwingungsdynamik an heißen Zuständen (siehe z.B. [TTK98, KSF⁺00, KSHE01, KWD⁺02, KTF03]) durchgeführt. *pNA* absorbiert im nahen ultravioletten bis in den sichtbaren Bereich und fluoresziert kaum. Der elektronisch angeregte Zustand von *pNA* relaxiert hauptsächlich durch interne Konversion und dadurch geht das Molekül von S_1 -Zustand in den heißen Grundzustand über. Die Zeitkonstante der internen Konversion ist von der Polarität des Lösungsmittels abhängig und variiert innerhalb einem Zeitbereich von Sub-Pikosekunden bis Pikosekunden [KSHE01, KSF⁺00, TTK98].

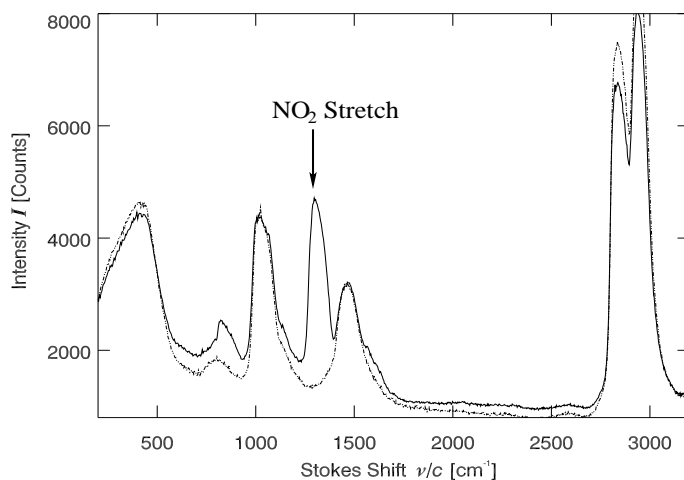


Abbildung 4.9: Stationäres (Stokes-)Raman-Spektrum von *pNA*. Der Anregungslaser ist 632.8 nm He-Ne Laser. Die durchgezogene Kurve zeigt das Raman-Spektrum von *pNA* in Methanol mit einer Konzentration von 0.06 Mol/l. Die gestrichelte Kurve steht für das Raman-Spektrum von reinem Methanol. Die Mode bei 1314 cm⁻¹ ist der symmetrische Streckschwingung von NO₂ zuzuordnen und besitzt den größten Raman-Querschnitt des Moleküls.

Bei einer optischen Anregung mit einer Wellenlänge von 407 nm liegt das Maximum des Fluoreszenzspektrums von *pNA* bei 460 nm und das Fluoreszenzspektrum erstreckt sich bis 800 nm (siehe Abb. 3.8). Aus dem Verhältnis von Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{Fl} = 400$ fs und der strahlenden Lebensdauer τ_R von 7 ns [Sch95] ergibt sich nach Gl. (3.7) eine Quantenausbeute ϕ_{Fl} von $1.5 \cdot 10^{-5}$ für *pNA*.

Wie im letzten Abschnitt erläutert, ist das Signal-Untergrund-Verhältnis proportional zum Raman-Querschnitt. Um ein möglichst gutes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu erhalten, soll daher der intensivste Raman-Übergang von *p*NA untersucht werden. Die symmetrische Streckschwingung der NO₂-Gruppe, welche bei 1314 cm⁻¹ liegt [SMP86, MH97, MK01], hat nicht nur eine sehr hohe Amplitude im Vergleich zu den anderen Ramanlinien (siehe Abb. 4.9), sondern ist auch eine der intensivsten Ramanlinien überhaupt [Sch95]. Diese Eigenschaften machen dieses Molekül zu einem guten Kandidaten für ein nicht-resonantes anti-Stokes Raman-Experiment nach einer optischen Anregung.

Eine Abschätzung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses r (siehe Gl. (4.6)) wird nun für *p*NA durchgeführt. Aus den Messdaten des Emissionsspektrums $S(\tilde{\nu})$ (siehe Abb. 3.8) erhält man für das Integral in Gl. (4.6) den Wert $3 \cdot 10^{-4}$. Bei einer Anregung mit Laserlicht der Wellenlänge 815 nm wurde für den Raman-Querschnitt der anti-Stokes Streuung ein Wert von $2.2 \cdot 10^{-28}$ cm² ermittelt. Für eine typische Energie der Abfrageimpulse von 25 μJ (entspricht $1.0 \cdot 10^{14}$ Photonen) und einem Anregungsfokaldurchmesser von 0.20 mm, beträgt das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis r nur ca. 0.1 %. Das weist darauf hin, dass nur unter optimalen experimentellen Bedingungen ein zeitaufgelöstes *nicht-resonantes* Raman-Experiment sinnvoll durchgeführt werden kann.

4.2.2 Wahl der experimentellen Parameter

Wie in der Gl.(4.6) gezeigt wurde, ist das anti-Stokes Raman-Signal proportional zur Photonenzahl des Abfrageimpulses und daher ist eine hohe Photonenzahl des Abfrageimpulses N_{Probe} wünschenswert. Eine hohe Photonenzahl erhöht die Energie des Abfrageimpulses ($\sim N_{Probe}$). Die Intensitätserhöhung des Abfrageimpulses kann jedoch nichtlineare Prozesse, wie z.B. die Generation von Kontinuumslicht in der Probe verursachen. Dieses fluktuiert stark und erzeugt einen zusätzlichen Beitrag zum Untergrund. Das kann durch Vergrößerung des Fokaldurchmessers bei der Erhöhung der Abfrageimpulsenergie kompensiert werden. Deshalb sind für die Abfrageimpulse hohe Energie und ein grosser Fokaldurchmesser ideal. In diesem experimentellen Aufbau wurde der Schwellwert der Abfrageimpulsenergie für diesen Prozess mit ~ 30 μJ bestimmt. In den folgenden Experimenten wurde die Abfrageimpulsenergie auf ~ 80 % dieses Limits eingestellt.

Der Fokaldurchmesser von Anregungs- und Abtastimpuls wird durch die Wahl der jeweiligen Linsen vor der Probenzelle in beiden Lichtwegen so eingestellt, dass der Abtast-Laserstrahl größer als der Anregung-Laserstrahl ist, damit alle durch den Anregungs-Laserimpuls angeregten Moleküle mit dem Abtastimpuls abgefragt werden können. Ein großes Anregungsvolumen ist ideal, weil bei gleicher Anregungsenergie die Intensität klein wird und daher die nichtlineare Prozesse unbedeutend werden. Weil aber das Anregungsvolumen auf das Spektrometer abgebildet werden muß, kann das Anregungsvolumen nicht beliebig vergrößert werden. In den folgenden Experimenten wurde der Fokaldurchmesser der Anregungsimpulse auf ~ 0.2 mm

eingestellt. Das ist die größte Spotgröße, die ganz auf den Eintrittspalt des Spektrometers abgebildet werden kann. Der Fokaldurchmesser der Abfrageimpulse wurde auf 0.45 mm eingestellt.

Unter diesen experimentellen Einstellungen beträgt das Signal-zu-Untergrund Verhältnis einer Messung $\sim 0.2\%$. Dieser Wert ist nahe am berechneten Wert aus der Abschätzung $\sim 0.1\%$ in Abschnitt 4.2.1. Um die Extraktion des Signals zu verbessern, wurde ein Mittelwert aus mehreren Messungen gebildet.

Obwohl das Signal-zu-Untergrund Verhältnis unabhängig von der Anregungsenergie ist, wäre eine hohe Anregungsenergie doch wünschenswert, weil somit das absolute Signal sich erhöht. Durch eine Erhöhung der Anregungsenergie wird die Probe jedoch lokal so stark erhitzt, dass sich Ablagerungen auf der inneren Wand der Probezelle bilden. Deswegen kann die Anregungsenergie nicht beliebig hoch gewählt werden. Hier wurde eine Energie von $2 \mu\text{J}$ für den Anregungsimpuls gewählt.

Die spektrale Breite der Abfrageimpulse wird durch das Null Dispersions Spektrometer reduziert, um die spektrale Auflösung dieser Experimente zu erhöhen. Diese spektrale Breite ist auf 3 nm eingestellt, das entspricht einer Breitem von 45 cm^{-1} . Das führt zu einer Apparatefunktion mit einer Breite von 480 fs (Kreuzkorrelation, FWHM), siehe auch Abb. 2.5b.

4.2.3 Meßergebnisse

Neben der zeitaufgelösten anti-Stokes Raman-Experiment wurden stationäre Präresonanz Raman-Experimente an *pNA* mit einem Argon-Ionen Laser (488 nm) durchgeführt. Hierbei wurde eine fundamentale Linie ($\nu_{01} = 1313.6 \text{ cm}^{-1}$) und der erste Oberton ($\nu_{12} = 2626.0 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet (Abb. 4.10). Die Anharmonizität dieser Schwingungsmode beträgt lediglich $2 \times 1313.6 \text{ cm}^{-1} - 2626 \text{ cm}^{-1} \simeq 1 \text{ cm}^{-1}$.

