
**Femtosekundenspektroskopie im mittleren
Infraroten:
Energierelaxation in para-Nitroanilin und
Konformationsdynamik von
Azobenzolpeptiden**

Arne Sieg



München 2005

**Femtosekundenspektroskopie im mittleren
Infraroten:
Energierelaxation in para-Nitroanilin und
Konformationsdynamik von
Azobenzolpeptiden**

Arne Sieg

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

vorgelegt von
Arne Sieg
aus Hannover

München, den 3. November 2005

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Rädler

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2005

Kurzfassung

Zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie (Raman und IR) gibt Einblicke in Energierelaxationsprozesse und kann Informationen über die strukturelle Dynamik eines Moleküls liefern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein höchst präzises Anreg-Abtast-Laserspektrometer für die zeitaufgelöste IR-Spektroskopie aufgebaut. Es ermöglicht, photochemische Prozesse im sichtbaren Spektralbereich auszulösen und sie im mittleren Infraroten zu beobachten. Die erreichte Zeitauflösung ($\Delta\tau_{\text{FWHM}} < 100$ fs) erlaubt es, extrem schnelle strukturelle Veränderungen zu verfolgen. Dabei können dynamische Prozesse über 4 Größenordnungen (von 100 fs bis 4 ns) in der Zeit untersucht werden. Durch die Abstimmbarkeit von 3-10 μm (1000-3300 cm^{-1}) wird der gesamte zur schwingungsspektroskopischen Strukturanalyse relevante Spektralbereich abgedeckt.

Aus der Synthesechemie ist bekannt, dass Reaktionsausbeuten von der Wahl des Lösungsmittels abhängen können. Dies könnte teilweise auf lösungsmittelabhängigen Energieumverteilungsprozessen beruhen. Solche Prozesse spielen bei chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle, z.B. bei der Stabilisierung von Produkten. Das Molekül para-Nitroanilin (pNA) eignet sich sehr gut für die Untersuchung solcher Prozesse. Bereits kurz nach Anregung mit einem Laserimpuls ($\lambda = 400$ nm) geht pNA durch eine schnelle (< 400 fs) interne Konversion in einen heißen elektronischen Grundzustand über. Anschließend kann die Schwingungsenergielaxation verfolgt werden. Diese Relaxation wurde über die symmetrische NO_2 -Streckschwingung beobachtet, die durch ihre anharmonische Kopplung an niederfrequente Schwingungsmoden einen ausgezeichneten Sensor für die Energieabgabe an ein Lösungsmittel darstellt. Die beobachteten Relaxationszeitkonstanten betragen für pNA in deuteriertem Dimethylsulfoxid 3,4 ps, in Methanol 1,9 ps und in Wasser 1,5 ps. Das Kühlverhalten korreliert gut mit der makroskopischen Wärmeleitfähigkeit und -kapazität der verwendeten Lösungsmittel. Mikroskopisch vermuten wir einen Zusammenhang mit der Bildung von Wasserstoffbrücken. Da Reaktionsgeschwindigkeiten in der Chemie stark von der internen Temperatur eines Moleküls abhängen, können diese Ergebnisse das Verständnis für Effekte vom Lösungsmittel vertiefen.

Mit der gleichen Methode konnte die Fragestellung nach den schnellsten Strukturänderungen eines Peptides aus 8 Aminosäuren in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Hamm in Zürich bearbeitet werden. Durch die Einführung eines Azobenzolschalters in dieses Peptid, der auch die Kette zyklisiert, war eine ultraschnelle Auslösung von Konformationsänderungen mit einem Lichtimpuls möglich. In einer getriebenen Phase reagiert das Peptidrückgrat innerhalb der ersten 20 ps auf die schnelle (< 2 ps) Längenänderung des Schalters. Über einen weiten Bereich an Zeitkonstanten erfolgen schwach gerichtete diffuse Prozesse, die noch zu den endgültigen strukturellen Veränderungen führen. Die Messergebnisse ergaben neue Einsichten in die Komplexität der schnellen Proteinfaltung und deuten auf eine Hierarchie von Zeitskalen hin, wie sie bei einer Bewegung auf einer rauen Energielandschaft auftreten können.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Kurzfassung | v |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Schwingungsspektroskopie | 5 |
| 2.1 Molekülschwingungen | 5 |
| 2.1.1 Wechselwirkung zwischen Licht und Materie | 5 |
| 2.1.2 Molekülbindungspotentiale | 8 |
| 2.1.3 Fermiresonanzen | 11 |
| 2.2 Absorptions- und Ramanstreuquerschnitte | 12 |
| 2.3 Energierelaxation in Molekülen | 16 |
| 2.4 Proteine: Rückgratstruktur und Faltung | 18 |
| 2.5 Zeitaufgelöste Spektroskopie im Femtosekundenbereich | 21 |
| 2.5.1 Zeitaufgelöste Methoden | 21 |
| 2.5.2 Erzeugung kurzer Laserimpulse fester Frequenz | 23 |
| 2.5.3 Frequenzkonversions- und Verstärkungsprozesse | 25 |
| 3 Transientes Femtosekundenspektrometer im mittleren Infraroten | 29 |
| 3.1 Aufbau eines Anreg-Abtast-Experimentes | 29 |
| 3.1.1 Anregungsimpulse im Sichtbaren | 30 |
| 3.1.2 Abtastimpulse im mittleren Infraroten | 31 |
| 3.1.3 Der Messplatz | 37 |
| 3.1.4 Spektral aufgelöste Detektion im mittleren Infraroten | 39 |
| 3.2 Charakterisierung des Femtosekundenspektrometers im mittleren Infraroten | 41 |
| 3.2.1 Spektrale Abstimmbarkeit und Auflösung | 41 |
| 3.2.2 Zeitliche Auflösung und Abtastimpulsdauer | 43 |
| 3.2.3 Amplitudenauflösung | 47 |
| 3.3 Effekte, die bei zeitaufgelösten Messungen zu berücksichtigen sind | 47 |
| 3.3.1 Wellenlängenabhängigkeit des Zeitnullpunkts | 47 |
| 3.3.2 Kohärentes Artefakt am Zeitnullpunkt | 50 |
| 3.3.3 Gestörter freier Induktionszerfall vor dem Zeitnullpunkt | 51 |
| 3.4 Durchführung und Datenverarbeitung einer Messung | 53 |
| 4 Energierelaxation in para-Nitroanilin (pNA) | 55 |
| 4.1 Molekulare Eigenschaften von pNA | 55 |
| 4.1.1 Struktur, Dipolmoment und Ladungstransfereigenschaften von pNA | 55 |
| 4.1.2 Normalmodenanalyse von pNA | 58 |
| 4.1.3 pNA in fester Phase | 59 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.1.4 | Solvatochromie bei pNA | 60 |
| 4.1.5 | Wasserstoffbrücken bei pNA und zu Lösungsmitteln | 67 |
| 4.2 | Femtosekundenspektroskopie im mittleren infraroten Spektralbereich an pNA | 68 |
| 4.2.1 | Zeitaufgelöste Messdaten | 68 |
| 4.2.2 | Berechnung und Anpassung zeitaufgelöster Absolutspektren | 70 |
| 4.2.3 | Parametrisierung der spektralen Dynamik im IR | 73 |
| 4.3 | Zusammenfassung der zeitaufgelösten Messergebnisse | 77 |
| 4.4 | Temperaturabhängige Absorptionsspektren im IR von pNA | 77 |
| 4.4.1 | pNA in DMSOd6: Temperaturabhängigkeit | 80 |
| 4.4.2 | pNA in Methanol: Temperaturabhängigkeit | 80 |
| 4.4.3 | Extrapolation der temperaturabhängigen Verschiebungen | 80 |
| 4.5 | Ramanspektroskopie im Vergleich zur IR-Spektroskopie bei pNA | 81 |
| 4.5.1 | Nicht resonante anti-Stokes-Ramanmessung bei pNA in Methanol | 81 |
| 4.5.2 | Resonante anti-Stokes-Ramanmessungen bei pNA in DMSO | 83 |
| 4.6 | Interpretation der zeitaufgelösten Messergebnisse im IR bei pNA in Toluol | 84 |
| 4.7 | Diskussion von pNA in polaren Lösungsmitteln | 86 |
| 4.7.1 | Potentialverlauf der beobachteten Mode aus Infrarot- und Ramanexperimenten | 86 |
| 4.7.2 | Quantenmechanische Rechnung zur außerdiagonal-anharmonischen Kopplung | 87 |
| 4.7.3 | Modellfunktion für außerdiagonal-anharmonische Schwingungskopplungen | 88 |
| 4.7.4 | Temperaturabhängige Verschiebung des Maximums der sym. NO ₂ -Streckmode | 90 |
| 4.7.5 | Energieabgabe von pNA an ein Lösungsmittel | 92 |
| 5 | Konformationsdynamik lichtschtbarer Azobenzolpeptide | 93 |
| 5.1 | Lichtschtbare Azobenzolpeptide | 93 |
| 5.2 | Experimenteller Aufbau des Femtosekundenspektrometers in Zürich | 95 |
| 5.3 | Zeitaufgelöste Messergebnisse zur Konformationsdynamik an Azobenzolpeptiden | 96 |
| 5.4 | Diskussion | 99 |
| 6 | Zusammenfassung | 103 |
| A | Sellmeiergleichungen und Koeffizienten | 107 |
| B | Zeitaufgelöste Absorptionsspektren im Detail | 109 |
| B.1 | Anpassung der ausbleichkorrigierten Spektren | 109 |
| B.2 | Beurteilung der Qualität der Anpassungen an die Absorptionsspektren | 110 |
| B.3 | Zeitliche Entwicklung der angepassten Absorptionsspektren | 111 |
| | Abbildungsverzeichnis | 115 |
| | Tabellenverzeichnis | 119 |

Literaturverzeichnis

121

1 Einleitung

Die Bedeutung chemischer Reaktionen und ihrer Geschwindigkeiten ist so allgegenwärtig, dass wir nur selten darüber nachdenken. Es dauert Jahre, bis ein Kupferdach durch natürliche Oxidation im Freien die typische grüne Farbe annimmt. Hingegen dauert es nur Minuten, Kalk in einem Wasserkocher mit Hilfe von Essigsäure zu lösen. Dagegen scheinen andere Reaktionen für Menschen oft instantan abzulaufen, wie z.B. eine Knallgasexplosion ($2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{Energie}$) oder eine Elektrontransferreaktion nach Absorption von Licht. Letztere ist grundlegend für die Energiegewinnung durch Photosynthese in Pflanzen und einigen Bakterien [Zin03].

Bereits die 24 Bilder pro Sekunde ($\frac{1}{24} \text{ s} \approx 42 \cdot 10^{-3} \text{ s}$) bei einem Kinofilm reichen aus, dass das menschliche Auge keine Einzelbilder mehr wahrnimmt. Unsere Computerprozessoren arbeiten mit deutlich schnelleren Taktraten, die sich zur Zeit im Bereich von einigen Gigahertz befinden, d.h. ein Eintaktbefehl wird in weniger als einer Nanosekunde (10^{-9} s) abgearbeitet. Noch wesentlich schneller laufen reaktive Bewegungen einzelner Atome in Molekülen ab. Sie liegen im Bereich von Piko- (10^{-12} s) bis Femtosekunden (10^{-15} s) [Hak98].

Wie schnell kann nun ein „instantaner“ chemischer Prozess tatsächlich ablaufen? Dazu wird hier beispielhaft ein allgemeiner chemischer Prozess betrachtet, der als ein Übergang eines metastabilen Eduktes in ein stabiles Produkt beschrieben werden kann. Durch den Übergang ändert sich die Molekülstruktur, d.h. es können sich Bindungen ändern und die Atome eines Moleküls verändern ihre Positionen zueinander. Es wird dabei einen Übergangszustand geben, bei dem die Bindungen als „maximal gelöst“ angenommen werden können. Um diesen Übergangszustand zu erreichen, ist eine Aktivierungsenergie notwendig, die höchstens im Bereich der Energie von Bindungen liegen kann. Dies sind typischerweise mehrere Volt (eV). Die *Arrheniusgleichung* verknüpft die Übergangsrate k in [s^{-1}] mit der Aktivierungsenergie E_a und der absoluten Temperatur T des Moleküls:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.1)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante und A der Häufigkeits- bzw. Frequenzfaktor in [s^{-1}]. Bei Raumtemperatur ist $k_B T \approx 0,025 \text{ eV}$. Erhöht sich die notwendige Aktivierungsenergie oder sinkt die Temperatur um einen Faktor x , so geht dieser Wert in (1.1) exponentiell ein, d.h. $(\exp(-\frac{E_a}{k_B T}))^x$. Dies erklärt die viele Größenordnungen überspannenden Übergangsraten chemischer Reaktionen. Die untere Grenze für den Ablauf einer solchen Reaktion wird erreicht, wenn die Aktivierungsenergie gegen Null geht, der exponentielle Term in (1.1) wird zu Eins und die Übergangsrate gleich dem Frequenzfaktor. Ein charakteristischer Wert des Frequenzfaktors A ist 10^{13} s^{-1} . Dies liegt im Bereich typischer Frequenzen molekularer Schwingungen.

Um wie in einem „Film“ schnellste Veränderungen auf molekularer Ebene verfolgen zu können, ist eine Zeitauflösung bis in den Bereich von Femtosekunden notwendig. Erst aufwändige physikalische Methoden ermöglichen es, molekulare Veränderungen mit einer so

hohen Zeitauflösung zu verfolgen. Die Entwicklung ultrakurzer Impulslaser begann Mitte der 80er Jahre und dauert bis heute an. Zur Untersuchung schnellster Prozesse in Molekülen wurden in den letzten Jahren diverse neue Techniken im Bereich der Laserspektroskopie entwickelt [Bar94, Els98, Kob05]. Laser mit Impulsdauern im Femtosekundenbereich bilden die Grundlage für solche Untersuchungen, die in Form von Anreg-Abtast-Experimenten durchgeführt werden [Dem00]. Spätestens mit der Vergabe des Nobelpreises für Chemie 1999 wurde der Begriff *Femtochemie* für diesen Zweig in der Chemie allgemein bekannt [Zew99].

In den meisten Fällen wird die untersuchte Reaktion durch Anregung mit einem sichtbaren oder ultravioletten Laserimpuls ausgelöst. Naheliegenderweise werden die von der Anregung induzierten Änderungen oft auch in diesem Spektralbereich verfolgt. Dabei stammen die beobachteten spektralen Veränderungen von Übergängen zwischen elektronischen Zuständen. Da diese Übergänge in Lösung i.a. mit sehr breiten Banden verknüpft sind, erlaubt deren Spektroskopie nur bedingt Rückschlüsse auf Veränderungen molekularer Strukturen. Die Schwingungsmoden von Molekülen, deren typische Frequenzen im mittleren infraroten Spektralbereich liegen, sind besonders interessant, da sie auch strukturelle Informationen liefern können und selbst in Lösungen genügend schmale Banden aufweisen. Beide Methoden der Schwingungsspektroskopie (Infrarot und Raman) können heutzutage mit hoher Zeitauflösung betrieben werden und so zeitaufgelöste Strukturinformationen liefern. Diese Arbeit fokussiert sich auf die zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie. Es wurde im mittleren infraroten Spektralbereich ein sensitives Anreg-Abtast-Femtosekundenspektrometer aufgebaut, das in Kap. 3 vorgestellt und charakterisiert wird. Experimentelle Ergebnisse aus Infrarot- und Ramanspektroskopie am gleichen Molekül werden in Kap. 4.5 kurz verglichen. Für eine ausführlichere Diskussion wird auf die Veröffentlichung [Sch04b] verwiesen.

Aus der Arrhenius-Gleichung (1.1) folgt, dass chemische Reaktionsgeschwindigkeiten sehr empfindlich auf die interne Temperatur bzw. den Energiegehalt eines Moleküls reagieren. Daher kann die thermische Equilibrierung zwischen einem Molekül und seiner Lösungsumgebung großen Einfluss auf den Verlauf chemischer Reaktionen in Lösung haben.

Eine Untersuchung von Energierelaxationsprozessen in verschiedenen Lösungsmitteln ist daher von grundlegender Bedeutung. Durch die Beobachtung dieser Prozesse kann ein verbessertes Verständnis des Energieflusses innerhalb eines Moleküls und von einem Molekül an seine Umgebung, sowie Zustandsänderungen eines Moleküls in Abhängigkeit von der Molekülunggebung, gewonnen werden. Untersuchungen hierzu wurden an einem geeigneten Molekül (para-Nitroanilin) in den Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid, Methanol, Wasser und Toluol durchgeführt und in Kap. 4 beschrieben und diskutiert. Diese Ergebnisse verbessern das Verständnis für den Energiefluss vom Lösungsmittel auf schnelle Reaktionen.

Nicht nur die Chemie greift auf diese zeitauflösenden Methoden aus der Physik zurück, sondern auch die Biologie. Noch immer ist eine zentrale Fragestellung der heutigen Molekularbiologie ungelöst: Wie entstehen in kürzester Zeit (≤ 1 ms) aus einer einfachen, linearen Kette von Aminosäuren hochkomplexe, dreidimensional angeordnete Proteine. Die initialen Konformationsänderungen, die die sogenannte Faltung einleiten, sind immer noch ungeklärt. Eine Möglichkeit, Einblicke in solche Prozesse zu bekommen, sind z.B. gegeben durch speziell mit einem lichtempfindlichen Schalter (hier Azobenzol) verbundene Aminosäureketten [Ren00]. Das lichtinduziert schaltbare Molekül Azobenzol verändert durch Umschalten (Photoisomerisation) seine Länge um mehrere Ångström. Bei den entsprechenden Peptiden kann so mit einem Lichtimpuls eine Umfaltung der Aminosäurekette ausgelöst werden [Spö02].

Die darauf folgende Konformationsdynamik des Peptids konnte mit zeitaufgelöster Spektroskopie im mittleren Infraroten verfolgt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in [\[Bre03b\]](#) veröffentlicht worden. Eine Zusammenfassung hierzu wird in Kap. 5 gegeben.

2 Schwingungsspektroskopie

Molekülschwingungen können mit Infrarotabsorptions- und Ramanspektroskopie untersucht werden, während Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich zur Beobachtung elektronischer Zustände eingesetzt wird. Zum besseren Verständnis spektroskopischer Methoden wird zunächst auf die Quantenchemie von Molekülen und die Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren bis infraroten Spektralbereich eingegangen. Anschließend werden Größen diskutiert, die die Anregung von Molekülschwingungen beobachten lassen. Zuletzt werden spektroskopische Techniken mit hoher Zeitauflösung vorgestellt, die für das Verständnis dieser Arbeit wichtig sind.

2.1 Molekülschwingungen

2.1.1 Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Elektromagnetische Wellen

Aus den Maxwellgleichungen für quellenfreien Raum können Wellengleichungen für das elektrische und magnetische Feld hergeleitet werden [Tip94]. Die Wellengleichung für ein elektrisches Feld lautet:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

Dabei ist die Lichtgeschwindigkeit $c_{\text{Vakuum}} = (\sqrt{\mu_0 \epsilon_0})^{-1}$ bzw. $c_{\text{Material}} = (\sqrt{\mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon})^{-1}$. Die magnetische Dipolwechselwirkung ist etwa um einen Faktor 10^5 schwächer als die elektrische [Atk97], so dass im Folgenden nur noch elektrische Wechselwirkungen behandelt werden und $\mu = 1$ angenommen werden darf.

Die Dielektrizitätskonstante ϵ kann durch die materialabhängige Suszeptibilität χ ausgedrückt werden: $\epsilon = 1 + \chi^{(1)}$. Dabei wurde χ durch eine Taylorentwicklung [Gol91] genähert, die nach dem linearen Term $\chi^{(1)}$ abgebrochen wurde. Die Betrachtung optischer Prozesse mit dieser linearen Näherung wird als „lineare Optik“ bezeichnet. Eine Klasse von Lösungen der Differentialgleichung (2.1) bei linearer Optik stellen die harmonischen Wellenfunktionen und noch allgemeiner die komplexen Exponentialfunktionen dar:

$$E(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = E_0 \left(\cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) - i \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right) \quad (2.2)$$

Einsetzen von (2.2) in (2.1) ergibt Lösungen mit folgender Bedingung zwischen Wellenlänge λ und Frequenz ν :

$$\omega = kc \quad \text{bzw.} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} \quad (2.3)$$

Dabei ist die Kreisfrequenz $\omega [\text{s}^{-1}] = 2\pi\nu$, die Kreiswellenzahl $k [\text{cm}^{-1}] = \frac{2\pi}{\lambda}$ und die Wellenzahl $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$. Ein wesentliches Merkmal linearer Optik ist das aus obigen Gleichungen

folgende *Superpositionsprinzip*. Bei Überlagerung elektromagnetischer Wellen addieren sich die Amplituden bei gleicher Frequenz und die Frequenzen bleiben unverändert.

Wellenpaket

Voraussetzung für einen zeitlich begrenzten elektromagnetischen Impuls ist die Überlagerung von harmonischen Partialwellen mit einer kontinuierlichen Frequenzverteilung in einem Bereich $\Delta\omega$ mit Amplituden des elektrischen Feldes $E_k(\omega)$. Der zeitliche Verlauf des elektrischen Feldes $E(t)$ kann dann durch eine Fouriertransformation des elektrischen Feldes aus dem Frequenzraum $E_k(\omega)$ gewonnen werden:

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E_k(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.4)$$

Ein solches räumlich und zeitlich begrenztes Feld wird allgemein Wellenpaket genannt. Eine Gaußfunktion bleibt bei einer Fouriertransformation erhalten, d.h. ein gaußförmiger Impuls besitzt im Zeit- wie im Frequenzraum eine Gaußform. In der Spektroskopie wird normalerweise die Dauer und Breite eines Impulses als Halbwertsbreite (FWHM) des entsprechenden Intensitätsverlaufs angegeben.

Aus (2.4) ergibt sich für das elektrische Feld eine Abhängigkeit zwischen spektraler Breite $\Delta\omega$ und zeitlicher Dauer Δt . Für gaußförmige Feldverläufe gilt die Ungleichung (2.5) mit $Y \geq 0,441$, für den Fall einer sech²-Form mit $Y \geq 0,315$ [Hir98]:

$$\frac{\Delta\omega}{2\pi} \Delta t = \Delta\nu \Delta t \geq Y \quad (2.5)$$

Das Gleichheitszeichen gilt für den besonderen Fall, dass keine weitere Impulsbeeinflussung vorliegt, d.h. z.B. der betrachtete Impuls nicht *gechirpt*¹ ist.

Absorption

Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich beruht auf der Messung der transmittierten elektromagnetischen Strahlung durch eine Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . Dazu wird die Intensität der elektromagnetischen Strahlung vor und nach Durchgang durch die Probe gemessen. Das Lambert-Beer-Gesetz lautet in Transmission bzw. Intensität (I) und Absorption (A):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) 10^{-\epsilon(\lambda)c_M d} \quad (2.6)$$

$$A(\lambda) = \log_{10} I_0(\lambda) - \log_{10} I(\lambda) = \epsilon(\lambda)c_M d \quad (2.7)$$

mit dem (dekadischen) Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], der molaren Konzentration c_M [mol l^{-1}] der Probe und der zu durchdringenden Schichtdicke d [cm].

Ein Photon kann von einem Molekül nur absorbiert oder ausgesendet werden, wenn das Photon die Energie besitzt, welche der Energiedifferenz zweier Zustände entspricht (2.8), siehe Abb. 2.1.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (2.8)$$

¹engl.: to chirp - zwitschern, eine spezielle Frequenzmodulation $\omega(t)$

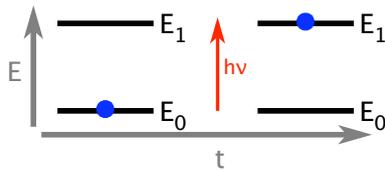


Abb. 2.1: Schema einer Zustandsänderung und Energieaufnahme durch Absorption eines Photons. Vor der Absorption ist der Anfangszustand E_0 besetzt, nach der Absorption E_1 .

Der Anfangszustand muss zu Beginn besetzt und der Endzustand unbesetzt sein. Es gibt noch weitere Bedingungen die sich aus der Quantenmechanik ergeben und einen Zustandswechsel ausschließen können. Ein Zustand besitzt durch seine Quantenzahlen eine genau charakterisierte Energie. Eine Energieänderung ist also direkt mit einer Quantenzahländerung im Molekül verbunden.

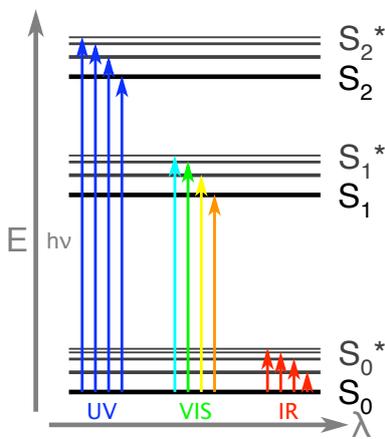


Abb. 2.2: Absorption von Photonen der Wellenlänge λ durch Moleküle mit folgenden Energieniveaus: S_0 ist der elektronische Grundzustand, S_1 bzw. S_2 der erste bzw. zweite angeregte elektronische Zustand. S^* symbolisiert eine Schwingungsanregung des Zustandes S .

Photonen im nahen UV (NUV) bis sichtbaren Spektralbereich (VIS) besitzen genügend Energie, um durch Wechselwirkung mit den äußeren Elektronen der Moleküle absorbiert oder ausgesendet zu werden, siehe Abb. 2.2. Die Photonen im mittleren infraroten Spektralbereich (MIR) besitzen im Allgemeinen nicht genug Energie, um elektronische Anregungen auszulösen. Sie können jedoch durch Änderung der Schwingungsfrequenz der Atome in einem Molekül absorbiert oder ausgesendet werden.

Dipolmomente

Eine Wechselwirkung zwischen einem (sich periodisch ändernden) elektrischen Feld und einem ungeladenen Molekül kann nach den Maxwellgleichungen auftreten, wenn das Molekül ein elektrisches Moment aufweist, also z.B. ein Dipol- oder Quadrupolmoment.

Ein elektrisches Dipolmoment \vec{p} ist allgemein definiert über den Abstand der Schwerpunkte der negativen und positiven Ladung:

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (2.9)$$

mit \vec{p} in [Asm], der Ladung q [As] und ihrem Abstand \vec{d} [m].

Die lineare elektrische Polarisation, die über die Suszeptibilität definiert ist, lautet in linearer Näherung: $\vec{P} = \epsilon_0\chi^{(1)}\vec{E}$. Sie kann auf molekulare Dipolmomente zurückgeführt werden [Hak98]:

$$P = \epsilon_0\chi^{(1)}E = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i = pN \quad (2.10)$$

mit Molekülanzahl N im Volumen V mit molekularen Dipolmomenten p_i (im Folgenden auch mit μ bezeichnet) und dem durchschnittlich von einem Molekül geleisteten Beitrag p zur elektrischen Polarisation P . Damit ist auch der Zusammenhang zur makroskopischen Messgröße $\epsilon = 1 + \chi^{(1)}$ hergestellt.

Für einen Dipolmomentunterschied zwischen zwei verschiedenen Zuständen in einem Molekül kann eine quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit über die Dipolwechselwirkung H_{ww} berechnet werden [Yar88], siehe (2.19). Bevor dieser Operator diskutiert wird, sollen zunächst die Molekülbindungen und Dipolmomente polyatomarer Moleküle genauer betrachtet werden.

2.1.2 Molekülbindungspotentiale

Molekülbindungen

Eine chemische Bindung beruht auf gemeinsamen Orbitalen der äußeren Elektronen. Mit bindenden Elektronenorbitalen wirkt die Elektronenladungsverteilung zwischen den Kernen anziehend. Als kovalent wird eine chemischen Bindung bezeichnet, wenn die beiden gebundenen Atome elektrisch neutral bleiben. Bei einer polaren Bindung sind die Ladungen der Bindungselektronen unsymmetrisch auf die beiden Atome verteilt. Es bildet sich ein Dipolmoment aus. Ist die Vektorsumme der Dipolmomente aller Molekülbindungen in einem polyatomaren Molekül ungleich Null, so besitzt das Molekül im Ganzen ein permanentes Dipolmoment.

Die Bindung zweier Atomkerne kann durch ein Potential für ihren Abstand beschrieben werden. Für ein harmonisches Bindungspotential ($V(x) = \frac{1}{2}kx^2$) ergeben sich diskrete Energieeigenwerte aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ($-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$):

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} \quad (2.11)$$

Dabei ist $v = 0, 1, 2, \dots$ gleich der Schwingungsquantenzahl, m_{red} gleich der reduzierten Masse der beiden Atomkerne und k die Kopplungskonstante, die klassisch einer Federkonstante entspricht. Mit $v = 0$ hat auch der Grundzustand, das Potentialminimum, eine Energie größer Null, die als Fundamentalschwingung der aneinander gebundenen Atome zueinander zu betrachten ist. In quantisierten Schritten von $\Delta v = \pm 1$ sind Änderungen der Energie möglich. Die Einschränkung auf ± 1 erklärt sich bei Betrachtung eines harmonischen Potentials mit den Eigenschaften der zugehörigen quantenmechanischen Wellenfunktion ψ und dem Dipoloperator [Atk97].

Quantenmechanische Beschreibung polyatomarer Moleküle

Verallgemeinert betrachtet kann ein polyatomares Molekül quantenmechanisch vollständig durch einen Hamiltonoperator $H(q, \tilde{Q})$ beschrieben werden, der sich aus der kinetischen Energie der Elektronen (T_e) und der Kerne (T_k), der Coulombabstoßung zwischen Elektronen (V_{ee}) und Kernen (V_{kk}), sowie der Anziehung zwischen Elektronen und Atomkernen (V_{ek}) zusammensetzt [Hak98]. Dabei beschreiben die \tilde{Q} die Gesamtheit der gewichteten Kernkoordinaten²

²Kernkoordinaten sind mit der Masse m_j des jeweiligen Atomkerns gewichtet: $\tilde{Q} = \sqrt{m_j}x_{i,j}$ mit den drei kartesischen Raumkoordinaten mit dem Index $i = 1, 2$ und 3 und dem Index $j = 1, 2, \dots, N$ für die jeweiligen

und q die Elektronenkoordinaten [Hol95].

Die Energieeigenfunktionen $\Psi(q, \tilde{Q})$ mit den Energieeigenwerten E sind die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung: $H(q, \tilde{Q}) \Psi(q, \tilde{Q}) = E \Psi(q, \tilde{Q})$. Bei größeren Molekülen ist keine analytische Lösung mehr möglich, jedoch lässt sich das Problem durch die adiabatische *Born-Oppenheimer-Näherung* vereinfachen. Diese Näherung geht davon aus, dass das Elektronensystem instantan auf eine Änderung der Kernkoordinaten reagiert, weil sich im zeitlichen Mittel die wesentlich schwereren Atomkerne viel langsamer als die Elektronen bewegen. Die Wellenfunktion eines Moleküls lässt sich somit in einen elektronischen Anteil $\psi_e(q, \tilde{Q})$ und einen Kernanteil $\psi_k(\tilde{Q})$, der unabhängig von den Elektronenkoordinaten q ist, aufteilen (*Separationsansatz*): $\Psi(q, \tilde{Q}) = \sum_n \psi_{k,n}(\tilde{Q}) \psi_{e,n}(q, \tilde{Q})$.

Eine Lösung der Schrödingergleichung erfolgt zunächst für die elektronischen Wellenfunktionen $\psi_{e,n}(q, \tilde{Q})$ bei fixierten Atomkernen, d.h. mit $T_k = 0$ und $V_{kk} = \text{konstant}$. Die allgemeine Lösung $\Psi(q, \tilde{Q})$ wird dann in den Eigenfunktionen des Separationsansatzes, siehe oben, entwickelt und es muss folgende Gleichung für alle n erfüllt sein: $(T_k(\tilde{Q}) + V_{e,n}(\tilde{Q}))\psi_{k,n}(\tilde{Q}) = E\psi_{k,n}(\tilde{Q})$. Die $V_{e,n}(\tilde{Q})$ können somit als *elektronische Potentiale* betrachtet werden, in denen sich die Kerne bewegen. Die Kernwellenfunktionen ψ_k enthalten einen Vibrations- und Rotationsanteil. Rotationen spielen nur in Gasen eine Rolle, so dass im Folgenden nur noch auf den Vibrationsanteil genauer eingegangen wird.

Zu beachten ist, dass die *Born-Oppenheimer-Näherung* nur einen begrenzten Gültigkeitsbereich hat. Sind die Energieabstände verschiedener elektronischer Potentiale $V_{e,n}(\tilde{Q})$ so klein, dass sie in den Bereich der Schwingungsenergie der Atomkerne kommen, erfolgt eine *vibronische Kopplung* zwischen elektronischen und Kernwellenfunktionen. Der oben verwendete Separationsansatz ist in diesem Fall nicht mehr gerechtfertigt.

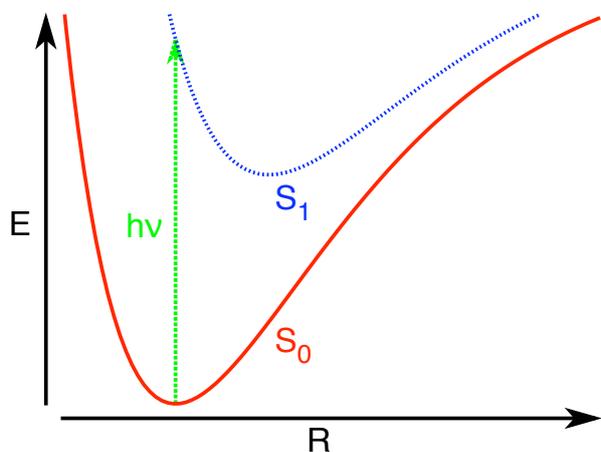


Abb. 2.3: Illustration des Franck-Condon-Prinzips: Eine elektronische Anregung findet bei nahezu unveränderten Kernpositionen (Koordinate R) statt, so dass im Potential S_1 ein schwingungsangeregter Zustand mit größtmöglichem Überlapp zu den Kernkoordinaten des Grundzustandes S_0 zu Anfang eingenommen wird.