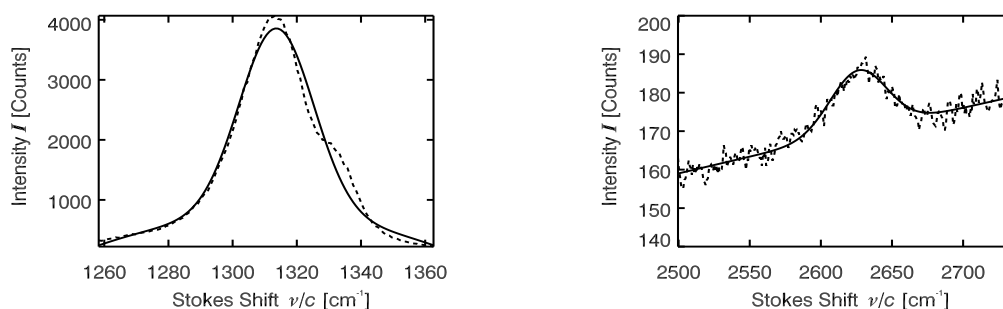


Abbildung 4.10: Fundamentale (oben) und erster Oberton (unten) NO_2 -Streckschwingungsmode im Präresonanz Raman-Spektrum von *pNA*. Angeregt mit einem Argon-Ion Laser mit Wellenlänge von 488 nm. Die Gestrichelte Kurve repräsentieren Meßdaten, die durchgezogene Gaußfit. Die Fundamentale Mode liegt bei 1313.6 cm^{-1} und der erste Oberton liegt bei 2626 cm^{-1} .

Bei der zeitaufgelösten anti-Stokes Raman-Experiment kann man trotz des kleinen Signal-zu-Untergrund Verhältnisses durch Subtraktion des Untergrunds (siehe Abschnitt 2.5.2) schon aus den Daten einer Messung (Abb. 4.11a) bei einer Wellenlänge von 1315 cm^{-1} das anti-Stokes Raman-Signal erkennen. Allerdings sind die Daten sehr verrauscht. Nach der Mittelung über 15 Messungen wird das Signal deutlich sichtbar (Abb. 4.11 b).

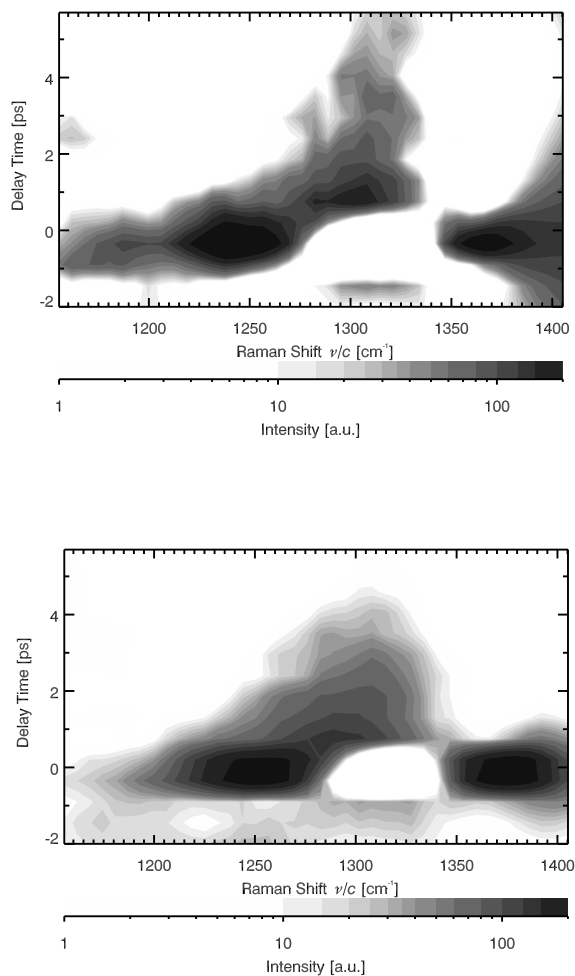


Abbildung 4.11: Anti-Stokes Raman-Signal von *pNA* nach optischer Anregung. Die Kontour in der Graustufe symbolisiert ein positives Signal, oben: Ergebnis einer Messung, unten: Ergebnis gemittelt über 15 Messungen.

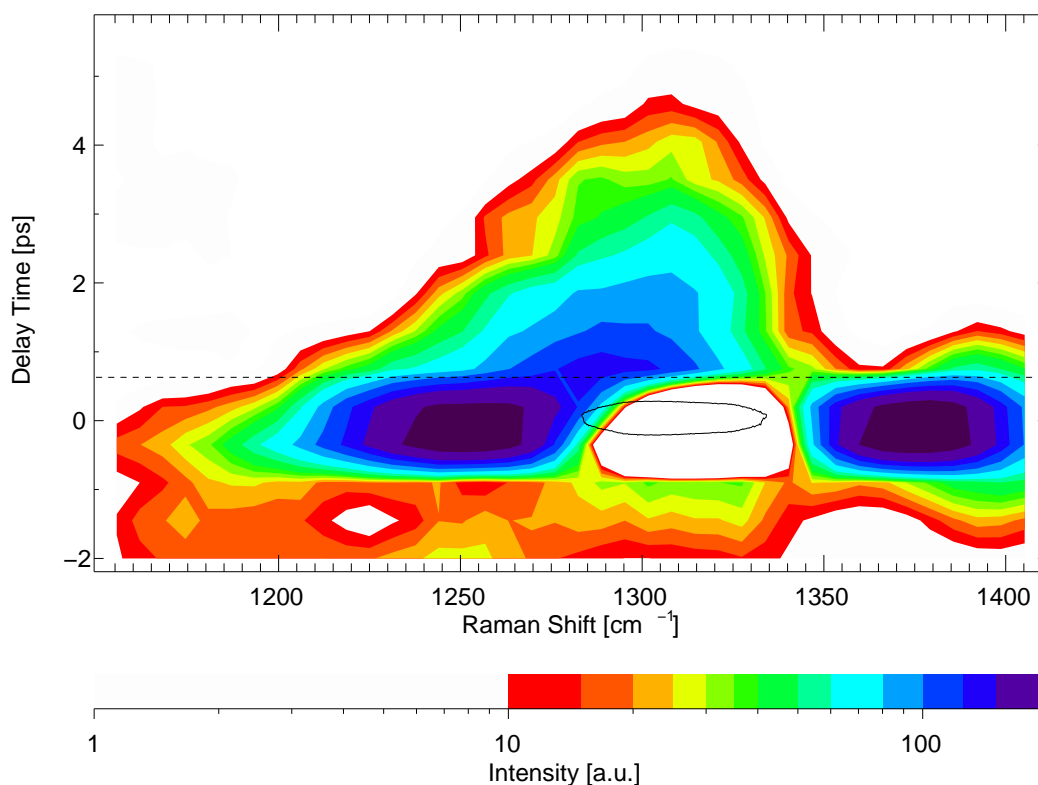


Abbildung 4.12: Anti-Stokes Raman-Signal von *pNA* nach optischer Anregung. Kontour in Graustufen symbolisiert positives Signal, die weissen Bereiche stehen für Null Signal oder negatives Signal. Die Ellipse charakterisiert die spektrale und zeitliche Apparatefunktion. Oberhalb der Linie befindet sich das anti-Stokes Signal, unterhalb das Inverse Raman-Signal.

Diese anti-Stokes Raman-Spektren werden in Abb. 4.12 nochmals detailliert dargestellt. Das Signal enthält zwei Beiträge: (i) Starke Signale im Bereich der Verzögerungszeit $t_d = 0$ mit starker Reduktion bei 1315 cm^{-1} (weiße Fläche in der Mitte) und (ii) ein rein positives Signal bei größeren Verzögerungszeiten.

(i) Die Signalreduktion liegt bei der Frequenz von 1315 cm^{-1} . Das entspricht genau die Frequenz der NO_2 -Streckschwingung von *pNA*. Diese Reduktion zeigt keine spektrale Dynamik und wird durch den im letzten Kapitel beschriebenen Raman-Loss-Effekt verursacht. Die Reduktion klingt mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes ($\sim 0.3 \text{ ps}$, [KSHE01]) ab. Diese Zeitkonstante entspricht der Fluoreszenzlebensdauer von *pNA*. Die zwei Signalüberhöhungen (dunkelviolet) neben dieser Reduktion sind offensichtlich Artefakte, die auf die Untergrundsubtraktion zurückzuführen sind.

Gleichzeitig mit dem Zerfall der Reduktion (i) wächst das eigentliche anti-Stokes Raman-Signal (oberhalb der gestrichelten Linie) bei größer werdender Verzögerungszeit. Das steigende Signal erreicht sein Maximum nach 0.8 ps (dunkelblau bei 1290

cm^{-1}). Bei größeren Verzögerungszeiten fällt die Signalamplitude ab und verschiebt sich zu höheren Frequenzen.

Abb. 4.13 zeigt die Spektren bei den angegebenen Verzögerungszeiten und das stationäre Stokes Ramanspektrum. Verglichen mit der stationären Ramanbande von *p*NA ist diese anti-Stokes Ramanbande viel breiter. Der Peak bei 0.8 ps liegt bei 1290 cm^{-1} , das entspricht einer Verschiebung von -25 cm^{-1} gegenüber der Stokes-Bande bei 1315 cm^{-1} .