Beim *Franck-Condon-Prinzip* wird davon ausgegangen, dass eine elektronische Anregung nahezu instantan zu einer Elektronenorbitaländerung führt und die Kerne, die sich deutlich langsamer bewegen (ca. Faktor 1000), diesem veränderten elektronischen Potential nicht instantan folgen können. Das Übergangsmatrixelement ist unabhängig von der Position auf den elektronischen Potentialflächen. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen zwei elektronischen Potentialen steigt daher mit Zunahme des Überlapps der Kernwellenfunktionen, d.h. bessere Übereinstimmung der Kernpositionen beider Zustände beim Übergang. Dies führt

Atomkerne des Moleküls.

zu senkrechten Übergängen zwischen den Potentialflächen. Aus dem *Franck-Condon-Prinzip* folgt somit, dass ein Molekül bei der optischen Anregung i.a. in einen zusätzlich schwingungsangeregten Zustand des elektronisch angeregten Zustands übergeht, siehe Potentialflächen der Kernreaktionskoordinate in Abb. 2.3. Die Relaxation der Kernpositionen, d.h. die Schwingungsrelaxation des elektronisch angeregten Zustands, kann innerhalb weniger 100 fs erfolgen.

Bei den in den folgenden Kapiteln diskutierten Experimenten werden die zu untersuchenden Moleküle zunächst elektronisch angeregt. Die Analyse der Daten beginnt erst, wenn wieder ein zwar noch schwingungsangeregter, jedoch elektronischer Grundzustand erreicht ist.

Harmonische Näherung

Bei den Bewegungsgleichungen führen drei Freiheitsgrade jeweils zu gleichmäßigen Bewegungen aller Atome. Diese reinen Translationsbewegungen spielen keine Rolle bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung. Bei einem nichtlinearen Molekül sind drei Rotationsfreiheitsgrade zu berücksichtigen. Bei einem rein linearen Molekül bleibt die Rotation um seine Achse ohne Auswirkung. Somit ergeben sich für ein nichtlineares Molekül mit N Atomen genau $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade (und für ein linear angeordnetes Molekül $3N - 5$).

Um diese Schwingungsfreiheitsgrade besser verstehen zu können, wird das Potential $V(\tilde{Q})$ der Atomkerne im Grundzustand im Bereich kleiner Auslenkungen der $3N$ Kernkoordinaten (eines aus N Atomen bestehenden Moleküls) betrachtet und durch eine Taylorentwicklung genähert [Wil55].

$$\begin{aligned}
 V(\tilde{Q}) = V_0 &+ \sum_{i=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial \tilde{Q}_i} \right)_0}_{f_i} \tilde{Q}_i \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tilde{Q}_i \partial \tilde{Q}_j} \right)_0}_{f_{ij}} \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \\
 &+ \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial^3 V}{\partial \tilde{Q}_i \partial \tilde{Q}_j \partial \tilde{Q}_k} \right)_0}_{f_{ijk}} \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k + \dots
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Die Terme f_i , $f_{i,j}$ und $f_{i,j,k}$ des Potentials werden als lineare, quadratische und kubische Kraftkonstanten bezeichnet. Die Entwicklung erfolgt um die Gleichgewichtslage. Daher muss das Potential am Nullpunkt minimal sein und somit ist $f_i(\tilde{Q}=0) = 0$. Das Potential V_0 wird gleich Null gesetzt.

Wird die Taylorentwicklung (2.12) nach dem quadratischen Term abgebrochen, dann wird die Entwicklung harmonische Näherung genannt. Die Bewegungsgleichungen eines Moleküls mit N Atomen bestehen in dieser Näherung aus $3N$ linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die durch die Koordinatentransformation $\tilde{Q} \rightarrow Q$ entkoppelt werden können [Wil55, Go191], so dass nur noch die $3N - 6$ Differentialgleichungen der Schwingungsfreiheitsgrade betrachtet werden müssen.

Bei einer Normalmode schwingen jeweils alle beteiligten Atome mit gleicher Frequenz und fester Phase zueinander. Ausgehend von harmonischen Potentialen können die Normalschwingungen völlig unabhängig voneinander angeregt werden, d.h. sie sind enkoppelt. Jede Normalschwingung kann daher durch ein harmonisches Potential beschrieben werden mit den Energiezuständen wie in 2.11 und damit ergibt sich für die Molekülenergiezustände:

$$E = \sum_{i=0}^{3N-6} \hbar\omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.13)$$

mit $v_i = 0, 1, 2, \dots$ der Anregungszustand der Normalmode i . Jeder Grundschwingung einer Normalmode lässt sich eine Kreisfrequenz ω_i zuordnen. Schwingungsenergien in Molekülen sind beispielhaft in [Nie51] berechnet worden. Ein Programm zur Berechnung der Normalmoden ist z.B. Gaussian [Fri98].

2.1.3 Fermiresonanzen

Verschiedene, in der harmonischen Näherung unabhängige Normalschwingungen können miteinander koppeln, falls ihre Frequenzen ähnlich sind. Die Anregungsenergie eines angeregten Zustands einer solchen Mode kann, unter bestimmten Symmetriebedingungen, auf die andere Mode übertragen werden, siehe Abb 2.4(a).

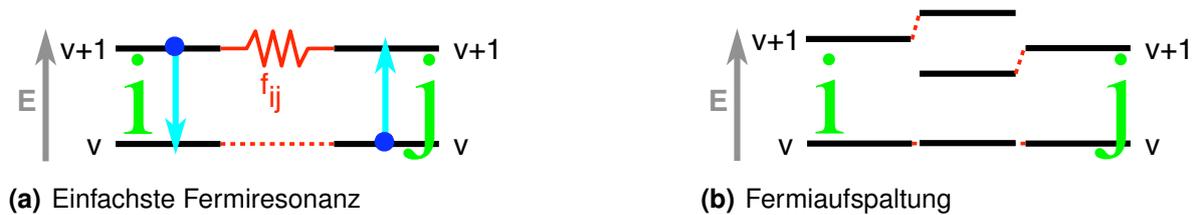


Abb. 2.4: Fermiresonanz: (a) Entartete Normalschwingungen (ähnlicher Energie bzw. Frequenz) koppeln mit f_{ij} miteinander. Die Punkte symbolisieren Schwingungsquanten und der Übergang eines Schwingungsquants von $(i = v + 1, j = v) \rightarrow (j = v, j = v + 1)$ wird durch die Pfeile angedeutet. (b) Bei einer Fermiresonanz mischen die Moden (hier i und j). Die beobachtbaren Zustände spalten auf (Mitte).

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zu $|V_{ij}|^2$. Das Übergangsmatrixelement V_{ij} lautet in der Dirac-Schreibweise³:

$$\begin{aligned} V_{i,j=0,1 \leftarrow 1,0} &= \left\langle \Psi_{i=0,j=1}^{final} \left| V \right| \Psi_{i=1,j=0}^{initial} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 \left\langle \Psi_{i=0}^{final} \left| Q_i \right| \Psi_{i=1}^{initial} \right\rangle \left\langle \Psi_{j=1}^{final} \left| Q_j \right| \Psi_{j=0}^{initial} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

Hat ein Schwingungsquant die Energie $\hbar\omega_{i=1} \approx \hbar\omega_{j=1}$, so kann das Energiequant von einer Mode auf die andere übertragen werden. Dies wird als Mischen der beteiligten Moden bezeichnet und führt zu einer Frequenzverschiebung der beobachteten Moden. Dieser Vorgang wird *Fermiaufspaltung* genannt [Her45], siehe Abb. 2.4(b).

³Definition von Dirac-Klammern: $\langle \Psi | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dQ$

Die bisher betrachteten harmonischen Potentiale berücksichtigen weder die überproportional stärker werdende Abstoßung der Kerne bei zu starker Annäherung noch den mit steigender Entfernung der Kerne geringer werdenden Überlapp der gemeinsamen Elektronenpaare, der bei genügend großer Entfernung zum Brechen der Bindung führt. Anharmonische Potentiale sind die Voraussetzung, um den eben skizzierten Bedingungen Rechnung zu tragen.

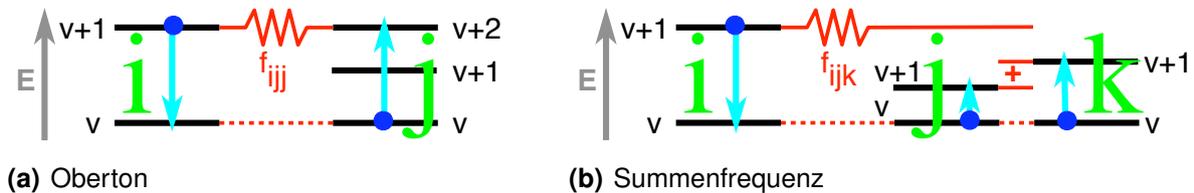


Abb. 2.5: Fermiresonanzen durch Kopplung von Normalschwingung i und (a) Oberton einer anderen Normalschwingung j koppeln durch f_{ijj} miteinander bzw. (b) Summenfrequenz zweier anderer Normalschwingungen j und k koppeln durch f_{ijk} miteinander. Bei vorgegebener Schwingungsquantenbesetzung (Punkte) ist ein möglicher Übergang durch die Pfeile gekennzeichnet ($i|j\rangle = 1|0$ nach $0|2$ bzw. $i|j|k\rangle = 1|0|0$ nach $0|1|1$).

Werden die kubischen Terme f_{ijk} aus (2.12) berücksichtigt, so ergeben sich anharmonische Potentiale, die auch mechanische Anharmonizitäten genannt werden. Mit den kubischen Termen werden Wechselwirkungen bei ungleichen Grundfrequenzen zwischen den Q_i , Q_j und Q_k bei $i \neq j, k$ möglich. Verhalten sich die Frequenzen wie $\nu_i \approx \nu_j + \nu_k$, ist eine Kopplung von Normalmoden verschiedener Grundfrequenzen möglich, siehe Abb. 2.5.

Als Fermiresonanzen werden alle Wechselwirkungen bezeichnet, die aufgrund ähnlicher Frequenz bzw. Energie von Schwingungsmoden und ihren Obertönen oder Summenfrequenzen auftreten. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Schwingungsquanten sind proportional zu den Übergangsmatrixelementen der beteiligten Moden. Anharmonische Potentiale und Kopplungen können z.B. mit dem Programm „turbomole“ nach einer dichtefunktionaltheoretischen (DFT) Methode berechnet werden [Neu03].

2.2 Absorptions- und Ramanstreuquerschnitte

Im Folgenden wird in eine semi-klassische Betrachtung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung (klassisch) und elektronischen bzw. Molekülschwingungsübergängen (quantenmechanisch) eingeführt. Die Wechselwirkung wird durch die Dipol-Kopplung beschrieben:

$$H_{ww} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (2.15)$$

Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs wird durch den entsprechenden Dipolmomentoperator μ beeinflusst:

$$\mu_{(e'_i v'_i) \leftarrow (e_i v_i)} = \langle \Psi(e'_i, v'_i) | \mu | \Psi(e_i, v_i) \rangle \quad (2.16)$$

Die Eigenfunktion Ψ ist hier durch den elektronischen Anfangszustand e_i und Endzustand e'_i , sowie die i -te Schwingungsmode mit Anfangs- v_i und Endzustand v'_i gekennzeichnet. Ist $e_i = e'_i$, so liegt ein reiner Schwingungsübergang vor, sonst ein elektronischer Übergang.

Nach *Fermis Goldener Regel* reicht es aus, das Übergangsmatrixelement $\mu_{(e'_i v'_i) \leftarrow (e_i v_i)}$ des Operators und die Besetzung der Zustände E und E' zu kennen, um die Übergangswahrscheinlichkeit W zu berechnen.

Das molekulare Dipolmoment kann nach der Schwingungskordinate Q_i durch eine Taylorentwicklung genähert werden:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right) Q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_i \partial Q_j} \right) Q_i Q_j + \dots \quad (2.17)$$

Schwingungsübergänge

Das Dipolübergangselement eines Einquantenübergangs einer Schwingung lautet bei Anregung der Mode i mit $v + 1 \leftarrow v$:

$$\mu_{i=v+1 \leftarrow v} = \left\langle \Psi_{i=v+1}^{final} \left| \mu \right| \Psi_{i=v}^{initial} \right\rangle = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \left\langle \Psi_{i=v+1}^{final} \left| Q_i \right| \Psi_{i=v}^{initial} \right\rangle \quad (2.18)$$

Dieser Übergang besteht aus dem molekularen Dipolmoment $\vec{\mu}$ in 1. Ordnung aus (2.17). Bei Berücksichtigung des elektrischen Feldes E in 1. Ordnung setzt sich der Dipolmomentvektor aus $\vec{\mu}_{IR}$ und einem induzierten Dipolmoment, $\vec{\mu}_{ind} = \epsilon_0 \alpha \vec{E}$ mit dem molekularen Polarisierbarkeitstensor α , zusammen. Wird dieses Dipolübergangselement eines Einquantenüberganges betrachtet, so ergibt sich für den Hamiltonoperator H_{ww} (2.15):

$$H_{ww} = - \left[\left(\frac{\partial \mu_{IR}}{\partial Q} \right)_0 Q + \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q E \right] E = H_{IR} + H_{Raman} \quad (2.19)$$

und für die Übergangswahrscheinlichkeiten W :

$$W_{IR} \propto |\langle \Psi^{final} | H_{IR} | \Psi^{initial} \rangle|^2 \quad \text{und} \quad W_{Raman} \propto |\langle \Psi^{final} | H_{Raman} | \Psi^{initial} \rangle|^2 \quad (2.20)$$

IR-aktiv ist eine Mode i , wenn $\left(\frac{\partial \mu_{IR}}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0$ gilt und sie damit zum IR-Spektrum beitragen kann. Mit dem Operator H_{IR} ergibt sich mit der Wahrscheinlichkeit W_{IR} in Abhängigkeit der Besetzung von Anfangs- und Endzustand die Schwingungsübergangsrate, unter der Voraussetzung, dass der Übergang quantenmechanisch erlaubt ist, s.u. *Auswahlregeln*.

Ramanaktiv ist eine Mode i , wenn $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$ gilt für den Operator H_{Raman} und diese Mode damit zum Ramanspektrum beitragen kann. Das durch induzierte Polarisation erreichte Dipolmoment ist meist um etwa 3 Größenordnungen kleiner als ein typisches Dipolmoment $\vec{\mu}_{IR}$ [Hak98]. Im Stokes-Fall, d.h. der niederfrequenteren Ramanstreuung, wird ein Schwingungsquant hinzugefügt und im anti-Stokes-Fall, der höherfrequenten, wird eines vernichtet, siehe Abb. 2.6(b).

Ein Ramanspektrum wird als *resonant* bezeichnet, wenn in der Nähe der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes ein elektronischer Übergang der Probe liegt. In diesem Fall können Ramansignale um mehrere Größenordnungen gegenüber dem *nicht resonanten* Fall verstärkt werden.

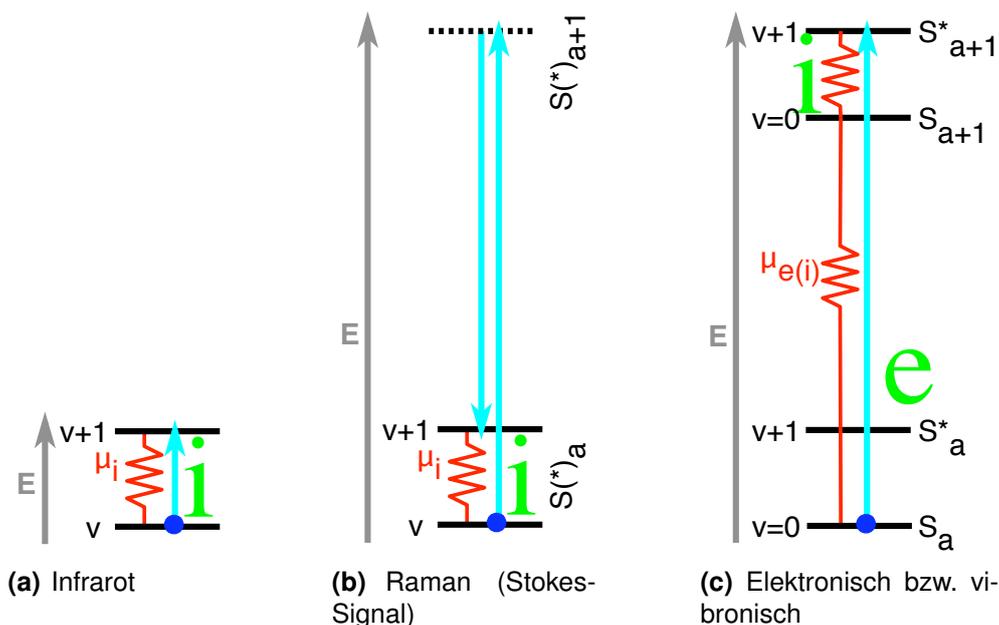


Abb. 2.6: Schwingungszustandsänderung der Normalschwingung i durch (a) infrarote Strahlung und (b) Ramanstreuung. Bei (c) handelt es sich um eine elektronische Zustandsänderung, die auch vibronische Zustandsänderung genannt werden kann, falls sie mit einer Änderung der Schwingungsbesetzung einhergeht. Bei vorgegebener Quantenbesetzung (Punkte) ist ein möglicher Anregungsübergang durch die Pfeile gekennzeichnet. S elektronische Niveaus, S^* schwingungsangeregte elektronische Niveaus.

Ob eine Molekülschwingung IR-aktiv ist, und/oder eine induzierte Polarisierbarkeit zeigt, d.h. ramanaktiv ist, hängt von den Symmetrieeigenschaften des Moleküls ab (*Auswahlregeln*).

Eine der *Auswahlregeln* besagt, dass sich bei jeder Photonenabsorption oder -emission die Parität⁴ des Zustandes ändern muss. Damit ergibt sich für IR-induzierte Schwingungsübergänge eine Paritätsänderung, während für ramaninduzierte Übergänge durch den virtuellen Zwei-Photonenprozess eine Paritätserhaltung gegeben sein muss. Bei einem Molekül mit Inversionszentrum, d.h. einem Molekül, bei dem ein Übergang die Parität entweder vollständig ändert oder erhält, gibt es keine Moden, die gleichzeitig IR- und ramanaktiv sind [Hak98]. Die Moleküle, die in den folgenden Kapiteln behandelt werden, weisen jedoch kein solches Inversionszentrum auf, so dass gleichzeitig Raman- und IR-Signale möglich sind.

IR-Differenzspektren im Vergleich zu anti-Stokes-Ramanspektren

In dieser Arbeit werden Messergebnisse an Molekülen⁵ mit Hilfe von IR-Differenzspektren und anti-Stokes-Ramanspektren verglichen, daher werden hier die für diese Arbeit wichtigsten unterschiedlichen Fälle der beobachtbaren Messsignale vorgestellt.

- Im Fall einer angeregten harmonischen Mode heben sich Schwingungsübergänge durch

⁴Parität bezieht sich auf gerade, d.h. symmetrische, bzw. ungerade, d.h. anti-symmetrische Symmetrie bei Inversion eines Molekülorbitals.

⁵Es handelt sich hierbei um Spektroskopie an einem Ensemble von Molekülen und nicht um Einzelmolekülspektroskopie.

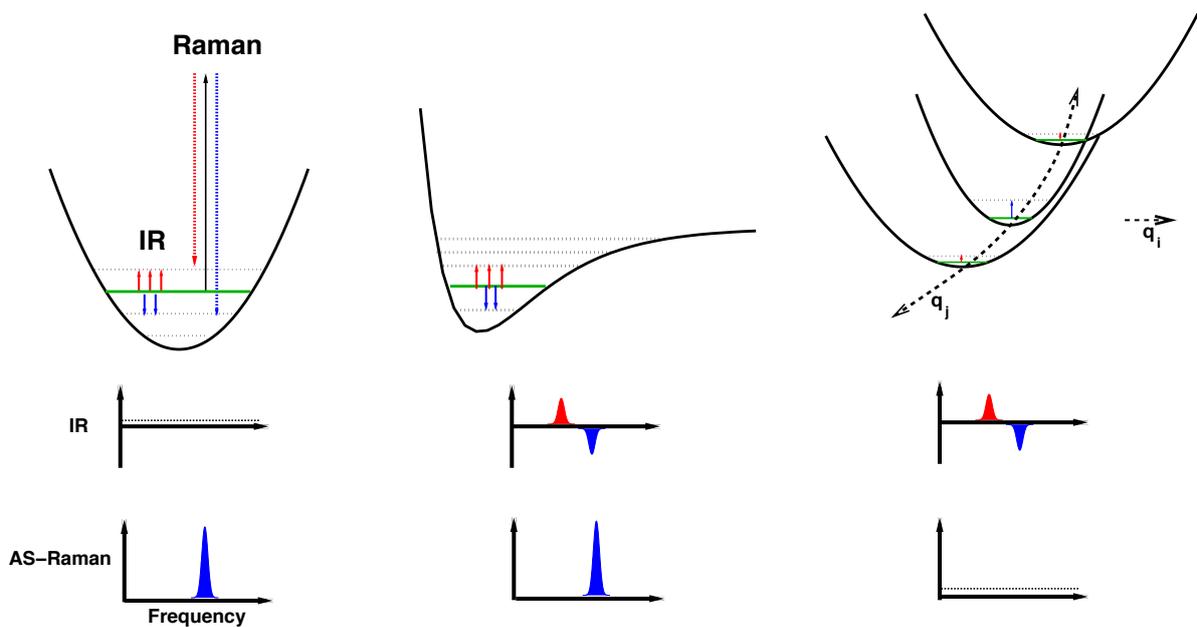


Abb. 2.7: Vergleich der Anti-Stokes-(AS)-Ramansignale und IR-Differenzsignale bei verschiedenen Potentialen: (Links) angeregtes harmonisches Potential: nur AS-Ramansignal. (Mitte) angeregtes (mechanisch) anharmonisches Potential: AS-Raman- und IR-Differenzsignal. (Rechts) anharmonische Kopplungen an eine andere besetzte Mode: nur IR-Signal und kein AS-Ramansignal, da sich die betrachtete Mode im Grundzustand befindet.

Absorption und stimulierte Emission auf, wenn mittels Differenzsignalmessung nur die gesamte Änderung der Transmission im IR beobachtet wird, siehe Abb. 2.7 (links). Ein anti-Stokes-Ramansignal ist unter diesen Bedingungen beobachtbar, da Stokes- und anti-Stokes-Signal bei unterschiedlichen Wellenlängen liegen und sich so nicht gegenseitig auslöschen können. Ihre Intensitätsunterschiede lassen sogar Rückschlüsse auf die Besetzungen der Mode i mit v im Verhältnis $v \pm 1$ zu [Hak98].

- Im Falle von Abb. 2.7 (Mitte), einer angeregten anharmonischen Schwingung, ist ein IR-Differenzsignal beobachtbar, da der Energieabstand zu den Moden mit $v \pm 1$ verschieden groß ist. Ein anti-Stokes-Ramansignal ist beobachtbar, weil die Mode angeregt ist.
- In Abb. 2.7 (rechts) wird schließlich eine nicht angeregte harmonische Schwingung q_i betrachtet, deren Potentialbreite durch eine anharmonische Kopplung an eine andere Schwingung q_j beeinflusst wird. Mit einer Änderung der Besetzung der Mode q_j ändert sich die Frequenz für die Mode q_i , so dass ein IR-Differenzsignal beobachtet werden kann. Da die beobachtete Mode q_i nicht angeregt ist, kann kein anti-Stokes-Signal gemessen werden.

Elektronische Anregungen

Bei elektronischen Anregungen, d.h. Molekülabsorption im nahen UV- bis sichtbaren Spektralbereich, werden oftmals die Änderungen der Elektronenorbitale zur Bezeichnung einer

Absorptionsbande benutzt. Nicht an einer Bindung beteiligte Orbitale werden mit n abgekürzt, bei einer π -Bindung wird mit π das symmetrische, bindende und mit π^* das anti-symmetrische, nicht bindende Orbital bezeichnet. Die Zustände n und π sind bei Raumtemperatur normalerweise besetzt und werden als Grundzustand S_0 bezeichnet. Die π^* Orbitale sind normalerweise unbesetzt und werden bei Besetzung als m -ter elektronisch angeregter Zustand S_m des Moleküls bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt u.a. vom räumlichen Überlapp der Orbitale ab, so hat ein $n\pi^*$ Übergang im allgemeinen einen kleineren Absorptionssquerschnitt als ein $\pi\pi^*$ Übergang.

2.3 Energierelaxation in Molekülen

Die Energie, welche durch die Absorption eines Photons einem Molekül zugeführt wurde, durchläuft eine Umverteilung durch Kopplung von Moden und wird letztendlich auf die Umgebung, d.h. die Moleküle des Lösungsmittels, übertragen. Dieser Abkühlvorgang, auch Energierelaxation genannt, wird im Folgenden genauer betrachtet.

Thermische Besetzung

Befindet sich ein Molekül thermisch im Gleichgewicht bei der Temperatur T , so ist die Besetzungswahrscheinlichkeit N_n der Energieniveaus $E(n)$ mit jeweils n Schwingungsquanten durch eine Boltzmannverteilung gegeben [Hak98]:

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\frac{E(n+1)-E(n)}{kT}} = e^{-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}} \quad (2.21)$$

$hc\tilde{\nu}$ sei die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen.

Bei einer Raumtemperatur von $T = 294$ K, was einer Wellenzahl von $kT/hc = 204$ cm^{-1} entspricht, sollten Moden mit $\tilde{\nu} \geq 1000$ cm^{-1} kaum besetzt sein, da die Besetzungswahrscheinlichkeit gleich $\exp(-1000/204) = 0,007$ ist.

Präparation nicht thermischer Besetzungen

Nicht thermische Besetzungen können in einem Molekül durch gezielte Energiezufuhr präpariert werden. Die für die folgenden Experimente wichtigste Form ist dabei die Anregung durch Absorption eines Photons im sichtbaren bis infraroten Spektralbereich. Dabei sind zwei verschiedene Fälle der Präparation zu unterscheiden:

Zum einen kann gezielt versucht werden, eine einzelne Schwingungsmode durch Licht bei der Absorptionsfrequenz dieser Schwingung anzuregen.

Zum anderen kann ein elektronisch angeregter Zustand, meist der S_1 , in einem Molekül präpariert werden durch Absorption von sichtbarem oder UV Licht. Die elektronische Anregung erfolgt normalerweise in einen schwingungsangeregten S_1^* Zustand. Ein elektronisch angeregter Zustand kann auf verschiedene Weise relaxieren: 1. strahlend über Photonenemission, d.h. Fluoreszenz, und 2. nichtstrahlend über interne Konversion (IC), d.h. Schwingungsumverteilung, Triplettbildung (ISC) oder einer chemischen Reaktion wie einer Isomerisation oder dem Lösen bzw. Bilden einer chemischen Bindung.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind drei Fälle von besonderer Bedeutung, siehe Abb. 2.8: Der strahlungslose Übergang durch IC in den Grundzustand, durch ISC in den Triplettzustand oder durch Isomerisation und anschließende IC in einen isomerisierten

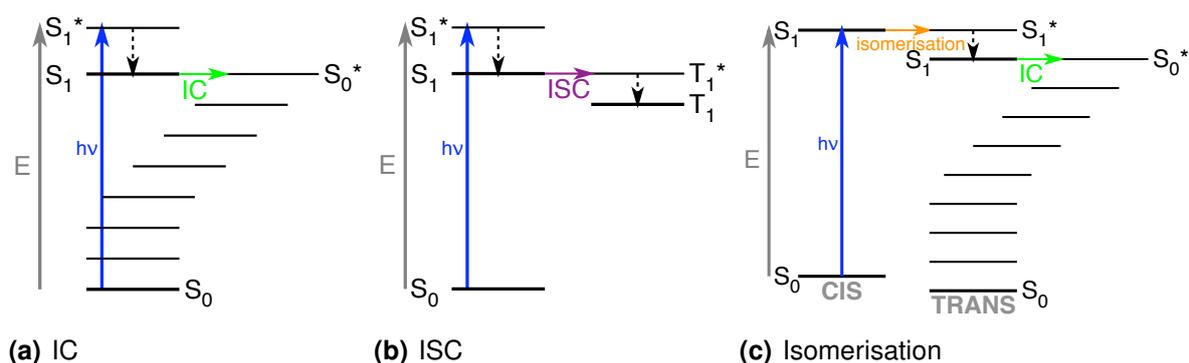


Abb. 2.8: Energierelaxationsprozesse nach Anregung im sichtbaren Spektralbereich. (a) zeigt innere Konversion, (b) zeigt Triplettbildung, also eine Spinänderung des elektronischen Zustandes und (c) zeigt einen Isomerisationsprozess und anschließende Relaxation durch innere Konversion. Die Zustände S_0^* entsprechen einem elektronischen Grundzustand mit vielen verschiedenen angeregten Schwingungsmoden. Gestrichelte Pfeile symbolisieren Relaxation unter Abgabe von Energie an die Umgebung.

Grundzustand. Diese Übergänge erfolgen jeweils unter Umverteilung der Energie des elektronisch angeregten Zustands auf ein Ensemble von verschiedenen Schwingungsmoden, z.T. auch mit mehreren Schwingungsquanten pro Mode des nicht mehr elektronisch angeregten Zustandes. D.h. es werden nicht thermische Anregungen von Schwingungszuständen präpariert. Der Tripletzzustand liegt energetisch höher als der Grundzustand, so dass nur ein Teil der aufgenommenen Energie relaxieren kann. Bei Isomerisation kann zusätzlich Energie gebunden oder frei werden durch die Unterschiede zwischen normaler und dazu isomerisierter Struktur des Moleküls.

Relaxierung nicht thermischer Besetzungen

Ausgangssituation für die folgende Betrachtung ist ein elektronischer Grundzustand eines Moleküls, dessen Schwingungsmoden nicht thermisch angeregt sind. Eine solche ungleichmäßige Verteilung der Schwingungsquanten wird sich mit der Zeit so umverteilen, dass zunächst die Schwingungsmoden innerhalb des Moleküls und anschließend die des Moleküls und seiner Umgebung wieder im thermischen Gleichgewicht stehen.

Intramolekulare Energieumverteilung kann durch die Kopplung eines Schwingungsquants einer angeregten Mode an andere Moden durch anharmonische Kopplung und durch Fermiresonanzen, d.h. Modenkombinationen ähnlicher Energie erfolgen, siehe Kap. 2.1.3. Die Energie wird so durch Übertrag und Aufteilung bzw. Zusammenführung der Energie von Schwingungsquanten auf andere Moden umverteilt.

Die intermolekulare Energierelaxation erfolgt über Moden, die mit der Umgebung wechselwirken können. Die Wechselwirkung kann über Stöße und resonante Moden des Lösungsmittels vermittelt werden.

Die Energieumverteilung, d.h. die Änderung der Besetzung der einzelnen Schwingungsmoden, kann durch Raman- und IR-Spektroskopie beobachtet werden, siehe Kap. 2.2. Eine ausreichende zeitliche und spektrale Auflösung vorausgesetzt, kann so die molekulare Energierelaxation nach einer Präparation verfolgt werden.

2.4 Proteine: Rückgratstruktur und Faltung

In diesem Abschnitt werden die Grundstrukturen von Proteinen und ihre Absorptionsbanden im Infraroten genauer betrachtet.

Struktur eines Proteins

Peptide bestehen jeweils aus einer Kette von Aminosäuren und können eindeutig allein durch die Abfolge der Aminosäuren beschrieben werden⁶. Die Aminosäureabfolge wird *Primärstruktur* eines Peptids genannt. Längere Peptide oder auch der Zusammenschluss mehrerer Peptide werden als Protein bezeichnet.

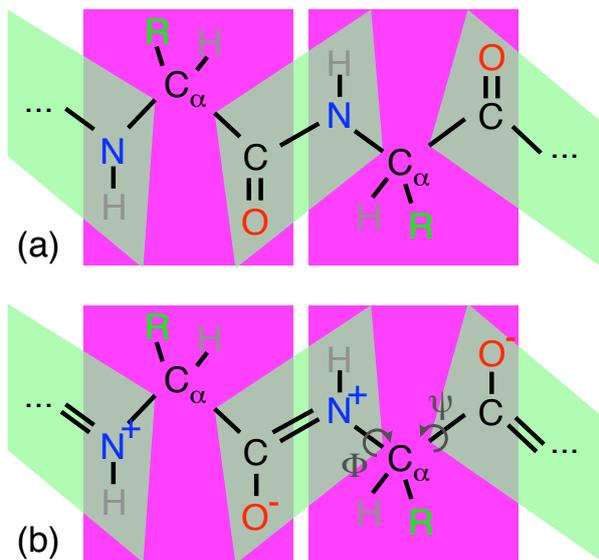


Abb. 2.9: Die Verbindung (hinterlegt mit Parallelogrammen) zweier Aminosäuren (hinterlegt mit Rechtecken) bildet eine Peptidbindung, die eine Resonanzstruktur aufweist. Aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters einer Peptidbindung, ergibt sich eine Rückgratstruktur für Peptide, die durch die Winkel Φ und Ψ um die mit C_α gekennzeichneten Kohlenstoffe beschrieben werden kann, siehe (b). Die mit einem Parallelogramm hinterlegte Struktur wird als ebenes sekundäres Amid bezeichnet. Die Aminosäurereste sind mit R abgekürzt dargestellt.

Die 20 natürlichen Aminosäuren unterscheiden sich durch eine spezifische Molekülgruppe an der Stelle R in Abb. 2.9. Die Verbindung der einzelnen Aminosäuren geschieht über Amidgruppen (Peptidbindung). Die verbundenen Amide werden unter Vernachlässigung der verschiedenen Aminosäurereste als Rückgratstruktur eines Proteins bezeichnet. Die Peptidbindung weist einen partiellen Doppelbindungscharakter auf, da es eine Resonanzstruktur zwischen C-N, siehe 2.9(a) und C=N, siehe 2.9(b), gibt. Diese Resonanzstruktur stabilisiert das Amid in einer starren und ebenen Anordnung. Es bleiben zwei einfache Bindungen bei einer Aminosäure (jeweils zum C_α -Atom), um die sich zwei Amide der Rückgratstruktur zueinander verdrehen können.