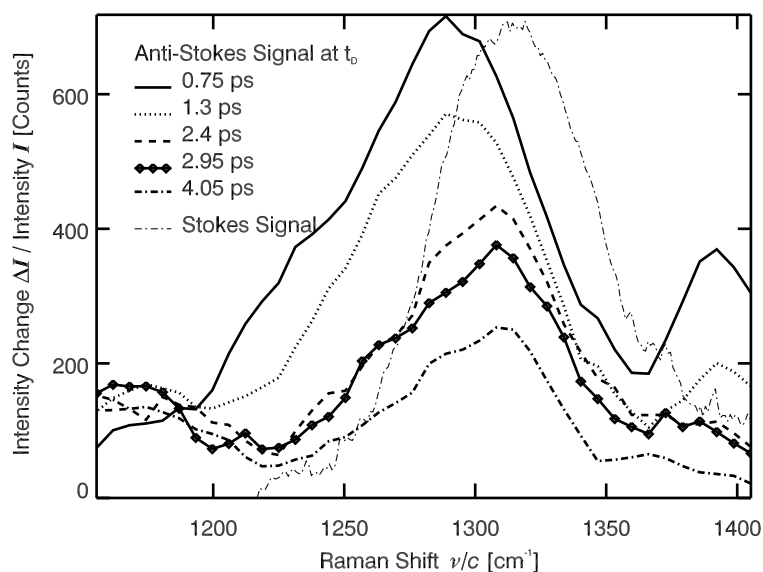


Abbildung 4.13: anti-Stokes Raman-Spektren und das stationäre Stokes Raman-Spektrum. Das stationäre Stokes Spektrum wurde mit den gleichen Abfrageimpulsen wie im zeitaufgelösten Experiment gemessen.

Um diese spektrale Dynamik zu parametrisieren, wurden die einzelnen anti-Stokes-Spektren mit einer assymmetrischen Gauß-Funktion angepasst und die Anpassungsparameter gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abb. 4.14). Die Amplitude des Signals zerfällt monoton. Die zeitliche Abhängigkeit kann durch einen exponentiellen Abfall angenähert werden, dessen Zeitkonstante bei ~ 3 ps liegt. Die Position des Maximums verschiebt sich innerhalb von 1 ps von 1290 cm^{-1} bis zu 1305 cm^{-1} , und dann geht wieder bei einer Zeitverzögerung von 3.5 ps zurück auf 1300 cm^{-1} . Schließlich relaxiert es zu 1315 cm^{-1} .

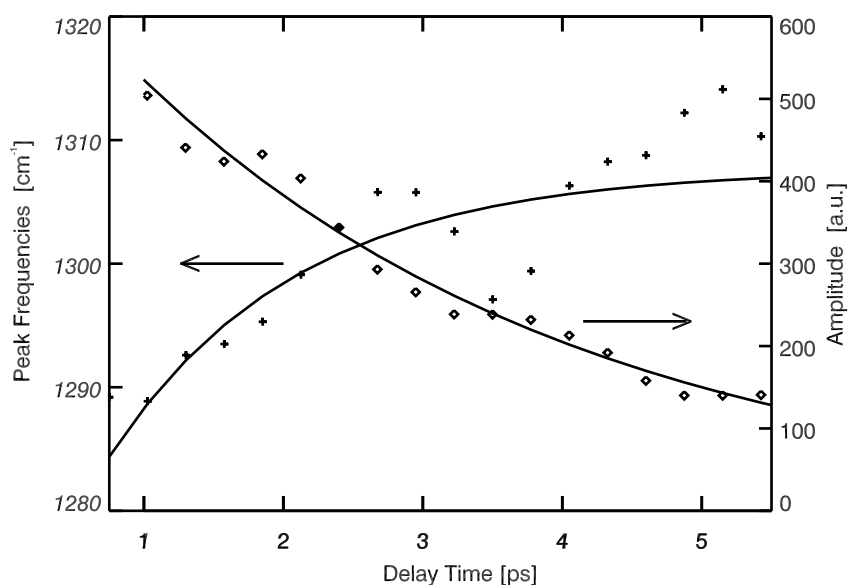


Abbildung 4.14: Zeitabhängigkeit der Amplitude (Rauten) und der Peakposition (Kreuze) des anti-Stokes Raman-Signal. Die Rauten und Kreuze sind Meßdaten, die Linien symbolisieren einfach-exponentielle Anpassungen.

4.2.4 Vergleich Stokes/anti-Stokes Signal

Die Intensität des anti-Stokes Raman-Signals ist proportional zur Besetzung der angeregten Schwingungszustände, während die Intensität des Stokes Raman-Signals proportional zur Besetzung der Grundschwingungszustände ist. Hier wird das stationäre Stokes Signal des "kalten" Moleküls mit dem zeitabhängigen anti-Stokes Raman-Signal verglichen. Dadurch kann die Besetzung der heißen Grundzustände, die direkt nach der internen Konversion durch optische Anregung präpariert worden sind, ermittelt werden.

Es soll nun das maximale anti-Stokes Signal nach der internen Konversion (bei $t_d = 0.8$ ps) (siehe Abb. 4.13) und das Stokes Raman-Signal (gestrichelte Linie in Abb. 4.13) verglichen werden. Es werden Integrale bzgl. der Photonenzahl über jeweils die ganze Bande gebildet. Weil die Experimente unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt wurden, muss deren Unterschied berücksichtigt werden. Es erfolgt eine Normierung auf die Energie der Abfrageimpulse und die Belichtungszeit. Weiter wird eine Korrektur der spektralen Empfindlichkeit des Detektionssystems gemacht.

Die Abhängigkeit der Intensität des Ramansignals von der Wellenzahl [Sch95]

$$\frac{I(\text{Stokes})}{I(\text{anti-Stokes})} \propto \left(\frac{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_r}{\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_r} \right)^4$$

muss ebenfalls mit berücksichtigt werden. Hier geben $\tilde{\nu}_0$ und $\tilde{\nu}_r$ die Wellenzahlen des Anregungslichts und der Raman-Banden in cm^{-1} an.

Das Stokes Raman-Signal ist proportional zu

$$S_{\text{Stokes}} \propto \int_V C_{\text{Ground}} \cdot C_{Pr} \cdot dV$$

wobei C_{Ground} die Konzentration der Moleküle angibt, die sich im Grundzustand befinden. Hier ist C_{Ground} gleich der Konzentration der Probe. C_{Pr} stellt die "Konzentration" der Photonen der Abfrageimpulse dar und kann mit einer Gauss-Funktion

$$C_{Pr} = C_{0,Pr} \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{d^2}\right)$$

angenähert werden. Der Wert von d ($= \text{Fokaldurchmesser} / 2 \sqrt{\ln 2} = 0.09$ mm) ist durch den Fokaldurchmesser, die Konzentration der Abfragephotonen $C_{0,Pr}$ durch die Photonenzahl ($\sim 1.0 \cdot 10^{14}$ Photonen/Impuls) der Abfrageimpulse

$$\int_V C_{Pr} dV = 1.0 \cdot 10^{14} \quad \text{Photonen}$$

bestimmt.

Im zeitaufgelösten Experiment kann das anti-Stokes Signal durch

$$S_{Anti-Stokes} \propto \int_V C_{Angeregt} \cdot C_{Pr} \cdot dV$$

dargestellt werden. Hier ist $C_{Angeregt}$ die Konzentration der Moleküle, die sich nach der Anregung in angeregten Schwingungszuständen befinden. Da die Photonenzahl im Anregungsimpuls ($4 \cdot 10^{12}$ Photonen/Impuls) viel niedriger als die Anzahl der Moleküle ist (die Absorption des Probe hoch ist), kann angenommen werden, dass jedes Photon des Anregungsimpulses im Anregungsvolumen ein Molekül angeregt hat. Damit kann $C_{Angeregt} = C_{Pu}$ geschrieben werden. Ähnlich wie die Konzentration C_{Pr} kann die "Konzentration" der Photonen des Anregungsimpulses C_{Pu} ebenfalls mit einer Gauss-Funktion

$$C_{Pu} = C_{0,Pu} \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}\right)$$

dargestellt werden. Der Wert von $C_{0,Pu}$ wird durch die Photonenzahl ($4 \cdot 10^{12}$ Photonen/Impuls) nach der folgenden Gleichung

$$\int_V C_{Pu} dV = 4.0 \cdot 10^{12} \text{ Photonen}$$

bestimmt.

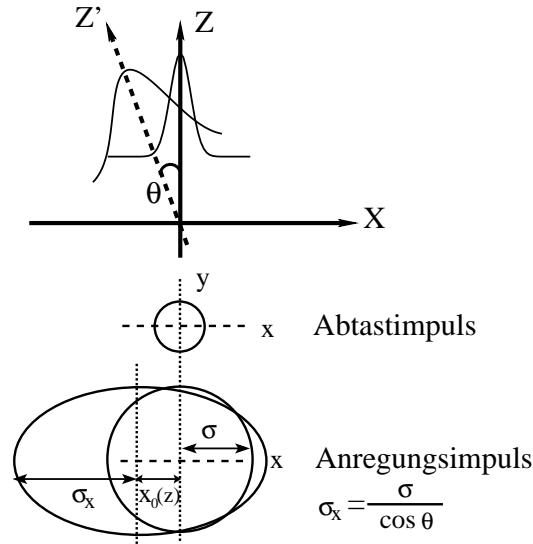


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des räumlichen Überlapps von Anregungs- und Abtastimpuls. Die beiden Laserimpulse werden durch zwei entlang der z-Richtung propagierende Gauss-Funktionen dargestellt, die sich in der Probe kreuzen. Hier ist $\sigma_x = \frac{\sigma}{\cos\theta}$

Das anti-Stokes Signal S_{AS} ist abhängig vom räumlichen Überlapp der Pump- und Abfrageimpulse, die sich unter einem Winkel von 5° in der Probe kreuzen.