Mit C_α wird das Kohlenstoffatom, welches den Aminosäurerest an das Rückgrat koppelt, bezeichnet. Die Torsionswinkel, d.h. die Rotationsmöglichkeiten um die beiden Einfachbindungen des Rückgrats, die beide an C_α koppeln, werden mit Φ und Ψ bezeichnet, siehe Abb. 2.9(b). Ein Protein kann seine biologische Funktion i.a. nur erfüllen, wenn es in einer ganz bestimmten räumlichen Struktur vorliegt. Der Vorgang des Annehmens der richtigen Struktur im Raum wird als Faltung bezeichnet.

⁶Für jede der 20 in der Natur vorkommenden Aminosäuren gibt es eine eindeutige Drei- und Einbuchstabenabkürzung, z.B. Asparaginsäure = Asp = D, siehe [Ber03] für eine Aufstellung aller Bezeichnungen und ihrer chemischen Strukturen.

Ein Peptid stabilisiert seine dreidimensionale, gefaltete Struktur durch typische Unterstrukturen, wie die stabilen α -Helices und ebenen β -Faltblätter. Daneben gibt es noch weitere charakteristische Strukturen wie z.B. β -(Haarnadel-)Kehren⁷ und Ω -Schleifen⁸. Ein β -Faltblatt wird aus zwei oder mehr übereinander liegenden β -Strängen gebildet. Erst die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Strängen führt zu einem stabilen Faltblatt. Wasserstoffbrücken sind auch bei der Stabilisierung von α -Helices beteiligt. Diese Unterstrukturen werden allgemein als *Sekundärstrukturelemente* bezeichnet [Ber03].

Die Anordnung der verschiedenen Sekundärstrukturelemente zueinander wird *Tertiärstruktur* genannt [Ber03]. Als *Quartärstruktur* wird der Zusammenschluss mehrerer Peptide zu einem großen Protein bezeichnet [Ber03].

Sekundärstrukturen und Schwingungsspektren

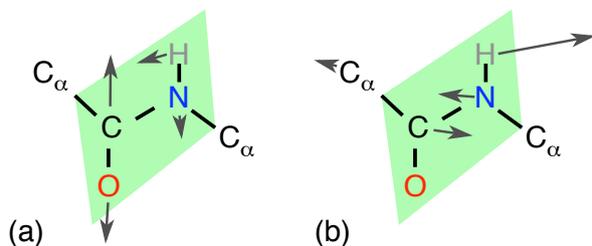


Abb. 2.10: Die (a) Amid I und (b) Amid II Schwingungsmoden eines sekundären Amides in trans-Konformation als Teil eines Peptidrückgrats nach Berechnungen an N-Methylacetamid (H statt C_{α}) [Kri86]. Die Auslenkungen werden durch die Pfeile symbolisiert, die die Richtung und das Verhältnis der Auslenkungsintensitäten der beteiligten Atome zueinander repräsentieren sollen.

Als Amid I Schwingungsmode wird eine von der CO Streckschwingungsmode dominierte Normalmode bezeichnet und als Amid II eine Mode, die sich im Wesentlichen aus CN-Streck- und CNH-Deformationsschwingungen in der Ebene zusammensetzt, siehe Abb. 2.10. Die Amid I Bande liegt im Bereich von $1630\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ und die Amid II Bande im Bereich $1510\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$. Beide Amidmoden werden kaum beeinflusst durch die jeweils am C_{α} hängende Seitengruppe der Aminosäure. Sie hängen jedoch stark von der Sekundärstruktur des Peptides ab. Da die Amid I Bande etwas stärker von der Sekundärstruktur abhängt als die Amid II Bande, wird diese Bande bevorzugt in der IR-Spektroskopie zur Analyse der Sekundärstruktur eines Proteins genutzt [Bar02, Ham98].

In Abb. 2.11 sind zwei FTIR-Spektren zu sehen, nämlich von Bakteriorhodopsin, einem typischen α -helicalen Protein mit 7 α -Helices und von Porin, einem typischen β -Faltblattprotein. Gut zu sehen ist die Absortionsverschiebung der Amid I Bande um $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ von 1660 auf 1630 cm^{-1} in Abhängigkeit der Rückgratanordnung. Im Bereich der Amid II Bande bei 1560 cm^{-1} ist eine starke Intensitätsänderung zu beobachten und eine spektrale Breitenänderung, jedoch kaum eine Verschiebung des Maximums.

Faltung

Eine rein zufällige Faltung selbst eines kleinen Proteins mit nur 100 Aminosäuren würde unrealistisch lange dauern (\gg Jahre), während in der Realität dieser Prozess in ca. 1 s abgeschlossen ist [Zwa92, Lev68]. Diese Diskrepanz wird Levinthal'sches Paradoxon genannt. In

⁷engl.: β -(hairpin-)turn

⁸engl.: Ω -loop

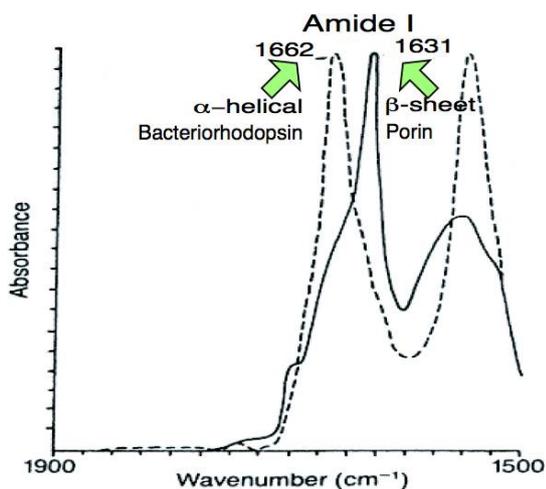


Abb. 2.11: cw-IR-Spektrum von zwei Molekülen mit jeweils überwiegend α -Helix (Bakteriorhodopsin) und β -Faltblatt (Porin). Spektrum nach [Har92].

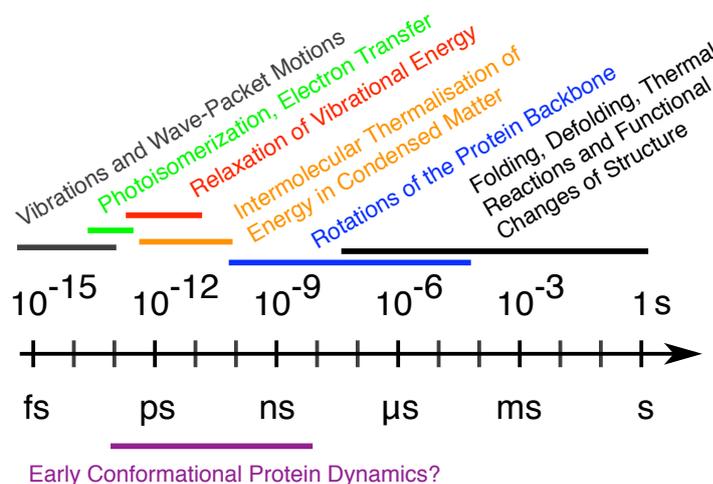


Abb. 2.12: Logarithmisch aufgetragene Zeitskala molekularer Vorgänge: Oberhalb der Zeitachse bereits bekannte Zeitbereiche, unten vermutete früheste Strukturänderungen in einem Peptid.

der Natur kann die Faltung somit nicht völlig zufällig ablaufen, sondern muss einem energetisch bevorzugten Pfad folgen.

Bekannt ist bisher, dass die Faltung in aufeinander folgenden Schritten abläuft. Die Bildung der Tertiär- und Quartärstruktur liegt im Bereich von Milli- bis Sekunden und länger, siehe Abb. 2.12. Dagegen wurde die Bildung der Sekundärstruktur im Bereich von 50 Nanosekunden bis einige Mikrosekunden beobachtet [Bal96, Gil97, Mun97, Dua98, Dau98, Zho99, Bie99, Tho00, Wer02]. Viele Experimente lassen vermuten, dass bei der Faltung der Sekundärstrukturelemente noch deutlich schnellere Prozesse ablaufen [Wil96, Hua02, Lee00].

Proteinsynthese und Faltung vollziehen sich laufend in jeder Zelle. Um einen Faltungsvorgang, seine Zielgerichtetheit und hohe Geschwindigkeit besser zu verstehen, sind Messungen zur Proteinfaltung mit höherer Zeitaufösung notwendig, in denen die initialen Schritte der Faltung verfolgt werden können.

Wie im folgenden Abschnitt noch erläutert wird, erfordern Untersuchungen mit Zeitaufösungen unterhalb des Mikrosekundenbereiches und ganz besonders unterhalb des 10 Nanosekundenbereiches, neue Messmethoden und eine immer speziellere Probenpräparation, so dass erst seit kurzem Experimente geplant und durchgeführt werden, die die allerersten Schritte der Proteinfaltung bis in den 100 Femtosekundenbereich zu messen versuchen.

2.5 Zeitaufgelöste Spektroskopie im Femtosekundenbereich

In diesem Kapitel werden die Möglichkeiten einiger Techniken der sichtbaren und infraroten Spektroskopie bei extrem hohen Zeitauflösungen (Femtosekundenbereich) vorgestellt. Anschließend wird auf die Erzeugung der für diese Methoden notwendigen kurzen Impulse eingegangen und es werden die wichtigsten verwendeten nichtlinearen Effekte zur Frequenzanpassung und -verstärkung vorgestellt.

2.5.1 Zeitaufgelöste Methoden

Um zeitaufgelöst ein Absorptionsspektrum aufzunehmen, reicht es bei geringer Zeitauflösung aus, im Anschluss an ein Startsignal nacheinander zu verschiedenen Zeitpunkten Spektren aufzunehmen. Das Startsignal verändert normalerweise die Umgebungsbedingungen so, dass z.B. bei Proteinen durch Änderung des pH-Umgebungswertes entweder Faltungs- oder Entfaltungsprozesse ausgelöst werden. Dabei wird die Veränderung der Umgebung mit Methoden wie *Stopped-Flow* oder *Rapid-Mixing* [Cha97] durch die plötzliche Durchmischung des Probenvolumens erreicht.

Höhere Zeitauflösungen können durch lichtinduziert ausgelöste Prozesse beobachtet werden, wobei z.B. bei Proteinen die Temperaturabhängigkeit des Faltungszustands ausgenutzt werden kann. Ein schneller Temperatursprung kann durch einen kurzen energiereichen Laserimpuls ausgelöst werden, der von Farbstoffmolekülen im Lösungsmittel oder dem Lösungsmittel selbst absorbiert wird. Die Temperaturerhöhung des umgebenden Lösungsmittels kann die Entfaltung eines Proteins auslösen. Durch die Beobachtung der Amid I Bande können bei solchen *Temperatursprungexperimenten* Veränderungen der Sekundärstruktur beobachtet werden [Wil96, Gil97]. Eine Methode zur Messung zeitaufgelöster IR-Spektren ist die *Step-Scan-FTIR-Spektroskopie* [Uhm91]. Die hier erwähnten Methoden sind alle bis zu einer Zeitauflösung im Bereich von Mikrosekunden, unter günstigen Voraussetzungen sogar bis in den Bereich von Nanosekunden, anwendbar.

Es sind jedoch andere Methoden für die Untersuchungen auf noch kürzeren Zeitskalen nötig, d.h. im Bereich von 10 fs bis 10 ns. Um obige apparative Einschränkungen zu umgehen und die Messung spektraler Veränderungen mit so hoher Zeitauflösung zu ermöglichen, wird heutzutage meistens die Technik der Anreg-Abtast-Spektroskopie benutzt.

Anreg-Abtast-Spektroskopie

Bei einem Anreg-Abtast-Experiment präpariert ein kurzer Anregungslaserimpuls einen angeregten Zustand der Probe. Der Zeitpunkt der Absorption des Anregungslaserimpulses durch die Probe ist der Startzeitpunkt für dynamische Veränderungen in der untersuchten Probe. Anschließend misst ein definiert zeitlich verzögerter und kurzer Abtastimpuls die optischen Eigenschaften der präparierten Probe.

Ein weiterer Abtastimpuls, Referenzimpuls genannt, misst die Absorption der Probe in einem nicht durch den Anregungslaserimpuls präparierten Bereich. Diese Referenzmessung kann entweder zeitgleich erfolgen (durch verschiedene Strahlengänge und Detektoren) oder zeitlich hintereinander (durch Abblocken z.B. jedes zweiten Anregungsimpulses). Somit werden bei der Anreg-Abtast-Spektroskopie Absorptionsänderungen, ausgelöst durch den Anre-

gungsimpuls, relativ zum nicht angeregten Zustand bei jeweils einer bestimmten Verzögerungszeit gemessen.

Diese Messung muss für alle benötigten Verzögerungszeiten wiederholt werden, um eine Zeitentwicklung der optischen Eigenschaften der Probe zu erfassen. Die Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Abtastimpuls wird durch eine mechanische Weglängenänderung zwischen den beiden Impulsen erreicht. Die Probe, die in unserem Falle immer in einer Flüssigkeit gelöst wurde, wird zwischen zwei Messungen, d.h. mit der Wiederholrate der Laserimpulse, durch Umpumpen ausgetauscht. Damit wird ausgeschlossen, dass akkumulierte Absorptionsänderungen das Messergebnis verfälschen.

Die folgenden spektroskopischen Techniken basieren alle auf der Anreg-Abtast-Technik, um Zeitauflösungen im Femtosekundenbereich zu ermöglichen. Sie bieten Verzögerungsmöglichkeiten bis zu einigen Nanosekunden.

Zeitaufgelöste Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich

Im gesamten VIS-Spektralbereich können Impulsdauern von unter 10 fs erreicht werden [Bau02, Kob02], wobei Impulsdauern bis zu 40 fs einfach zu handhaben sind [Rie00, Hub01]. Meist werden zur Erzeugung abstimmbarer kurzer Impulse nichtkollineare optische parametrische Verstärker verwendet (NOPA), deren Technik in Kap. 3.1.2 diskutiert wird. Es können Impulsenergien in der Größenordnung einiger 10 μJ erreicht werden, typischerweise liefern NOPAs Impulsenergien von 5-10 μJ , wenn sie mit 200 μJ gepumpt werden [Rie00].

Für einen Abtastimpuls reichen deutlich geringere Energien aus als für einen Anregungsimpuls, so dass ein spektral breites Kontinuum, auch Weißlicht genannt, siehe Kap. 3.1.2, bereits ohne Verstärkung als Abtastimpuls verwendet werden kann. Dies ermöglicht eine spektral aufgelöste (dispergierte) Messung und verringert die Messzeiten gegenüber einer Messung bei nur jeweils einer Abtastwellenlänge erheblich.

Zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie

Für hohe Zeitauflösungen im IR wird ebenfalls die Anreg-Abtast-Absorptionsspektroskopie eingesetzt. Im mittleren Infraroten können heute Impulsdauern von unter 100 fs ohne weitere Kompression erreicht werden, siehe Kap. 3.2.2.

Bei VIS-Anreg-IR-Abtastspektroskopie wird durch elektronische Anregung eine Reaktion, z.B. eine Isomerisierung, ausgelöst. Die der Anregung, insbesondere nach Relaxation in den elektronischen Grundzustand, folgende Veränderung der Oszillatorstärken und -frequenzen von Schwingungsmoden kann im IR beobachtet werden [Ham97b]. Aus dem gemessenen IR-Signal sind normalerweise mehr Rückschlüsse auf die Strukturänderungen einer Probe möglich als durch Abtasten im sichtbaren Spektralbereich [Her02].

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente und Messungen wurden nach diesem Messprinzip durchgeführt [Bre03b, Sch04b].

Zeitaufgelöste Ramanspektroskopie

Der Anregung der Probe folgt zeitverzögert ein Raman-Pump-Impuls, d.h. ein sichtbarer Lichtimpuls, der an Probenmolekülen gestreut und anschließend spektral aufgelöst detektiert wird. Ein so aufgenommenes Spektrum wird als Ramanspektrum bezeichnet. Zur Ramanstreuung, Stokes- und anti-Stokes-Signal, siehe Kap. 2.2.

Der Anregungsimpuls für die Molekülschwingungen kann ein IR-Impuls [Har99b] oder ein VIS-Impuls sein [Gil02, Kuk04]. Bei Ramanexperimenten sind Zeitauflösungen bis unter

200 fs erreichbar [Har99b].

Bei *nicht resonanter* Ramanspektroskopie ist der Wirkungsquerschnitt oft sehr klein und entsprechend schwierig ist es, die Signale zeitaufgelöst und gleichzeitig rauscharm zu detektieren. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass alle ramanaktiven Moden, d.h. nicht nur die resonanzüberhöhten Moden, gemessen werden können [Har99a].

2.5.2 Erzeugung kurzer Laserimpulse fester Frequenz

Weit verbreitet zur Impulserzeugung [For81] sind Oszillatoren, die als Verstärkungsmedium und zur Modenkopplung unter Ausnutzung des Kerr-Effekts⁹ einen Ti:Saphirkristall¹⁰ verwenden. Seit ihrer Entwicklung Ende der 80er Jahre [Mou86] finden sie eine breite Anwendung¹¹ [Ste03] und werden auch kommerziell hergestellt.

Ti:Saphir-Oszillatoren werden von einem kontinuierlichen Laser¹² gepumpt, meist mit einer Leistung von ca. 1-5 Watt bei einer Wellenlänge von ~ 530 nm. Solche Systeme liefern Impulse bei einer Wellenlänge im Bereich von 700-900 nm, besitzen eine Wiederholrate im 100 MHz Bereich mit Impulslängen von wenigen Femtosekunden bis zu einigen Pikosekunden und Energien von wenigen Nanojoule. Diese Impulsenergie ist für die meisten Anwendungen zu niedrig, so dass die Impulse noch verstärkt werden müssen.

Die Impulsverstärkung auf etwa ein Millijoule, also um einen Faktor von etwa 10^6 , geschieht seit Anfang der 90er Jahre in regenerativen Verstärkern¹³, ebenfalls mit einem Ti:Saphirkristall als Verstärkungsmedium [Squ91, Ché01]. Die Pumplaser¹⁴ eines solchen Systems sind ihrerseits bereits gepulst¹⁵, haben jedoch Impulslängen von ca. 100 ns bei einer Energie von mehr als 10 mJ und Wiederholraten bis zu einigen kHz. Eine zeitliche Streckung der zu verstärkenden kurzen Impulse des Oszillators dient dem Schutz der verwendeten Optiken und ermöglicht sinnvolle Bündeldurchmesser von einigen Millimetern. Die Verlängerung der Impulsdauer um einen Faktor $3 \cdot 10^3$ wird durch Chirpen der zu verstärkenden Impulse in einem Gitterstreckere erreicht [Tre69]. Nach der Verstärkung wird der Impuls in einer inversen Gitteranordnung, dem Kompressor, wieder komprimiert.

Die Kombination aus Streckung, Verstärkung und Rekompensation der Impulse wird mit CPA¹⁶ abgekürzt. Im Jahr 1998, am Beginn der Aufbauphase des CPA (einschließlich Oszillator), gab es noch keine solchen kommerziellen Systeme in ausreichend guter Qualität, insbe-

⁹Der nichtlineare Brechungsindex im Ti:Saphirkristall erzeugt bei hohen Intensitäten eine Linse, die einen intensiven Impuls bei geeigneter Resonatoranordnung gegenüber kontinuierlicher Strahlung und schwächeren Impulsen bevorzugt.

¹⁰Ti:Al₂O₃ ist ein mit Titan dotierter Saphirkristall.

¹¹Ti:Saphir-Oszillatoren haben die vorher üblichen Farbstofflaser fast vollständig verdrängt. Seit wenigen Jahren gibt es als Alternative zu Ti:Saphir-Oszillatoren stabiler und wartungsärmer laufende Faseroszillatoren mit z.T. noch etwas geringerer Impulsenergie [Tam93, Nak90, Tau03, Hun04]. Auch sie werden kommerziell angeboten, z.B. [IMR04].

¹²Bis vor kurzem überwiegend Ar⁺-Ionen Laser, jetzt oftmals diodengepumpte Nd:YVO Laser

¹³Alternativ zu regenerativen Verstärkern gibt es auch Multipassverstärker. Sie sind jedoch für die folgenden Experimente ungeeignet, da aufgrund des fehlenden Resonators keine räumliche Strahlstabilisierung erfolgt. Dies führt bei den anschließenden langen Strahlwegen zu erheblichen Strahlschwankungen und indirekt bei den nichtlinearen Konversionsprozessen zu Impulsrauschen.

¹⁴Als Lasermedien dienen meistens Nd:YLF oder Nd:YAG Kristalle

¹⁵Impulse werden mit Hilfe einer „Güteschaltung“ durch einen akustoptischen Modulator erzeugt.

¹⁶engl.: Chirped Pulse Amplification

2 Schwingungsspektroskopie

sondere wurde das Impulsrauschen noch mit 1-2% spezifiziert. Das bei den Experimenten eingesetzte CPA-Lasersystem wurde an diesem Lehrstuhl aufgebaut von [Spö01, Lut01, Hub02]. Ein Schema dieses CPA ist in Abb. 2.13 und die technischen Spezifikationen sind in Tabelle 2.1 zu finden. Es stellt eine Weiterentwicklung der ebenfalls am Lehrstuhl gebauten CPA-Systeme von [Bai04, Wil98, Ham94a] dar.

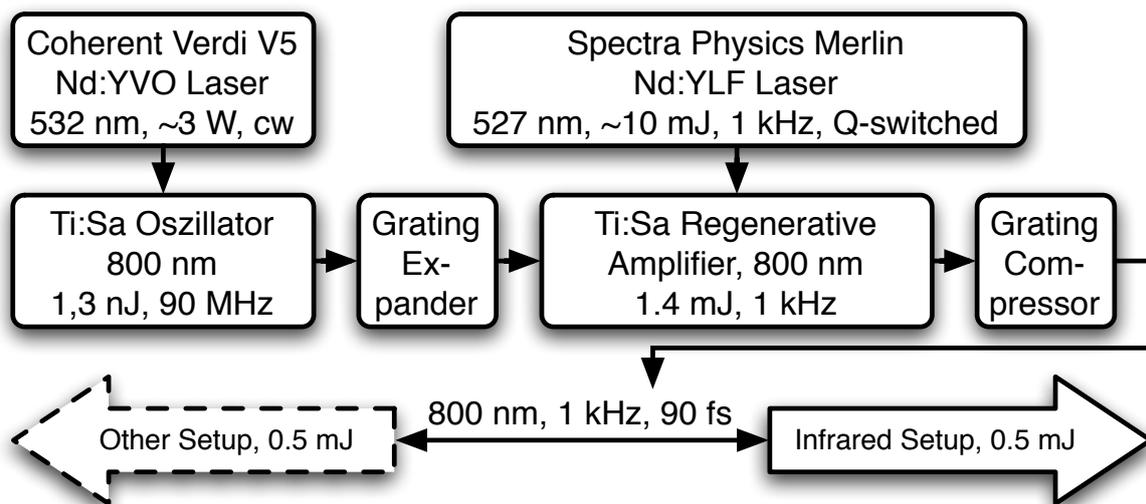


Abb. 2.13: Schema unseres CPA, bestehend aus Pumplasern Verdi (V5) und Merlin, Oszillator, Verstärker, Expander und Kompressor. Die Energie des CPA wird durch einen Strahlteiler je zur Hälfte auf das Infrarot-Experiment und ein anderes Experiment aufgeteilt.

| | | | | | | | |
|--------------------------|----------|-------------------------|----------|--------------------|-----|----------|-------------------|
| Hersteller | Eigenbau | Spectra Physics | | Clark-MXR | | Coherent | |
| Produktname | Z20 | Spitfire Pro 40F F | | CPA 2101 2110 | | Libra | Legend USP F |
| RMS-Rauschen | 0,2-0,3% | < 1% | | | | | |
| $\lambda_{Zentral}$ [nm] | 800 | 800 | | 775 | | 800 | |
| $\lambda_{Bereich}$ [nm] | 795-815 | 780-820 | 750-840 | - | - | - | 750-900 |
| Impulsdauer [fs] | 90 | < 40 | < 130 | < 150 | | < 100 | 30-50 < 130 |
| Wiederholrate | 1 kHz | | | | | | |
| Impulsenergie [mJ] | 0,7-1 | 0,7 / 2 | 1 / 2,25 | 0,8 | > 1 | > 1 | 1 / 2,5 |
| Pumpenergie [mJ] | 10 | 15 / 30 | | k.A. | | k.A. | 15 / 30 |

Tabelle 2.1: Vergleich der technischen Daten des selbstgebauten CPA-Systems (Z20) zu den neuesten kommerziellen Systemen der Firmen Spectra Physics [Spe04], Clark-MXR [CM04] und Coherent [Coh04]. k.A. = keine Angabe.

2.5.3 Frequenzkonversions- und Verstärkungsprozesse

In diesem Abschnitt werden optisch nichtlineare Effekte der Polarisation betrachtet, die die Erzeugung der Laserimpulse bei den gewünschten Wellenlängen und mit den entsprechenden Impulsdauern erlauben.

Nichtlineare Polarisation

Wird die Entwicklung der Polarisation P_i nach dem elektrischen Feld E_i nach dem Term 1. Ordnung fortgesetzt, so ergeben sich die zusätzlichen Terme der nichtlinearen Polarisation (2.22). Elektromagnetische Felder breiten sich unter Berücksichtigung nichtlinearer Polarisation nicht mehr wechselwirkungsfrei aus.

$$P_i = \epsilon_0 \left[\underbrace{\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j}_{\text{linear}} + \underbrace{\sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots}_{\text{nichtlinear}} \right] \quad (2.22)$$

Die Suszeptibilitäten n -ter Ordnung $\chi_{ij\dots}^{(n)}$ mit $n+1$ Indizes i, j, \dots sind Tensoren $n+1$ -Stufe. Die Indizes können jeweils aus einer der drei Raumrichtungen x, y und z gewählt werden. Es wurde bereits eingeführt, dass $\chi^{(1)}$ der Polarisierbarkeit α entspricht und die erste Hyperpolarisierbarkeit als $\beta = 2\chi^{(2)}$ definiert ist. Die Suszeptibilitäten werden mit höherer Ordnung immer schwächer, die Größenordnungen liegen in Festkörpern für $\chi^{(1)}$ bei 1, für $\chi^{(2)}$ bei $10^{-12} \text{ V}^{-1}\text{m}$ und für $\chi^{(3)}$ bei $10^{-21} \text{ V}^{-2}\text{m}^2$ [Ber93]. Optisch nichtlineare Effekte werden erst bei hohen Intensitäten bedeutend. Diese werden im folgenden experimentellen Aufbau zum einen durch intensive ($\sim 1\text{-}250 \mu\text{J}$) kurze ($\sim 50\text{-}150 \text{ fs}$) Laserimpulse mit geringem ($0,1\text{-}1 \text{ mm}$) Bündelquerschnitt erreicht. Zum anderen verbessern Kristalle mit möglichst hoher nichtlinearer Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ oder $\chi^{(3)}$ die Konversionseffizienz nichtlinearer Effekte.

Doppelbrechende Kristalle

Bei Wechselwirkungsprozessen von Photonen in Kristallen müssen Energie und Impuls erhalten werden:

$$\omega_3 = \omega_2 + \omega_1 \quad (2.23)$$

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_2 + \vec{k}_1 \quad \text{bzw.} \quad \Delta\vec{k} = \vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \quad (2.24)$$

Für Kreisfrequenz ω und Betrag des Impulswellenzahlvektors $|\vec{k}|$ gilt für einen lichtdurchlässigen Festkörper oder eine Flüssigkeit mit Brechungsindex n nach (2.3) der Zusammenhang $k \cdot c_{\text{Vakuum}} = n \cdot \omega$.

Gut geeignet zur Nutzung der nichtlinearen Eigenschaften sind doppelbrechende Kristalle, da hier Phasenanpassung (2.24) oft durch geeignete Orientierung der Kristalle, von der die Brechungsindexeigenschaften abhängen, erreicht werden kann. Bei uniaxialen Kristallen ist eine Raumrichtung ausgezeichnet, die als optische Achse bezeichnet wird. Es wird unterschieden zwischen *ordentlicher*¹⁷ Polarisation eines Laserstrahles, d.h. Polarisation senkrecht zur optischen Achse des Kristalls, und *außerordentlicher*¹⁸ Polarisation, d.h. ein nichtverschwindender Anteil der Polarisation verläuft parallel zur optischen Achse. Der Brechungsindex hängt also nicht nur von der Kreisfrequenz ω , sondern zusätzlich vom Winkel Θ zwischen optischer Achse und der Polarisation des Strahles ab:

$$\frac{1}{n(\Theta, \omega)} = \sqrt{\frac{\cos^2 \Theta}{n_o^2(\omega)} + \frac{\sin^2 \Theta}{n_{eo}^2(\omega)}} \quad (2.25)$$

Dabei wird n_o als ordentlicher Brechungsindex und n_{eo} als außerordentlicher Brechungsindex bezeichnet. Der Winkel Θ wird so gewählt, dass die Phasenfehlanpassung $|\Delta\vec{k}|$ (2.24) trotz der Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex $n(\Theta, \omega)$ möglichst klein wird. Das Programm SNLO [San04] ermöglicht eine einfache Bestimmung des notwendigen Winkels Θ in Abhängigkeit der Frequenzen der Laserstrahlen und des Kristalls.

Die Effizienz der Frequenzkonversion eines doppelbrechenden Materials hängt neben den obigen Einstellungen maßgeblich von der materialabhängigen nichtlinearen Suszeptibilität ab. Die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ eines uniaxialen, doppelbrechenden Kristalls läßt sich für die Kopplung von linear polarisiertem Licht meistens auf eine effektive skalare Kopplungskonstante reduzieren¹⁹ [Dem00]. Diese Kopplungskonstante wird mit d_{eff} bezeichnet und besitzt die Einheit V^{-1}m .

Frequenzen verdoppeln, addieren und subtrahieren

Für eine ebene Welle mit elektrischen Feldern $E_a(t) = E_a \cos(\omega_a t) = \frac{1}{2} E_a (e^{i\omega_a t} + e^{-i\omega_a t})$ mit $a = 1, 2$ in der gleichen Raumrichtung (parallel) können sich in Materialien mit $\chi^{(2)} \neq 0$ neue Frequenzen, d.h. hier Obertöne, bilden. Die Intensität I des erzeugten Obertons ergibt sich bei Berechnung von $E_1 \cdot E_2$ zu [Dem00]: $I(\omega_1 \pm \omega_2) \propto I(\omega_1) \cdot I(\omega_2)$ und für $\omega = \omega_1 = \omega_2$ ergibt sich $I(2\omega) \propto I^2(\omega)$

¹⁷engl.: ordinary

¹⁸engl.: extra ordinary

¹⁹Der materialabhängige Wert d_{eff} hängt zusätzlich noch von der Temperatur des Materials ab.

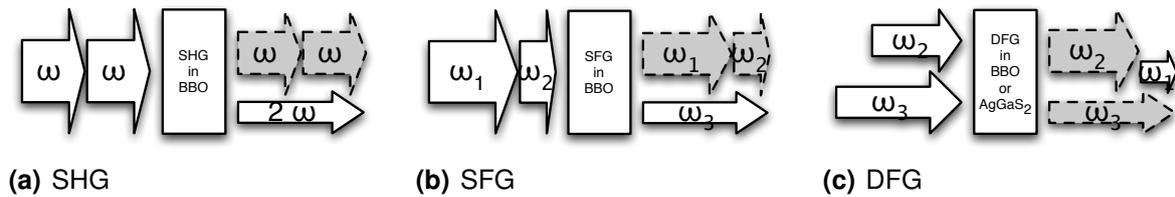


Abb. 2.14: Schema (a) der zweiten harmonischen Erzeugung (SHG), (b) der Summen- (SFG, $\omega_3 > \omega_2 > \omega_1$) und (c) der Differenzfrequenzbildung (DFG, $\omega_3 > \omega_2 > \omega_1$). Die Pfeilbreite ist proportional zur Anzahl der Photonen und die Pfeillänge zur Energie eines Photons.

Die Effizienz der Erzeugung neuer Frequenzen vervierfacht sich demnach, wenn die Intensität der beiden beteiligten Frequenzen jeweils verdoppelt wird. Mit nichtlinearen Materialien 2. Ordnung ist es möglich, Frequenzverdoppelung (auch zweite Harmonische Erzeugung (SHG) genannt) sowie Summen- und Differenzfrequenzerzeugungsprozesse (SFG und DFG) und optische parametrische Verstärkungsprozesse (OPA, NOPA) zu betreiben. In den Proportionalitätsfaktor für die Konversionseffizienz gehen neben den Intensitäten die Koppelmaterialkonstante d_{eff} , die Wechselwirkungslänge L der Impulse im Kristall, sowie die Brechungsindizes und ggf. abschwächend eine Phasenfehlانpassung (2.24) ein [Boy92]. Bei einem SHG-, SFG- oder DFG-Prozess, siehe Abb. 2.14, hängt die Intensität I_1 der neu erzeugten Kreisfrequenz ω_1 von folgenden Parametern ab:

$$I_1 = \text{const.} \cdot \frac{2\omega_1^2 d_{\text{eff}}^2 I_3 I_2 L^2}{c^3 \epsilon_0 n_1 n_2 n_3} \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (2.26)$$

Obige Gleichung gilt unter der Annahme einer geringen Konversion. Im Experiment ist diese Bedingung mit Konversionseffizienzen $< 30\%$ noch ausreichend erfüllt.