Die Laserpulse werden als in z-Richtung propagierende Gauß-Funktionen dargestellt. Die Intensität des Abfrageimpulses bleibt in z-Richtung unverändert, weil die Probe die Abfrageimpulse bei der Wellenlänge von 815 nm nicht absorbiert. Wegen der Absorption der Anregungsimpulse bei der Wellenlänge von 407 nm, kann die Intensität des Anregungsimpulses durch eine in der z-Richtung abklingende exponentielle Funktion dargestellt werden. Wegen des Kreuzens der beiden Laserimpulse wurde der Anregungsimpuls durch eine anisotrope Gaussfunktion dargestellt (Abb. 4.15). Damit ist die Projektion der C_{Pu} auf x,y-Ebene durch

$$C_{Pu}(x, y) = \exp \left[-\frac{\rho_x^2(x - x_0(z))^2 + \rho_y^2 y^2}{\sigma^2} \right]$$

gegeben, wobei

$$\rho_x = \cos\theta, \quad \rho_y = 1, \quad x_0(z) = z \cdot \sin\theta$$

sind, hier ist $\theta = 5^\circ$, $\sigma = \text{Durchmesser} / 2 \sqrt{\ln 2} = 0.45 / 2 \sqrt{\ln 2} = 0.3$ mm. So kann C_{Pu} durch

$$C_{0,Pu} \exp \left[-\frac{\cos^2\theta \cdot (x - z \cdot \sin\theta)^2 + y^2}{\sigma^2} \right] \cdot \exp \left[-\frac{z \cdot \cos\theta - x \cdot \sin\theta}{r} \right]$$

dargestellt werden, wobei das Abklingen $e^{-1/r}$ von der Absorption der Probe bei der Wellenlänge der Anregungsimpulse abhängt.

Die Variation der Strahldurchmesser in Ausbreitungsrichtung kann vernachlässigt werden, da deren Rayleigh-Längen [BS93] der Anregungs- und Abtastimpulse jeweils 88 mm bzw. 20 mm betragen.

Nach diesen Korrekturen ergibt sich für das Verhältnis des anti-Stokes Signals bei 0.8 ps und Stokes Signals ein Wert von 37%, d.h. die initiale Besetzung der angeregten Schwingungszustände nach der internen Konversion im heißen Grundzustand beträgt 37%.

4.3 Diskussion

4.3.1 Ergebnisse durch andere Methoden

*p*NA wurde bereits mit Hilfe von zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie im UV/Vis Bereich untersucht [KSF⁺00, KSHE01]. Dieses Experiment zeigt, dass *p*NA in Methanol innerhalb von 0.3 ps aus dem elektronisch angeregten in den heißen Grundzustand relaxiert. Dieser heißer Grundzustand manifestiert sich durch verschobenen Absorptionsbanden (siehe Abb.4.3), durch Kalibrierung dieser Verschiebung wurden die initialen Temperatur nach der internen Konversion (IC) zu 1300 K bestimmt. Die Zeitkonstante der Schwingungskühlung kann man aus der Dynamik des Grundzustands-Absorptionsspektrum herleiten. Diese Dynamik wird durch ein bi-exponentielles Model simuliert, wobei der dominierende Teil (84 %) ein Zeitkonstante von 1.9 ps besitzt.

*p*NA wurde auch mit Hilfe resonanter anti-Stokes Raman- Streuung nach optischer Anregung untersucht [KWD⁺02]. Zwischen diesem und dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experiment gibt es viele Gemeinsamkeiten. Es wurde lediglich eine resonante Abfrage (Wellenlänge 380 nm) und ein anderes Lösungsmittel (DMSO) verwendet. Die Dynamik von 3 Schwingungsmoden wurde untersucht. In Tab. 4.1 sind die Ergebnisse dargestellt. Die initiale Besetzung ist durch das Verhältnis der anti-Stokes Raman-Intensität (Maximum) zur stationären Stokes Raman-Intensität, die mit demselben Laser gemessen wurde, gegeben.

Mode	Anstieg	Zerfall	Population
1510 cm ⁻¹	0.8 ps	6 ps	2.5
1310 cm ⁻¹	0.8 ps	7 ps	0.4
860 cm ⁻¹	4.3 ps	7 ps	1.0

Tabelle 4.1: Ergebnisse des resonanten anti-Stokes Raman-Experiments mit *p*NA in DMSO [KWD⁺02]

Der Anstieg des anti-Stokes Raman-Signals erfolgt bei der Schwingungsmode von 1510 cm⁻¹ am schnellsten und erreicht das Maximum nach 2 ps. Ausserdem zeigt sich bei dieser Mode die höchste initiale Besetzung (250 %). Der Anstieg bei 1310 cm⁻¹ Mode ist ähnlich wie bei Schwingungsmode 1510 cm⁻¹ und sie besitzt eine kleinere initiale Besetzung von 40 %. Der Anstieg der Schwingungsmode bei 860 cm⁻¹ ist viel langsamer als die beiden anderen Moden und erreicht erst nach 5 ps den Maximum. Der Zerfall des anti-Stokes Raman-Signals erfolgt bei Schwingungsmode von 1510 cm⁻¹ am schnellsten und bei den 1310 und 860 cm⁻¹ mit einer ähnlichen Zeitkonstanten von 7 ps.

Die Anstiegszeit der Schwingungsmoden bei 1310 cm⁻¹ und 1510 cm⁻¹ ist nahe von der Zeitkonstante der Grundzustand-Wiederherstellung. Das deutet darauf hin, dass die Schwingungsmoden von 1310 und 1510 cm⁻¹ direkt durch die ul-

traschnelle interne Konversion besetzt sind. Die Schwingungsmode bei 860 cm^{-1} wird durch die intramolekularen Schwingungsenergieumverteilungen innerhalb des elektronischen Grundzustand besetzt.

Die Tatsache, dass die initiale Besetzung der Schwingungsmode bei 1510 cm^{-1} viel höher als die der anderen Schwingungsmode ist und nicht der Boltzmann-Verteilung folgt, deutet darauf hin, dass die Überschußenergie hauptsächlich auf Schwingungsmode bei 1510 cm^{-1} übertragen wird. Bei dieser Mode handelt es sich um den ersten Oberton der (out-of-plane) Deformationsschwingung der NO_2 -Gruppe, die einen viel kleineren Raman-Querschnitt besitzt.

Die Schwingungsmode 1310 und 860 cm^{-1} zerfallen mit einer ähnlichen Zeitkonstanten von 7 ps , welches auf die Kühlung durch die Wechselwirkung der heißen Moleküle mit der Lösungsumgebung zurückgeführt werden kann.

4.3.2 Initiale Besetzung

Das im Abschnitt 4.2.4 berechnete Intensitätsverhältnis zwischen Stokes- und anti-Stokes-Signals der NO_2 -Streckschwingung zeigt eine Besetzung von 37% nach 0.8 ps . Dies stimmt mit Meßergebnissen durch anderen Methode gut überein. Aus zeitaufgelösten optischen Absorptionsspektren ergibt sich, dass die interne Konversion eine Lebensdauer von 300 fs hat [KSHE01], d.h. nach 0.8 ps ist die interne Konversion bereits beendet und die heißen Grundzustände bereits präpariert sind. Aus zeitaufgelösten resonanten anti-Stokes Raman-Spektren ergibt sich, dass die Schwingungsmode von 1310 cm^{-1} durch die interne Konversion besetzt ist und die initiale Besetzung dieser Mode aus dem Vergleich des anti-Stokes Signals mit dem stationären Stokes Signal für 40% bestimmt ist [KWD⁺02].

Weiter stimmt das Intensitätsverhältnis zwischen Stokes- und anti-Stokes-Signal mit der initialen molekularen Temperatur (1300 K) aus [KSHE01] gut überein. Nach der Boltzmann-Verteilung ergibt die thermische Besetzung des ersten und des zweiten angeregten Schwingungszustands bei dieser Temperatur 23% bzw. 6% . Da die Übergangswahrscheinlichkeit der anti-Stokes Ramanstreuung proportional zur Quantenzahl des Schwingungszustandes ist (Gl. 4.2), ergibt die Besetzung des zweiten angeregten Schwingungszustands das Doppelte des anti-Stokessignals. Damit erwartet man in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert bei einer Anfangstemperatur von 1300 K einen Wert von 35% .

4.3.3 Dynamik der spektralen Verschiebung

In den vorliegenden Spektren erkennt man eine dramatische Verschiebung von 25 cm^{-1} zwischen der anti-Stokes und der Stokes Ramanbande, die mit der Zeit abklingt.

Zur Verschiebung könnten drei Effekte beitragen: (i) Die Population höherer Quantenzustände in einem anharmonischen Potential. (ii) Die Effekte einer heißen Lösungsumgebung. (iii) Die anharmonische Kopplung mit Schwingungsmoden niedriger Frequenz. Diese Effekte sollen jetzt im einzelnen diskutiert werden.

(i) Bei einem anharmonischen Potential führt die Besetzung höherer Schwingungszustände zu einer Rotverschiebung beim Ein-Quanten Ramanübergang¹ $\nu_{i+1} \rightarrow \nu_i$ ($i > 1$) verglichen mit dem Übergang $\nu_1 \rightarrow \nu_0$, weil die Differenz zweier benachbarte Niveaus mit zunehmender Quantenzahl ν abnimmt. Die Präresonanz Raman-Spektren der NO_2 -Streckschwingung zeigen eine Anharmonizität von nur $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 4.10).

Unter der Annahme, dass die Anharmonizität der NO_2 -Streckschwingung linear ist, könnte nur eine Besetzung des Schwingungszustandes mit der Quantenzahl $\nu = 25$ eine Verschiebung von 25 cm^{-1} verursachen. Um eine so hohe Quantenzahl zu erreichen, wäre eine Überschussenergie in Höhe von $\sim 32500 \text{ cm}^{-1}$ nötig, die in dieser einzigen Schwingungsmode gespeichert werden müsste. Die Anregungsenergie in den Experimenten beträgt nur 24500 cm^{-1} (Anregungswellenlänge von 407 nm). Daneben spricht auch die im letzten Abschnitt bestimmte relative Signalintensität von nur 40% gegen eine Population von Schwingungszuständen mit hohen Quantenzahlen. Deshalb kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden.

(ii) Eine heiße Lösungsumgebung kann zu einer Frequenzverschiebung führen, da einerseits die Polarität des Lösungsmittels von der Temperatur abhängt und andererseits die Frequenzen vieler Schwingungsmoden von der Polarität abhängen [SMP86, MH97]. In Hexan liegt die NO_2 -Streckschwingung z.B. bei 1340 cm^{-1} und in Dimethylsulfoxid bei etwa 1310 cm^{-1} [SMP86], d.h. der Übergang verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen, wenn das Lösungsmittel polarer wird. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und damit die Polarität ab (Daten für Methanol siehe [LF96]). Eine heiße Lösungsumgebung würde deshalb zu einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen führen, was mit dem Experiment im Widerspruch steht.

(iii) Dies lässt nur die anharmonische Kopplung mit niederfrequenten Schwingungen als mögliche Erklärung zu. Für Moleküle in Lösung kann eine Schwingungsmode mit anderen niederfrequenten Schwingungsmoden (einige Hunderte cm^{-1}) der Moleküle, aber auch mit denen des Lösungsmittels koppeln [KTF94, MTKF95]. So kann für eine anharmonische Potentialfläche die Übergangsfrequenz einer Schwingungsmode durch die Population anderer Moden (off-diagonal anharmonicity) verschoben werden. Die Größe dieser Verschiebung hängt neben der Besetzung der niederfrequenten Moden und von der Größe des Kopplungsmatrixelements ab. Bis jetzt kann man darüber noch keine Aussagen treffen, da sie experimentell und quantenmechanisch schwer zu bestimmen ist [HOZ97]. Die Größenordnung kann jedoch durch Berechnungen für andere aromatische Moleküle wie z.B. Azobenzol abgeschätzt werden [HOZ97]. Die Kopplungen zwischen einer Mode vom Phenytring bei 1480 cm^{-1} und niederfrequenten Schwingungen beträgt $\sim -20 \text{ cm}^{-1}$. Sind in der Probe die niederfrequenten Schwingungsmoden stark besetzt, so kann dieser Wert die in unseren Experimenten beobachtete große Verschiebung (-25 cm^{-1}) der anti-Stokes Mode erklären.

¹ Übergang mit Quantenzahländerung von 1, d.h. $\Delta\nu = 1$.

Die hohe Besetzung der niederfrequenten Schwingungsmoden kann mit der molekularen Temperatur nach interner Konversion erklärt werden. Aus der Form des heißen Grundzustandsspektrum ergab sich eine Temperatur von 1300 K [KSHE01], das entspricht einer thermischen Energie von 900 cm^{-1} . Der größte Teil der niederfrequenten Schwingungen ist nach der internen Konversion also besetzt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dies die Verschiebung der NO_2 -Streckschwingung um -25 cm^{-1} verursacht.

Ein Vergleich der Zerfallszeit dieser Verschiebung ($\sim 1 \text{ ps}$) mit der Zeitkonstante der Schwingungskühlung von $p\text{NA}$ (1.9 ps, [KSHE01]) stützt diese Vermutung. Wenn die anharmonischen Kopplung mit hoch besetzten niederfrequenten Schwingungsmoden für diese Verschiebung verantwortlich ist, soll diese Verschiebung mit einer Zeit in der Größenordnung der Relaxationszeit der niederfrequenten Schwingungsmoden (Zeit der Schwingungskühlung) relaxieren. Die Zeitkonstante der Bandverschiebung und der Schwingungskühlung liegen nah beieinander. Damit kann die dramatische Verschiebung der Position der Ramanbande gut erklärt werden. Bei dieser Zeitkonstante handelt es sich um die Schwingungslebensdauer der niederfrequenten Schwingungsmoden.

Die Bandverschiebung weist keinen rein exponentiellen Verlauf auf. Der Verlauf deutet womöglich eine zusätzliche Schwingung an. Ein solches Verhalten kennt man aus der Beobachtung von Wellenpaketen. In $p\text{NA}$ kann man nach interner Konversion eine niederfrequente Wellenpaketsbewegung im transienten optischen Spektrum beobachten [KSHE01]. Durch anharmonische Kopplung kann ein niederfrequentes Wellenpaket die Peakpositionen von Hochfrequenzschwingungen periodisch ändern. Dieses Phänomen kennt man bereits aus der transienten IR-Spektroskopie [MSD⁺01]. Dieser Mechanismus könnte das hier beobachtete nicht-monotone Verhalten in der Verschiebung der Ramanbande erklären.

4.3.4 Dynamik des anti-Stokes Signals

Der Zerfall der Amplitude des anti-Stokes Signals ist monoton und die Zeitkonstante beträgt $\sim 3 \text{ ps}$. Dieses Signal ist proportional zur Besetzung der angeregten Schwingungszustände der NO_2 -Streckschwingungen. Die Zerfallszeit dieses Signals entspricht ihrer Schwingungslebensdauer (T_1). Die in der Literatur angegebene Lebensdauer für NO_2 -Streckschwingungen (symmetrisch und unsymmetrisch) variiert zwischen 18 ps (für reines Nitromethan [DID99]) und 2 ps (für octahydro-1,3,4,7,8,10-hexanitro-5,2,6-(iminomethenimino)-1 H-imidazo[4,5-b]pyrazine in Azeton [ARHF99]).

Der Wert für $p\text{NA}$ in Methanol, der in diesem Experiment gemessen wurde, liegt ebenfalls in diesem Bereich. Diese Zeitkonstante liegt in derselben Größenordnung wie Ergebniss aus dem resonanten anti-Stokes Raman-Experiment (7 ps). Wie bereits erwähnt ist der Abkühlungsprozess von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Die Verwendung der unterschiedlicher Lösungsmittel und die andere Zeitauflösung (Kreuzkorrelation 1.5 ps) ist eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen den beiden Werten.

4.4 Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Schwingungsdynamik wurden zum ersten Mal zeitaufgelöste *nicht – resonante* anti-Stokes Raman-Spektren nach optischen Anregung aufgenommen. Ein großes Problem hierbei ist das Untergrundsignal, das von der Fluoreszenzemission der Probe stammt. Deshalb wurde für dieses Experiment eine Probe ausgewählt, die sehr schwach fluoresziert und das Maximum ihres Emissionsspektrums weit ausserhalb des detektierten Wellenlängenbereichs liegt. Für *para*-Nitroanilin ist es möglich mit dieser Methode die Dynamik der NO₂-Streckschwingung im Zeitbereich von Sub-Pikosekunden bis zu Pikosekunden zu untersuchen.

Weil die durch den Raman-Loss-Effekt verursachte Signalreduktion am Zeitnullpunkt sehr groß ist, kann das anti-Stokes Raman-Signal erst nach dem Zerfallen des elektronisch angeregten Zustandes beobachtet werden. Auf Grund einer Kopplung an die niederfrequenten Schwingungen direkt nach der internen Konversion verschiebt sich die anti-Stokes Ramanbande um -25 cm^{-1} gegenüber der stationären Stokesbande. Diese Bandverschiebung relaxiert innerhalb von ungefähr 1 ps. Die Relaxation wird durch den Kühlungsprozess verursacht. Damit entspricht diese Zeitkonstante der Schwingungslebensdauer T_1 der niederfrequenten Schwingungsmoden. Die Amplitude des anti-Stokes Signals zerfällt in ca. 3 ps. Dieser Wert gibt die Schwingungslebensdauer T_1 dieser Mode an.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Anwendungsmöglichkeiten der Emissionsdetektion bei der Anregung-Abtast-Spektroskopie erarbeitet. Im Gegensatz zu konventionellen Aufbauten wurden hier die Änderungen der Emissions- und nicht die der Transmissionseigenschaften in Abhängigkeit von der Anregung-Abtast Verzögerung verfolgt. Es wurden polyatomare Moleküle in flüssiger Phase als Proben verwendet. Die möglichen Signalbeiträge und die daraus erhaltene Information über die Dynamik der Molekülzustände wurden diskutiert. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Messungen mit dieser Anordnung durchgeführt: die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer durch den Raman-Loss-Effekt und die Untersuchung der Schwingungsbesetzungsdynamik durch nicht-resonante anti-Stokes Raman Streuung.

In den Experimenten zum Raman-Loss-Effekt wurde mit dem Anregungsimpuls eine Fluoreszenzemission eines Probenmoleküls ausgelöst und in Abhängigkeit von der Anregungs-Abtast-Verzögerung detektiert. Bei positiven Verzögerungszeiten findet man im Fluoreszenzspektrum eine spektral scharfe Signalreduktion. Die Signatur dieser Reduktion ist identisch mit der des stationären Raman-Spektrums des Lösungsmittels. Die Amplitude der Reduktion nimmt mit wachsenden Anregungs-Abtast-Verzögerung ab. Die Analyse dieses Abfalls zeigte, dass er von der Fluoreszenzlebensdauer des Probenmoleküls bestimmt ist.