Parametrische Verstärkungsprozesse

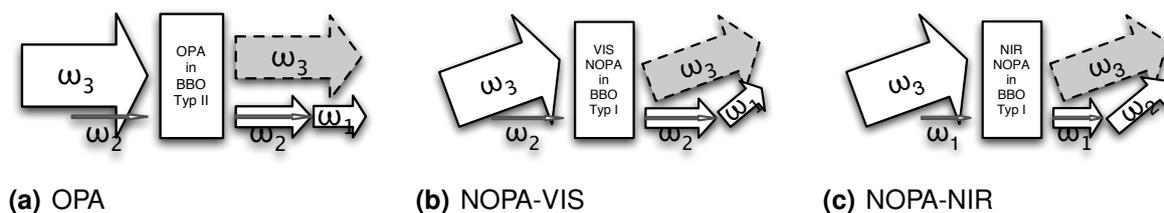


Abb. 2.15: Schema der optisch parametrischen Verstärkung (a) kollinear (OPA), (b) nichtkollinear im sichtbaren (NOPA-VIS) und (c) nichtkollinear im nahen Infraroten (NOPA-NIR). Für alle Prozesse gilt, dass $\omega_3 > \omega_2 > \omega_1$ ist. Dabei wird bei (a) und (b) ω_1 als Seed- bzw. Signal-Impuls und ω_2 als Idler-Impuls bezeichnet, während in dieser Arbeit für den Fall in (c) die Bezeichnung umgekehrt wird. Die Pfeilbreite ist proportional zur Anzahl der Photonen und die Pfeillänge zur Energie, d.h. Frequenz, eines Photons. Die Pfeilrichtung entspricht der Impulsrichtung.

Verstärkungsprozesse, siehe Abb. 2.15, basieren auf dem stimulierten Zerfall eines Anregungsphotons (Pump-Photon) in ein Photon (Signal-Photon), welches identisch zum stimulierenden Photon (Seed-Photon) ist, und in ein Photon (Idler-Photon), welches Differenzenergie

und -impuls von Pump- und Signal-Photon besitzt. Bei hoher Intensität des Pump-Impulses führt die stimulierte Wechselwirkung mit dem Seed-Impuls im Kristall zu einer exponentiell ansteigenden Konversion, die bereits auf einer kurzen Strecke (wenige mm) effizient Licht bei den Wellenlängen des Seed- bzw. dann Signal- und des Idler-Impulses erzeugt.

Im Falle der Verstärkung eines Seed-Impulses (Signal-Impuls bei Kreisfrequenz ω_s) kann unter der Annahme, dass der Pump-Impuls (ω_3) während der Konversion nur wenig an Intensität verliert, ein Verstärkungsfaktor Γ hergeleitet werden [She84, Boy92, Sor03]:

$$\Gamma^2 = \frac{2d_{\text{eff}}^2 \omega_s \omega_i}{c^3 \epsilon_0 n_1 n_2 n_3} I_3 \quad (2.27)$$

$$G_2(L) = \frac{I_{2\text{Signal}}(L)}{I_{2\text{Seed}}} - 1 = \Gamma^2 L^2 \frac{\sinh^2[\Gamma^2 L^2 - (\Delta k L/2)^2]^{1/2}}{[\Gamma^2 L^2 - (\Delta k L/2)^2]} \approx \frac{1}{4} e^{2\Gamma L} \quad (2.28)$$

Simultan mit der Verstärkung des Seed-Impulses entsteht ein Idler-Impuls (ω_i). Die Näherung am Ende in (2.28) gilt für den Fall hoher Verstärkung, wie er in OPA- und NOPA-Prozessen gegeben ist.

Ein Seed-Impuls ermöglicht es, einen NOPA oder OPA als Verstärkungsprozess rauscharm zu betreiben [Ree95, Jed87]. Wird auf einen Seed-Impuls verzichtet, können stattdessen spontane Vakuumfluktuationen im Kristall hochverstärkt werden. Die stark schwankende Anzahl von spontanen Photonen führt bei diesen optisch parametrischen Erzeugungsprozessen (OPG) jedoch zu stark schwankenden Signal-Impulsen, so dass eine OPG für unsere Zwecke nicht in Frage kam.

Bei einer nichtkollinearen Anordnung eines OPA im sichtbaren Spektralbereich lässt sich der verstärkte Signal-Impuls auf wenige 10 fs Impulslänge verkürzen [Wil97, Cer97, Shi98]. Der Abstimmbereich eines bei ca. 400 nm gepumpten NOPA reicht von 460-780 nm und 820-1600 nm [Hub01, Rie00, Pie00].

Prozesse 3. Ordnung

Wird die Suszeptibilität 3. Ordnung ($\chi^{(3)} \neq 0$) betrachtet, so erzeugt eine ebene Welle ω eine Intensität $I(3\omega) \propto I^3(\omega)$. Die Erzeugung der dritten harmonischen Frequenz (Frequenzverdreifung, THG) ist somit ein Effekt 3. Ordnung. Weitere $\chi^{(3)}$ -Effekte sind die Selbstphasenmodulation (SPM) und Selbstfokussierung (SF) [Ree95]. Beispielsweise verursacht SF den Kerr-Effekt in einem Ti:Saphir-Oszillator und die Kontinuumserzeugung beruht z.T. auf SPM- und SF-Prozessen.

Eingesetzte nichtlineare Materialien

Nichtlineare Eigenschaften sind nur in wenigen Materialien nutzbar, da aufgrund der notwendigen hohen Intensitäten oftmals die Zerstörschwellen der Materialien zu niedrig liegen. Typische Materialien für Prozesse 2. Ordnung sind Kristalle wie β -Barium-Borat (β -BaB₂O₄, kurz BBO) und Silberthiogallat (AgGaS₂) und für Kontinuumserzeugung, einem Prozess 3. Ordnung, sind es Saphirkristalle (Al₂O₃).

3 Transientes Femtosekundenspektrometer im mittleren Infraroten

Im Folgenden wird der experimentelle Aufbau des im Rahmen dieser Dissertation entwickelten zeitaufgelösten Anreg-Abtast-Spektrometers vorgestellt. Es arbeitet mit jeweils etwa 100 Femtosekunden kurzen optischen Anregungs- und mittelinfraroten Abtastimpulsen. Dieser neue Spektrometerrufbau setzt Entwicklungen zur Impulserzeugung und Spektroskopie im mittleren Infraroten am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik¹ Anfang der 90er Jahre fort [Ham93, Ham94a, Ham94b].

Die Messungen an para-Nitroanilin [Sch04b], siehe Kapitel 4, wurden mit dem im Folgenden vorgestellten experimentellen Aufbau durchgeführt.

3.1 Aufbau eines Anreg-Abtast-Experimentes

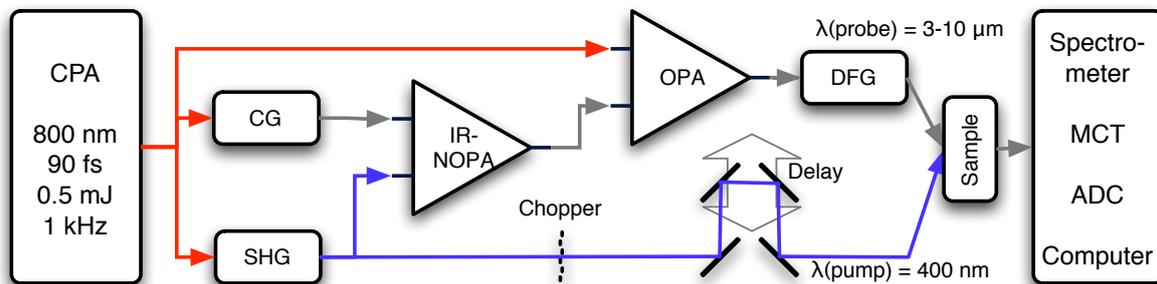


Abb. 3.1: Schema des Anreg-Abtast-Aufbaus und der nichtlinearen Prozesse des gesamten Experimentes.

Eine Übersicht des experimentellen Aufbaus mit Anregungs- und Abtastimpulserzeugung vom CPA bis zum Messplatz und der spektral aufgelösten Detektion ist in Abb. 3.1 als Schema und in Abb. 3.2 als Skizze zu sehen.

Der eingesetzte CPA wurde bereits im vorangegangenen Kapitel vorgestellt. Mit Hilfe einer ca. 15 m langen Referenzstrecke ist eine reproduzierbare Einkopplung der CPA-Impulse auf den Experimentiertisch möglich und dadurch eine langfristig gleichbleibende Strahlführung gewährleistet.

In den folgenden Kapiteln wird der Aufbau prozessweise im Detail behandelt, sowie Messplatz und Detektion vorgestellt.

¹Bis Ende 1999: Institut für Medizinische Optik

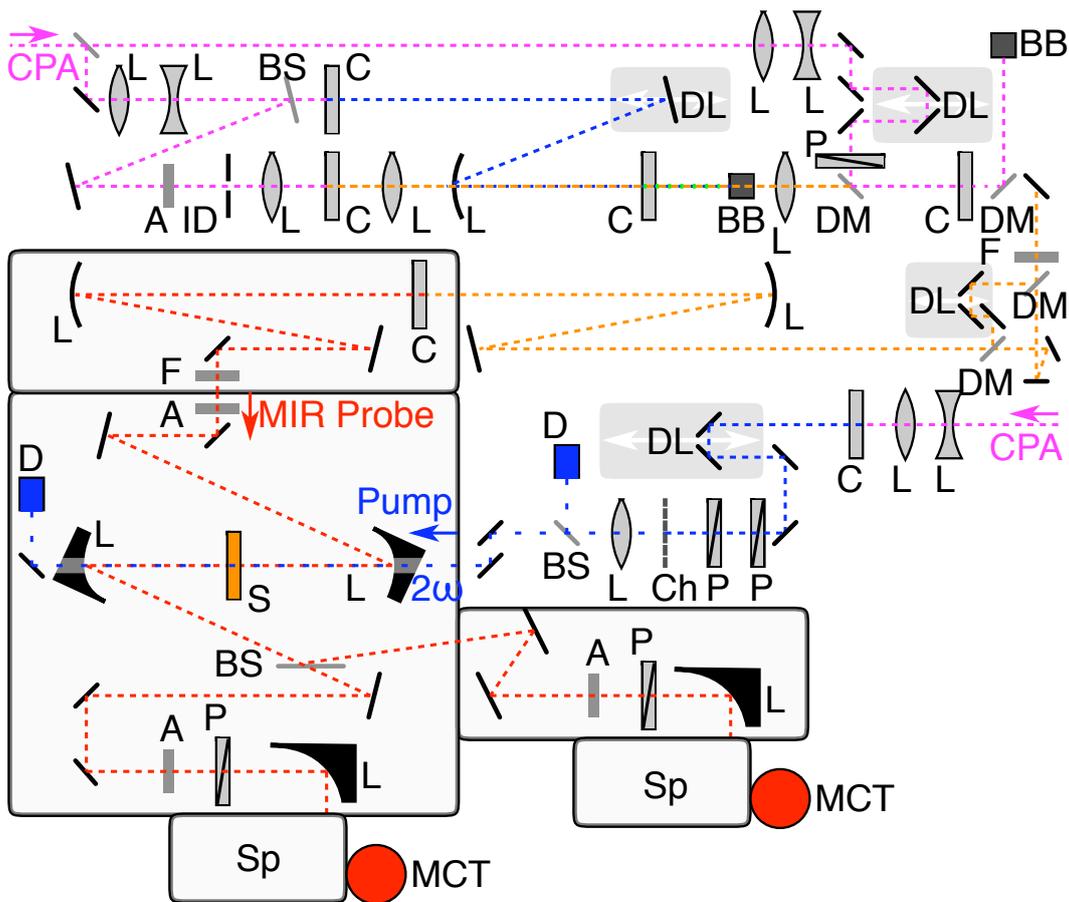


Abb. 3.2: Skizze des gesamten Strahlenganges ab dem CPA, die alle notwendigen Impulskonversionen für Anregungs- und Abtastimpuls zeigt sowie die Strahlführung am Messplatz. Hellgrau unterlegte und eingerahmte Elemente sowie die Spektrometer werden mit Trockenluft gespült. Detaillierte Informationen zu dieser Abbildung finden sich in den Abbildungsausschnitten der folgenden Kapitel. A: Abschwächer, BB: Strahlblock, BS: Strahlteiler, C: Kristall, Ch: Chopper (Unterbrecherrad), D: Diode, DL: einstellbare Verzögerungsstrecke, DM: dichroitischer Spiegel, F: Filter, ID: Blende, L: fokussierende Optik, MCT: Detektor, P: Polarisator oder $\lambda/2$ -Plättchen, S: Probe und Sp: Spektrometer.

3.1.1 Anregungsimpulse im Sichtbaren

Die Anregungsimpulse werden aus den CPA-Impulsen ($\lambda = 800 \text{ nm}$) gewonnen, unter Ausnutzung der SHG-Frequenzkonversion in einem BBO-Kristall, Typ I, mit Dicke $0,5 \text{ mm}$ und Schnittwinkel $\theta = 29^\circ$, siehe Abb. 3.3. Die zentrale Wellenlänge des SHG-Spektrums lag jeweils um 400 nm . Die Bündeldurchmesser wurden durch ein Teleskop so eingestellt, dass eine Energiekonversionseffizienz von $\sim 30\%$ erreicht wurde.

Mit Impulsdauern von 90 fs aus der Autokorrelation der CPA-Impulse ergaben sich Impulsdauern von ca. 150 fs für die SHG-Impulse, die mit Hilfe einer Kreuzkorrelationsmessung nach (3.10) bestimmt wurden. Am Probenort betrug die Impulsenergie maximal $12 \mu\text{J}$, der Bündeldurchmesser etwa $150 \mu\text{m}$.

In unserem Aufbau können, alternativ zur direkten Nutzung der zweiten Harmonischen ($\lambda = 400 \text{ nm}$), diese SHG-Impulse benutzt werden, um einen NOPA zu pumpen, siehe auch

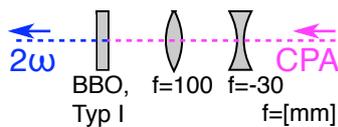


Abb. 3.3: Skizze des Strahlenganges der SHG (2ω).

Kap. 3.1.2. Damit kann die Anregungswellenlänge zusätzlich im Bereich von 460-780 nm und 820-1600 nm abgestimmt werden.

3.1.2 Abtastimpulse im mittleren Infraroten

Eine gute Übersicht über allgemeinere Entwicklungen von Festkörperlasern im mittleren Infraroten, in der auch Dioden- und Faserlaser behandelt werden, gibt es in [Sor03]. Im Bereich von 1 bis max. $5 \mu\text{m}$ wird zur Erzeugung von sub-Pikosekunden-Impulsen oftmals ein direkt mit dem CPA (800 nm) gepumpter OPA mit einem nichtlinearen Kristall der Kalium-Familie (KTiOPO_4 , KTiOAsO_4 und KNbO_3) oder auch der Lithium-Familie (LiIO_3 , LiNbO_3) verwendet [Gru02, CB00, Rot99, Akh96].

Für einen Abstimmbereich von etwa $3\text{-}20 \mu\text{m}$ wird die Differenzfrequenzerzeugung genutzt [Fis03], z.B. mit GaSe als DFG-Kristall [Kai00]. Im Bereich von $3\text{-}12 \mu\text{m}$ wird bevorzugt Silberthiogallat (AgGaS_2) als DFG-Kristall eingesetzt [Cer03, Tow03, Kai00, Ham00a, Gol98, Sei94, Ham94b, Ham93, dB93].

Das Ziel bei der Entwicklung dieses Experimentes lag im Aufbau der Erzeugung kurzer (~ 100 fs), rauscharmer ($\leq 10^{-5}$) und abstimmbarer Impulse von $3\text{-}10 \mu\text{m}$ ($1000\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$). Dies deckt den zur Strukturanalyse wichtigen „Fingerprint“-Bereich von organischen Molekülen, die charakteristischen Frequenzen von funktionalen Gruppen und vor allem den Bereich der Amid-Absorptionsbanden von Proteinen ab. Die im Folgenden vorgestellte Mittelinfraroterzeugung basiert auf einem AgGaS_2 -Kristall zur DFG.

Übersicht der beteiligten nichtlinearen Prozesse

Die Erzeugung von Impulsen im mittleren Infraroten aus den CPA-Impulsen beruht hier auf der Hintereinanderschaltung von vier nichtlinearen Prozessen, siehe Abb. 3.1:

1. NIR-Kontinuumserzeugung (CG)
2. NIR-Verstärkung in einem NOPA
3. Weitere NIR-Verstärkung in einem OPA
4. MIR-Erzeugung durch DFG (DFG findet zwischen dem verstärkten OPA-Signal-Impuls im NIR mit dessen korrespondierendem OPA-Idler-Impuls statt.)

Die in den einzelnen Prozessen einzustellenden Wellenzahlen hängen aufgrund der Energieerhaltung direkt von der gewünschten Zielwellenzahl im MIR und der Ausgangswellenzahl des CPA-Impulses ab, siehe Abb. 3.4.