Das Auftreten der Reduktion konnte durch einen stimulierten Raman-Prozess, an dem Spektralkomponenten des Fluoreszenzlichtes und des Lichtfeld des AbfrageLasers beteiligt sind, erklärt werden. Bei diesem Prozess werden Fluoreszenzphotonen vernichtet und Photonen mit der Abfrage-Frequenz erzeugt. Damit dieser Effekt auftreten kann, müssen beide Lichtfelder zeitgleich in der Probe propagieren. Daraus folgt, dass der Effekt nur auftreten kann, solange die Probe noch Fluoreszenzlicht emittiert, und dass der Effekt mit der Fluoreszenzlebensdauer abklingt.

Zur Demonstration dieser neuen Methode der Fluoreszenzlebensdauer Bestimmung wurden drei Fluoresphore: Triiodid, para-Nitroanilin und 1,1-Dimethyl-para-Nitroanilin vermessen. Für Triiodid ist eine Fluoreszenzlebensdauer von 100 fs ermittelt worden. Für para-Nitroanilin in Butanol ist eine Fluoreszenzlebensdauer von 400 fs und für 1,1-Dimethyl-para-Nitroanilin in Butanol 1.1 ps ermittelt worden. Die hier ermessenen Fluoreszenzlebensdauern aller drei Fluoresphore stimmen mit den mit den Ergebnissen anderer Methoden gut überein.

Die relative Signalthöhe $\Delta I_{Fl} / I_{Fl}$ ist proportional zu τ_{cc} / τ_{Fl} . Für die Moleküle mit längeren Fluoreszenzlebensdauern ist somit das Raman-Loss-Signal zu schwach, um es zu detektieren. Diese Methode ist für die Fluoreszenzlebensdauerbestimmung im Zeitbereich von Sub-Pikosekunden bis zu Pikosekunden geeignet. Die hier vorgestellte Methode ist apparativ einfacher als die Standardtechniken der Fluoreszenz-

spektroskopie im fs-Bereich. Bei den Standard-Methoden (z. B. Up-Conversion) wird das Fluoreszenzlicht auf ein nicht-lineares Material abgebildet und dort mit dem Abfrage-Impuls in Deckung gebracht. Diese aufwändige und bezüglich der Zeitauflösung kritische Abbildung entfällt hier.

Mit dem Emissionsaufbau wurde erstmalig nicht-resonante anti-Stokes Raman Streuung nach optischer Anregung zur Untersuchung der Schwingungsrelaxation verwendet. Da bei Raumtemperatur ein "kaltes" Molekül fast keine anti-Stokes Raman Emission abgibt, ist diese Methode im Prinzip ideal um untergrundfrei Schwingungsanregungen zu detektieren. Praktisch ergaben sich aber eine Reihe von Einschränkungen, die in dieser Arbeit zumindest teilweise überwunden wurden. Die Schwierigkeit dieses Experiments liegt an dem von Natur aus kleinen Raman Signal und dem von der optischen Anregung erzeugten Fluoreszenzuntergrund. Zur Demonstration des Meßprinzips wurde ein für eine solche Messung gut geeignetes Molekül, para-Nitroanilin verwendet. Das Molekül besitzt kaum Fluoreszenzemission. Eine Ramanmode, die symmetrische Streckschwingung der Nitro-Gruppe hat einen sehr großen Ramanstreuquerschnitt und liegt bei einer Probenwellenlänge von 815 nm vom Maximum des Fluoreszenzspektrums weit entfernt. Die durch optische Anregung verursachte Besetzung des elektronisch angeregten Zustandes wird neben Fluoreszenz hauptsächlich durch ultraschnelle interne Konversion (für para-Nitroanilin 200 fs) entleert. Die Fluoreszenzemission verursacht bei der Frequenz der anti-Stokes Ramanbande ein Raman-Loss-Signal. Das positive anti-Stokes Raman Signal erscheint nach der Entleerung des elektronischen Zustandes. Es zeigt sich hier, dass direkt nach der internen Konversion diese Ramanmode um -25 cm^{-1} von der stationären Stokes Raman Frequenz verschoben ist. Die wahrscheinliche Erklärung für diese drastische Verschiebung ist die anharmonische Kopplung mit niederfrequenten Schwingungen. Dass die niederfrequenten Schwingungen nach der internen Konversion hoch besetzt sind, kann aus der molekularen Temperatur hergeleitet werden. Die Relaxation dieser Verschiebung in $\sim 1 \text{ ps}$ spiegelt den Zerfall der Besetzung der niederfrequenten Schwingungen und somit der Schwingungskühlung der Moleküle wider. Die Relaxation der Amplitude des anti-Stokes Raman Signals ist langsamer als die Relaxation der Verschiebung und liegt bei $\sim 3 \text{ ps}$. Das entspricht der Schwingungsenergielaxation T_1 dieser Mode. Dieser Wert ist in derselben Größenordnung wie die Ergebnisse aus resonanten anti-Stokes Raman Experimenten 7 ps. Der Unterschied kann möglicherweise auf die unterschiedlichen Lösungsmitteln zurückgeführt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in dieser Arbeit erstmalig mit emissionsdetektierten Anregung-Abtast-Spektroskopie die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer durch Raman-Loss-Effekt und die direkte Beobachtung der Schwingungsrelaxation durch nicht-resonante anti-Stokes Raman Streuung von polyatomaren Molekül in flüssiger Phase erforscht worden sind. Die Anwendungsmöglichkeit dieser Techniken wurde anhand der Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern und Schwingungsenergieumverteilung und -relaxation ausgewählter Moleküle demonstriert.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip des Anregungs-Abtast-Spektrometers mit Absorptionsdetektion	2
1.2	Emissionsdetektion mit einem Anregungs-Abtast-Spektrometer-Aufbau	3
1.3	Signalbeitrag: Raman-Loss-Effekt	4
1.4	Signalbeitrag: Nichtresonante anti-Stokes Raman Signal	4
1.5	Signalbeitrag: Induzierte Emission	5
2.1	Übersicht über das Anregungs-Abtast Spektrometer	8
2.2	Null-Dispersions Spektrometer	9
2.3	Die Detektionsanordnung im Detail	10
2.4	Fluoreszenz durch Zweiphotonenabsorption	13
2.5	Kreuzkorrelationsmessung durch Fluoreszenz nach Zwei-Photonen-Absorption an 0.1 mm 1-Methynaphthalin	14
2.6	Vergleich der gemessenen Emission einer Glühlampe	17
2.7	Spektrale Empfindlichkeit des Detektionsaufbaus	17
2.8	Vergleich der originalen und mit der Thin-Plate-Spline-Methode interpolierten Daten im 3D- Plot	21
3.1	Streakkamera	25
3.2	Prinzip eines optischen Schalters	26
3.3	Prinzip des Kerr-Schalters	27
3.4	Prinzip der Up-Conversion	28
3.5	Stimulierter Raman-Effekt	30
3.6	Inverser Raman Effekt als optischer Tor	31
3.7	Valenzstrichformel von Triiodid, para-Nitroanilin und 1,1-Dimethyl-para-Nitroanilin	38
3.8	Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Moleküle	39
3.9	Emissionsspektrum von I_3^- in Ethanol bei Anregung bei 407 nm	40
3.10	Vergleich des Inversen Raman-Effekts mit dem stationären Raman-spektrum von I_3^- in Ethanol und voll deuteriertem Ethanol	42
3.11	Relative Amplituden des Raman-Loss-Effekts in Abhängigkeit von der Energie des Abfrageimpulses und der relativen Polarisationen der Pump- und Abfrageimpulse	43
3.12	Zur Abhängigkeit der Amplitude des Raman-Loss-Effekts von der Fluoreszenzlebensdauer	44
3.13	Zeitverlauf des Inversen Raman-Effekts von I_3^-	46

3.14	Zeitverlauf des Inversen Ramaneffekts von para-Nitroanilin und N,N-dimethyl-para-Nitroanilin	47
3.15	Simulation des Inversen Raman-Effekts mit verschiedenen T_2	49
4.1	Präparation des heißen Grundzustandes nach optischer Anregung	52
4.2	Schematische Darstellung des Untersuchungsprinzips von Schwingungsdynamik durch optischen Absorptionsspektrum	53
4.3	Transiente Absorptionsspektren von para-Nitroanilin (<i>pNA</i>) im Wasser	54
4.4	Zum Ausbleiben eines Infrarot-Differenzabsorptions-Signals bei Anregung eines harmonischen Oszillators	54
4.5	Transiente Infrarot Absorptionsspektren nach einer optischen Anregung und stationäre Fourier Transformierte Infrarot Spektrum von cis-Azobenzene	55
4.6	Zwei Möglichkeiten für Infrarot Absorptionsänderung	56
4.7	Messprinzip der anti-Stokes Raman-Streuung nach optischer Anregung	59
4.8	Schematische Darstellung der Signalbeiträge in anti-Stokes Raman-Experimenten nach optischer Anregung	60
4.9	Stationäres (Stokes-)Raman-Spektrum von <i>pNA</i>	62
4.10	Fundamentale und erster Oberton NO_2 -Streckschwingungsmode im Präresonanz Raman- Spektrum von <i>pNA</i>	64
4.11	Anti-Stokes Raman-Signal von <i>pNA</i> nach optischer Anregung	65
4.12	Anti-Stokes Raman-Signal von <i>pNA</i> nach optischer Anregung	66
4.13	anti-Stokes Raman-Spektren und stationäre Stokes Raman- Spektrum	67
4.14	Zeitabhängigkeit der Amplitude und der Peakposition des anti-Stokes Raman-Signal	68
4.15	Schematische Darstellung des räumlichen Überlapps von Anregungs- und Abtastimpuls	70

Tabellenverzeichnis

2.1	Die Systemparameter im Überblick	22
3.1	Vergleich der Messergebnisse mit den Literaturwerten	48
4.1	Ergebnisse des resonanten anti-Stokes Raman-Experiments mit <i>p</i> NA in DSMO	72

Literaturverzeichnis

- [ABB⁺98] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber. Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femto-Second Laser Pulses. *Science*, 282:919–922, 1998. 51
- [ANG00] J.E. Aber, M.C. Newstein, and B.A. Garetz. Femtosecond Optical Kerr Effect Measurements in Silicate Glasses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17:120–127, 2000. 27
- [ARHF99] C.M. Aubuchon, K.D. Rector, W. Holmes, and M.D. Fayer. Nitro Group Asymmetric Stretching Mode Lifetimes of Molecules used in Energetic Materials. *Chem. Phys. Lett.*, 299:84–90, 1999. 75
- [Atk90] Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlag, Weinheim, 1990. 1, 51
- [BBK⁺99] M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, M. Strehle, and G. Gerber. Controlling the Femtochemistry of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. *J. Phys. Chem. A*, 103:10381–10387, 1999. 51
- [BS93] Bergmann and Schaefer, editors. *Optik*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 3 edition, 1993. 71
- [BWR92] U. Banin, A. Waldman, and S. Ruhman. Ultrafast Photodissociation of I_3^- in Solution — Direct Observation of Coherent Product Vibrations. *J. Chem. Phys.*, 96:2416–2419, 1992. 38, 48
- [CNS97] G. Cerullo, M. Nisoli, and S. De Silvestri. Generation of 11 fs Pulses tunable across the Visible by Optical Parametric Amplification. *Appl. Phys. Lett.*, 71(25):3616–3618, 1997. 1
- [Dem99] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1999. 25, 48
- [DID99] J.C. Deàk, L.K. Iwaki, and D.D. Dlott. Vibrational Energy Redistribution in Polyatomic Liquids: Ultrafast IR-Raman Spectroscopy of Nitromethane. *J. Phys. Chem. A*, 103:971–979, 1999. 75

- [DR96] Jean-Claude Diels and Wolfgang Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. San Diego. Academic Press, 1996. 12
- [DRID00] J.C. Deak, S.T. Rhea, L.K. Iwaki, and D.D. Dlott. Vibrational Energy Relaxation and Spectral Diffusion in Water and Deuterated Water. *J. Phys. Chem. A*, 104:4866–4875, 2000. 58
- [FMR76] G.R. Fleming, J.M. Morris, and G.W. Robinson. Direct Observation of Rotational Diffusion by Picosecond Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 17:91–100, 1976. 44
- [Fra77] R. Franke. Locally Determined Smooth Interpolation at Irregularly Spaced Points in Several Variables. *J. Inst. Maths Applics*, 19:471, 1977. 19
- [Fra82] R. Franke. Smooth Interpolation of Scattered Data by Local Thin Plate Splines. *Comp. & Maths. with Appls.*, 8:273, 1982. 19
- [FT00] T. Fujino and T. Tahara. Picosecond Time-Resolved Raman Study of *trans*-Azobenzene. *J. Phys. Chem. A*, 104:4203–4210, 2000. 58
- [GHAZ02] P. Gilch, I. Hartl, Q. An, and W. Zinth. Photolysis of Triiodide Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy with Emission Detection. *J. Phys. Chem. A*, 106:1647–1653, 2002. 5
- [GS93] H. Graenner and G. Seifert. Vibrational and Orientational Relaxation of Monomeric Water Molecules in Liquids. *J. Chem. Phys.*, 98:36, 1993. 54
- [Ham94] P. Hamm. *Infrarotspektroskopie an bakteriellen Reaktionszentren von Rhodobacter sphaeroides*. PhD thesis, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 1994. 7
- [Har99] I. Hartl. *Sub-Pikosekunden-Spektroskopie der Schwingungsrelaxation von C-H-Streckschwingungen in polyatomaren Molekülen*. PhD thesis, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999. 7, 9
- [HCCS84] E.J. Heilweil, M.P. Casassa, R.R. Cavanagh, and J.C. Stephenson. Vibrational Energy Relaxation of Surface Hydroxyl Groups on Colloidal Silica. *J. Chem. Phys.*, 81:2856–2858, 1984. 55
- [HFSS98] C. Heidelberg, I. I. Fedchenia, D. Schwarzer, and J. Schroeder. Molecular-dynamics Simulation of Collisional Energy Transfer from Vibrationally Highly Excited Azulene in Compressed CO₂. *J. Chem. Phys.*, 108:10152–10161, 1998. 52

- [HGW00] I. Hartl, P. Gilch, and W. Zinth. Ultrafast Redistribution of Vibrational Excitation of CH-Stretching Modes Probed via anti-Stokes Raman Scattering. *Appl. Phys. B*, 71:397–403, 2000. 51
- [HLZ93] P. Hamm, C. Lauterwasser, and W. Zinth. Generation of Tunable Subpicosecond Light Pulses in the Midinfrared between 4.5 and 11.5 μm . *Opt. Lett.*, 18:1943–1945, 1993. 54
- [HOZ97] P. Hamm, S.M. Ohline, and W. Zinth. Vibrational Cooling after Ultrafast Photoisomerization of Azobenzene Measured by Femtosecond Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 106:519–529, 1997. 54, 55, 74
- [HPMR99] S.C. Hayes, M.P. Philpott, S.G. Mayer, and P.J. Reid. A Time-Resolved Raman Study of Chlorine Dioxide Photochemistry in Water and Acetonitrile. *J. Phys. Chem. A*, 103:5534–5546, 1999. 58
- [HWPE99] S. Hogui, W. Werncke, M. Pfeiffer, and T. Elsaesser. Mode Specific Vibrational Kinetics after Intramolecular Electron Transfer studied by Picosecond Anti-Stokes Raman Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 312:407–414, 1999. 58
- [HZ00] I. Hartl and W. Zinth. Redistribution and Relaxation of Vibrational Excitation of CH-Stretching Modes in 1,1-Dichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane. *J. Phys. Chem. A*, 104:4218–4222, 2000. 58
- [ID00a] L.K. Iwaki and D.D. Dlott. Three-dimensional Spectroscopy of Vibrational Energy Relaxation in Liquid Methanol. *J. Phys. Chem. A*, 104:9101–9112, 2000. 58
- [ID00b] L.K. Iwaki and D.D. Dlott. Ultrafast Vibrational Energy Redistribution within C-H and O-H Stretching Modes of Liquid Methanol. *Chem. Phys. Lett.*, 321:419–425, 2000. 51
- [IR77] R.E. Imhof and F.H. Read. Measurements of Lifetimes of Atoms, Molecules and Ions. *Rep. Progr. Phys.*, 40:1, 1977. 24
- [JS64] W.J. Jones and B.P. Stoicheff. Inverse Raman Spectra: Induced Absorption at Optical Frequencies. *Phys. Rev. Lett.*, 13:657–659, 1964. 30
- [KL96] W. Kaiser and A. Laubereau. Ultrafast Phase- and Energy-Relaxation of Molecular Vibrations in Liquids. In *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution*. Imperial College Press, London, 1996. 54

- [KMLKW88] C. Kalpouzos, D. McMorrow, W.T. Lotshaw, and G.A. Kenney-Wallace. Femtosecond Laser-Induced Optical Kerr Dynamics in CS₂/Alkane Binary Solutions. *Chem. Phys. Lett.*, 150:138–146, 1988. 27
- [KOK⁺00] S. Kinoshita, H. Ozawa, Y. Kanematsu, I. Tanaka, N. Sugimoto, and S. Fujiwara. Efficient Optical Kerr Shutter for Femtosecond Time-resolved Luminescence Spectroscopy. *Rev. Sci. Instr.*, 71:3317–3322, 2000. 27, 49
- [KOTK00] Y. Kanematsu, H. Ozawa, I. Tanaka, and S. Kinoshita. Femtosecond Optical Kerr-Gate Measurement of Fluorescence Spectra of Dye Solutions. *J. of Lumin.*, 87-89:917–919, 2000. 27
- [KSF⁺00] S.A. Kovalenko, R. Schanz, V.M. Farztdinov, H. Hennig, and N.P. Ernsting. Femtosecond Relaxation of Photoexcited Para-Nitroaniline: Solvation, Charge Transfer, Internal Conversion and Cooling. *Chem. Phys. Lett.*, 323:312–322, 2000. 52, 62, 72
- [KSHE01] S.A. Kovalenko, S. Schanz, H. Hennig, and N.P. Ernsting. Cooling Dynamics of an Optically Excited Molecular Probe in Solution from Femtosecond Broadband Transient Absorption Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 115:3256–3273, 2001. 38, 48, 52, 53, 54, 62, 66, 72, 73, 75
- [KTF94] V. M. Kenkre, A. Tokmakoff, and M. D. Fayer. Theory of Vibrational Relaxation of Polyatomic Molecules in Liquids. *J. Chem. Phys.*, 101:10618–10629, 1994. 74
- [KTF03] V. M. Kenkre, A. Tokmakoff, and M. D. Fayer. Ultrafast Excitation of Out-of-Plane Vibrations and Vibrational energy Redistribution after Internal Conversion of 4-Nitroaniline. *J. Chem. Phys.*, 118:1808–1814, 2003. 62
- [KV96] T. Kühne and P. Vöhringer. Vibrational Relaxation and Geminate Recombination in the Femtosecond-Photodissociation of Triiodide in Solution. *J. Chem. Phys.*, 105:10788–10802, 1996. 38, 48
- [KWD⁺02] V. Kozich, W. Werncke, J. Dreyer, K.-W. Brzezinka, M. Rini, A. Kummrow, and T. Elsaesser. Vibrational Excitation and Energy Redistribution after Ultrafast Internal Conversion in 4-Nitroaniline. *J. Chem. Phys.*, 117:719–726, 2002. 62, 72, 73
- [Lai02] S. Laimgruber. Aufbau und Charakterisierung eines dispersionsarmen Kerr-Schalters für die Femtosekundenfluoreszenzspektroskopie. Master's thesis, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002. 27

- [LF96] D.R. Lide and H.P.R. Frederikse, editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition. CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1996. 74
- [LK78] A. Laubereau and W. Kaiser. Vibrational Dynamics of Liquids and Solids Investigated by Picosecond Light Pulses. *Reviews of Modern Physics*, 50:607–665, 1978. 33
- [LL01] A. Laubereau and R. Laenen. Ultrafast Coherent Raman and Infrared Spectroscopy of Liquid Systems. In *Ultrafast Infrared and Raman Spectroscopy*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2001. 54
- [LT88] J.M. Lerner and A. Thevenon. *The Optics of Spectroscopy*. Instruments SA. Inc., 6 Olsen Av., Edison, NJ 08820-2419, 1988. 8
- [MH97] K. Mohanalingham and H. Hamaguchi. Raman Spectroscopic Study on the Two Distinct Solvated Structures of *p*-Nitroaniline in Acetonitrile. *Chem. Lett.*, pages 537–538, 1997. 62, 63, 74
- [MK01] A.M. Moran and A. Myers Kelley. Solvent Effects on Ground and Excited Electronic Structures of *p*-Nitroaniline. *J. Chem. Phys.*, 115:912–924, 2001. 62, 63
- [MSD⁺01] D. Madsen, J. Stenger, J. Dreyer, E.T.J. Nibbering, P. Hamm, and T. Elsaesser. Coherent Vibrational Ground-state Dynamics of an Intramolecular Hydrogen Bond. *Chem. Phys. Lett.*, 341:56–62, 2001. 75
- [MTKF95] P. Moore, A. Tokmakoff, T. Keyes, and M. D. Fayer. The Low Frequency Density of States and Vibrational Population Dynamics of Polyatomic Molecules in Liquids. *J. Chem. Phys.*, 103:3325–3334, 1995. 74
- [QN96] E. Quitevis and M. Neelakandan. Femtosecond Optical Kerr Effect Studies of Liquid Methyl Iodide. *J. Phys. Chem.*, 100:10005–10014, 1996. 27
- [Rul98] C. Rullière, editor. *Femtosecond Laser Pulses*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998. 28, 48
- [RY97] I.V. Rubtsov and K. Yoshihara. Oscillatory Fluorescence Decay of an Electron Donor-Acceptor Complex. *J. Phys. Chem.*, 6138-6140, 1997. 29

- [RY00] I.V. Rubtsov and K. Yoshihara. Vibrational Motion of Electron Donor-Acceptor Complexes Time-Resolved by Femtosecond Fluorescence Spectroscopy. *J. of the Chinese Chem. Soc.*, 47:673–677, 2000. 29
- [Sch95] B. Schrader, editor. *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995. 41, 57, 58, 62, 63, 69
- [Sch01] B. Schmidt. Femtosekundenfluoreszenzspektroskopie mit Hilfe des Kerr-Effektes-Entwicklung und Charakterisierung. Master's thesis, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. 27
- [SCL⁺97] S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzner, G. Tempea, C. Spielmann, and F. Krausz. Generation of 0.1-TW 5-fs Optical Pulses at a 1-kHz Repetition Rate. *Opt. Lett.*, 22:1562–1564, 1997. 1
- [Sed99] T. Sedler. Resonanz-Raman-Spektroskopie an Azobenzolen. Master's thesis, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999. 15
- [SIT97] SITe. *An Introduction to Scientific Charge-Coupled Devices*. Scientific Imaging Technologies, Inc., P.O. Box 569, Beaverton, Oregon 97075-0569, 1997. 12
- [SKKE01] R. Schanz, S. A. Kovalenko, V. Kharlanov, and N. P. Ernsting. Broadband Fluorescence Upconversion for Femtosecond Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 79:566–568, 2001. 28, 29
- [SM75] B. Schrader and W. Meier, editors. *Raman/IR Atlas of Organic Compounds*. Verlag Chemie, Weinheim, 1975. 1, 45
- [SMP86] E.D. Schmid, M. Moschallski, and W.L. Peticolas. Solvent Effects on the Absorption and Raman Spectra of Aromatic Nitro Compounds. 1. Calculation of Preresonance Raman Intensities. *J. Phys. Chem.*, 90:2340–2346, 1986. 62, 63, 74
- [SRSH93] Roseanne J. Sension, Stephen T. Repinec, Arpad Z. Szarka, and Robin M. Hochstrasser. Femtosecond Laser Studies of the Cis-stilbene Photoisomerization Reactions. *J. Chem. Phys.*, 98:6291–6315, 1993. 52
- [STZ97] D. Schwarzer, J. Troe, and M. Zerezke. The Role of Local Density in the Collisional Deactivation of Vibrationally Highly Excited Azulene in Supercritical Fluids. *J. Chem. Phys.*, 107:8380–8390, 1997. 52

- [TNK⁺00] J. Takeda, K. Nakajima, S. Kurita, S. Tomimoto, S. Saito, and T. Sue-moto. Time-Resolved Luminescence Spectroscopy by the Optical Kerr-Gate Method Applicable to Ultrafast Relaxation Processes. *Phys. Rev. B*, 62(15):10083–10087, 2000. 27
- [TTK98] C.L. Thomsen, J. Thømsen, and S.R. Keiding. Ultrafast Charge-Transfer Dynamics: Studies of *p*-Nitroaniline in Water and Dioxane. *J. Phys. Chem. A*, 102:1062–1067, 1998. 62
- [WBP⁺99] V. De Waele, G. Buntinx, O. Poizat, J.-P. Flament, and E. Kassab. A Surprising Asymmetric Structure for the Short-Lived Excited s_1 State of 4,4'-bipyridine. *J. Chem. Phys.*, 110:6353–6364, 1999. 58
- [Yar88] Amnon Yariv, editor. *Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, New York, 3 edition, 1988. 57
- [Zew96] A. H. Zewail. Femtochemistry: Dynamics with Atomic Resolution. In *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution Nobel Symposium 101*. Imperial College Press, London, 1996. 1
- [ZK98] W. Zinth and H. J. Körner. *Physik 3 Optik , Quantenphänomene und Aufbau der Atome*. Oldenbourg, München Wien, 1998. 27
- [ZKM99] L. Zhu, J. Kim, and R.A. Mathies. Picosecond Time-Resolved Raman System for Studying Photochemical Reaction Dynamics: Application to the Primary Events in Vision. *J. Raman Spectrosc.*, 30:777–783, 1999. 58

Besonders danken möchte ich:

Prof. Dr. Wolfgang Zinth für die Unterstützung dieser Arbeit, hilfreiche Hinweise, das gute Arbeitsklima am Institut und den moralischen Rückhalt.

Dr. Peter Gilch für die beständige Unterstützung und Hilfsbereitschaft, große Geduld bei auftretenden Problemen und Fragen und die Möglichkeit, viel lernen zu können.

Bernhard Schmidt und Stefan Laimgruber für Diskussionen, Hilfsbereitschaft bei allen aufgetretenen Problemen im Labor und physikalischen Fragen.

Bernhard Egwolf, Arne Sieg, Gerald Mathias und Dr. Karl-Heinz Mantel für die Hilfsbereitschaft bei allen Computerproblemen.

Günther Haagen, Volker Ludsteck für das Korrekturlesen dieser Arbeit von chinesischem Deutsch in deutsches Deutsch.

Birgit Bussman, Constanze Sobotta, Rosanna Reho, Erika Ziegenhagen für das Korrekturlesen dieser Arbeit von chinesischem Deutsch in deutsches Deutsch.

Rudi Schwarz, Alfons Storck, Christian Hausmann für alle Arbeiten und gute Ideen bei der Umsetzung von technischen Ideen.

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

Allen Mitarbeitern am BMO für das schöne Arbeitsklima und sonnige, erholsame Spaziergänge durch den Englischen Garten.

Meiner Familie für ihre Liebe, geistige Unterstützung meines Leben und Studiums in Deutschland.

Christian Nilsson, meinen Mann für Liebe, Verständnis und Vertrauen, gemeinsam durchs Leben zu gehen.

Lebenslauf

Name: Qingrui An Nilsson
Geburtsdatum: 31.03.1970 in Hebei, China
Familienstand: verheiratet

09.1981 - 07.1987 Beijing, 10. Gymnasium
07.1987 Allgemeine Hochschulreife
09.1987 - 07.1991 Technische Universität Beijing, Angewandte Physik
07.1991 Bachelor of Science
07.1991 - 06.1992 Weiming Computer Co., Software Entwicklerin, Beijing
07.1992 - 07.1993 Deutscher Kurs von TU. Berlin und TU. Beijing, Beijing
11.1994 - 04.1999 Ludwig-Maximilians-Universität in München, Physik
04.1998 - 04.1999 Diplomarbeit am Lehrstuhl Prof. Peisl
04.1999 Diplom
10.1999 - 02.2000 Technische Universität München, Aufbaustudium
für Betriebswirtschaftsorientierte Wissenschaft
seit 02. 2000 Promotion am Lehrstuhl für Biomolekulare Optik an
der Ludwig-Maximilians-Universität in München