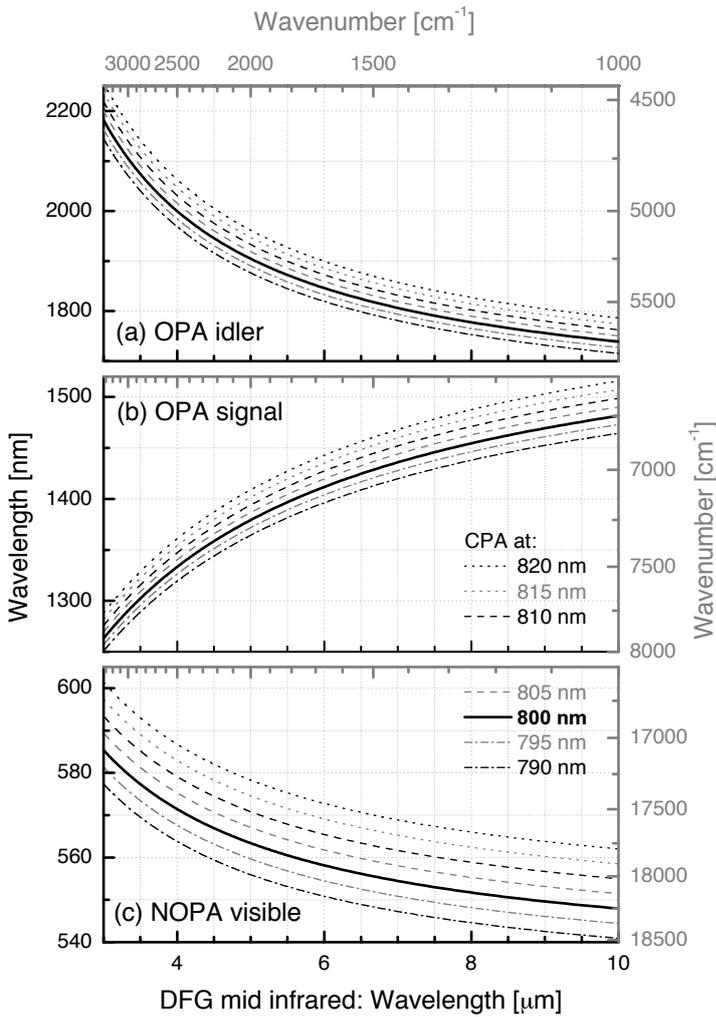


Abb. 3.4: Die Wellenzahlen, Skalen rechts (bzw. Wellenlängen, links) der beteiligten Prozesse (OPA und NOPA), die zur Erzeugung einer bestimmten MIR-Wellenzahl, Skala oben (bzw. Wellenlänge, unten) notwendig sind, werden in Abhängigkeit von der Wellenlänge des die Prozesse treibenden CPA-Laserimpulses dargestellt, siehe (3.1), (3.2) und (3.3).

$$\tilde{\nu}_{\text{NOPA}_{\text{NIR}}} = \tilde{\nu}_{\text{OPA}_{\text{Signal}}} = \tilde{\nu}_{\text{CPA}} - \tilde{\nu}_{\text{OPA}_{\text{Idler}}} = \frac{\tilde{\nu}_{\text{CPA}} + \tilde{\nu}_{\text{DFG}}}{2} \quad (3.1)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{OPA}_{\text{Idler}}} = \tilde{\nu}_{\text{OPA}_{\text{Signal}}} - \tilde{\nu}_{\text{DFG}} = \frac{\tilde{\nu}_{\text{CPA}} - \tilde{\nu}_{\text{DFG}}}{2} \quad (3.2)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{NOPA}_{\text{VIS}}} = 2\tilde{\nu}_{\text{CPA}} - \tilde{\nu}_{\text{NOPA}_{\text{NIR}}} = \frac{3\tilde{\nu}_{\text{CPA}} - \tilde{\nu}_{\text{DFG}}}{2} \quad (3.3)$$

Kontinuumserzeugung im Nahinfraroten

Für den NOPA-Prozess wird als Seed-Impuls eine ausreichend intensive, rauscharme und gleichzeitig spektral breite und strukturlose Kontinuumserzeugung, siehe Kap. 3.1.2, benötigt [Ree95]. In unserem Experiment wurden die häufig zur Weißlichterzeugung eingesetzten Materialien² wie einfaches Glas (BK7), Kalziumfluorid (CaF₂) und Saphir auf ihren spektralen

²Früher wurden oft Flüssigkeiten zur Kontinuumserzeugung verwendet [For83, Jed87]. Flüssigkeitsküvetten sind sehr robust, die darin erzeugten Kontinua neigen jedoch zu starkem Rauschen, z.B. durch Flüssigkeitsbewegung und Dichte-/Temperaturschwankungen, und kommen deshalb hier nicht in Frage. Seit einiger Zeit

Verlauf im NIR untersucht, da die Erzeugung von Kontinua mit starkem nahinfraroten Anteil (>1100 nm) bisher kaum charakterisiert wurde [Jed87].

Bei der Optimierung der Kontinuumserzeugung zeigte sich, dass ein Einzelfilament bei der Erzeugung des sichtbaren Kontinuumsanteils ebenfalls zu einem spektral strukturlosen und rauscharmen Kontinuum im NIR führt, siehe Abb 3.5. Die Ergebnisse unserer Einzelfilamentkontinuumsvergleiche im NIR können qualitativ wie folgt zusammengefasst werden (Die Messungen wurden vollständig dokumentiert in der Diplomarbeit [Sch02]):

Intensitätsabhängigkeit: Je größer die Intensität des einfallenden Laserimpulses wird, umso intensiver ist der erzeugte Infrarotanteil am Kontinuum. Z.B. bei einem Saphirkristall mit 3 mm Länge ergab sich für den einfallenden Impuls mit Wellenlänge 800 nm und einer Fokussierung mit einer 75 mm Linse eine Mindestenergie von $\sim 0,5 \mu\text{J}$ für das Einsetzen der Kontinuumserzeugung. Wird eine materialabhängige Intensität überschritten, bei obigem Aufbau $\sim 0,9 \mu\text{J}$, so kommt es zur Entstehung eines Multifilamentes, was mit der Bildung eines stark strukturierten und inhomogenen Kontinuums einhergeht, siehe Abb. 3.6. Dies stimmt gut mit theoretischen Berechnungen zur intensitätsabhängigen Kontinuumserzeugung überein [Gae00]

Wegstrecke im Material: Die Intensitätszunahme des NIR-Anteils an einem Kontinuum mit zunehmender Wegstrecke in einem Saphirkristall ist qualitativ in einem Spektrometer beobachtbar. Im Experiment wurde die Intensitätszunahme indirekt bestimmt durch die Intensitätsmessung des in einem NOPA-Prozess verstärkten Kontinuums bei gleicher Pumpenergie. Für 2, 3 und 5 mm lange Saphirkristalle konnten NOPA-Signalimpulsenergien von $\sim 0,2$, $\sim 0,6$ und $\sim 0,8 \mu\text{J}$ erreicht werden bei unveränderter Pumpenergie von $\sim 20 \mu\text{J}$ und einer Pumpwellenlänge von 400 nm.

Materialabhängigkeit: CaF_2 (Dicke 2 mm) besitzt einen deutlich schwächeren NIR-Anteil im Verhältnis zu Saphir (2 mm). BK7-Glas (5 mm) zeigt einen etwas stärkeren NIR-Anteil als Saphir (5 mm). Weder CaF_2 noch BK7-Glas konnten mit Saphir bei der Daueranwendung konkurrieren, da beide Materialien sehr schnell Schäden aufwiesen. Die Intensität des Kontinuums nimmt deshalb bei beiden Materialien bereits nach wenigen Sekunden ab, d.h. nach wenigen 1000 Impulsen auf dieselbe Stelle. Von den untersuchten Materialien und Dicken schnitt der Saphirkristall mit der Dicke 5 mm am besten ab und hat sich mittlerweile im Experiment bewährt.

Die Strahlführung über einen kontinuierlichen Abschwächer, Blende und Fokussierung des Aufbaus zur Kontinuumserzeugung sind in Abb. 3.7 (links unten) gezeigt. Die Energie des eingestrahnten CPA-Impulses zur Kontinuumserzeugung beträgt am Ort des Saphirkristalls etwa $0,8 \mu\text{J}$.

werden edelgasgefüllte Hohlfasern [Nis97] und Quarzglasfasern mit wabenförmiger Mikrostruktur [Ran00] zur Erzeugung spektral breiter Spektren eingesetzt. Durch die sehr exakt einzuhaltende Einkopplung über eine lange Zeit hinweg und die Begrenzung der Energie (< Zerstörschwelle einer Faser) kommen Glasfasern für unsere Nutzung nicht in Frage.

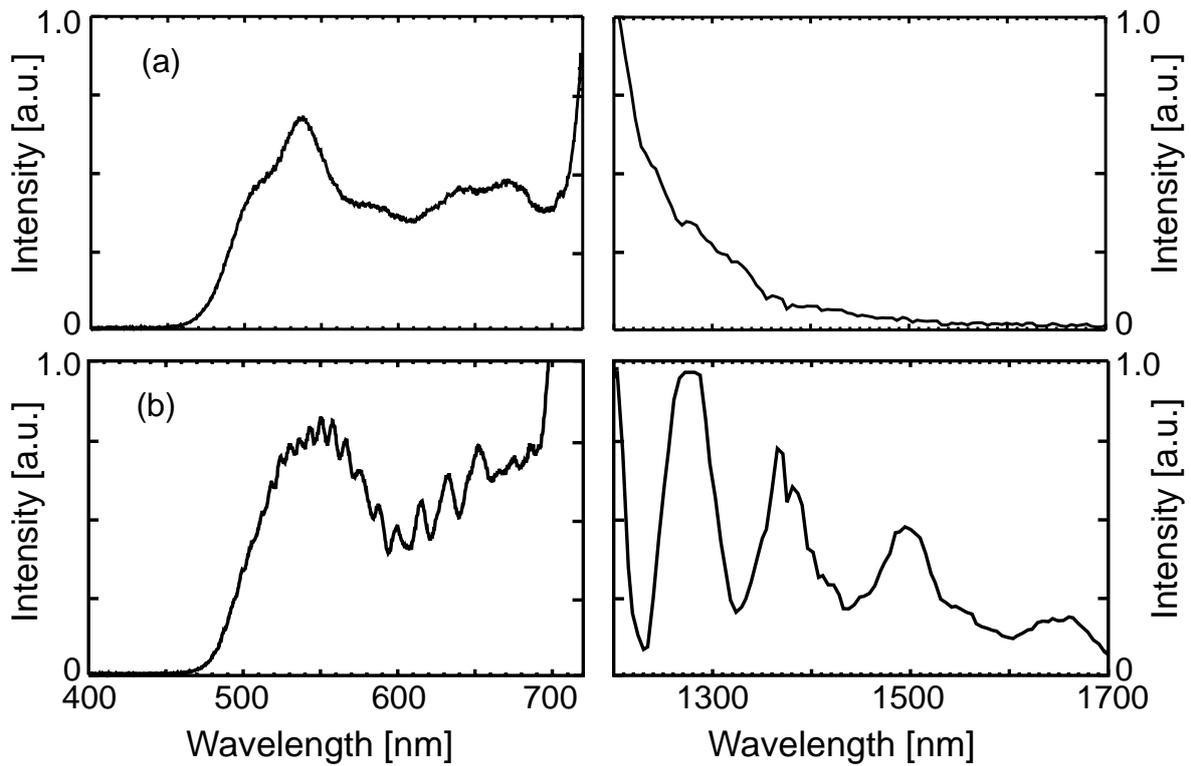


Abb. 3.5: Spektren der Weißlichterzeugung im VIS und NIR in einem Saphirkristall der Dicke 5 mm mit (a) niedrigerer Intensität (Einzelfilament) und (b) höherer Intensität (Multifilament). Weder das Spektrometer im VIS-Bereich (Ocean Optics) noch das Spektrometer im MIR-Bereich (Acton Research/Polytec: SpectraPro300i) waren schwarzkörpergeeicht.

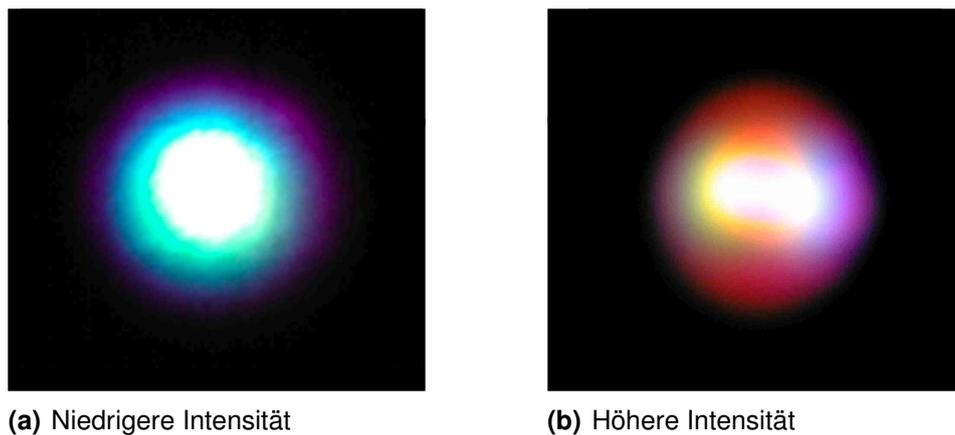


Abb. 3.6: Bündelprofile im VIS-Spektralbereich der Weißlichterzeugung in einem Saphirkristall der Dicke 5 mm mit (a) niedrigerer Intensität (Einzelfilament) und (b) höherer Intensität (Multifilament) zu den Spektren in Abb. 3.5. Die Bündelprofile wurden mit einer ungeeichten CCD-Fotokamera aufgenommen.

Erste Verstärkerstufe: Nahinfrarot-NOPA

Das NIR-Kontinuum, siehe Abb. 3.5, wird in einer einstufigen NOPA-Anordnung verstärkt, wie sie in [Rie00] beschrieben wird. Der Strahlengang ist in Abb. 3.7 zu sehen. Es wird ein BBO-Kristall, Typ I, mit Dicke 2 mm und Schnittwinkel $\theta = 32,5^\circ$ verwendet.

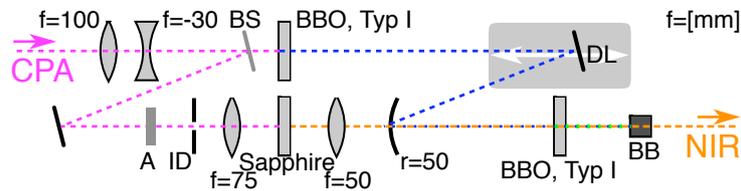


Abb. 3.7: Skizze des Strahlenganges des NIR-NOPA-Aufbaus (inkl. CG und SHG). BB: Graphitblock (höhenversetzt) zum Abblocken des Pump- und des NOPA-VIS-Impulses, A: Abschwächer, BS: Strahlteiler, DL: einstellbare Verzögerungsstrecke, f: Linsenbrennweite, ID: Irisblende und r: Spiegelradius (höhenversetzt).

Ein Winkel von etwa $\sim 3^\circ$ zwischen Signal-Impuls und Pump-Impuls ermöglicht eine einfache Strahlauftrennung ohne dichroitische Spiegel. Der NOPA-Signal-Impuls³ wird im Folgenden ohne Impulskompression genutzt. Der Idler-Impuls⁴ wird zur Analyse des NOPA-Prozesses spektral aufgelöst beobachtet (3.3).

Die Impulsdauer (FWHM) Δt des Signal-Impulses ist typischerweise < 50 fs, die spektrale Breite (FWHM) > 50 nm. Seine spektrale Abstimmbarkeit im NIR reicht von 900 nm bis über 1600 nm. Dabei liegt z.B. bei 1400 nm die Energie bei etwa $0,5 \mu\text{J}$ bei einer Pumpenergie $< 20 \mu\text{J}$ des SHG-Impulses. Die Konversionseffizienz der Energie beträgt somit $> 2,5\%$, die der Photonen $> 9\%$.

Zweite Verstärkerstufe: Nahinfrarot OPA

Der OPA verstärkt den im NIR-Spektralbereich liegenden Signal-Impuls des NOPA. Die kollineare Anordnung ist notwendig, damit die Wellenfronten von Signal- und Idler-Impuls senkrecht zur Ausbreitungsrichtung erzeugt werden und somit beide Impulse genutzt werden können. Der OPA-Kristall ist ein BBO-Kristall, Typ II, mit Dicke 3 mm und Schnittwinkel $\theta = 27^\circ$ und $\varphi = 30^\circ$.

Der CPA-Pump-Impuls wird mit dichroitischen Spiegeln⁵ vor dem Kristall ein- und danach ausgekoppelt, siehe Abb. 3.8. Für die Justage des OPA ist von zentraler Bedeutung, dass Signal- und Pump-Impuls aufeinander zentriert parallel durch den BBO-Kristall laufen und dabei auch die Bündeldurchmesser aufeinander abgestimmt sind. Der Bündeldurchmesser des Signal-Impulses muss größer sein als der des Pump-Impulses, um eine möglichst gleichbleibende Konversion auch bei leichter Bündelverschiebung zueinander zu bekommen. Die Länge des BBO-Kristalls wurde mit 3 mm so gewählt, dass die Impulsdauerverlängerung aufgrund

³Bei einem NOPA-Prozess wird in Anlehnung an [Wil97] der Impuls mit der nichtverkippten Wellenfront als Signal bezeichnet, d.h. hier der IR-Impuls. Diese Nomenklatur weicht von der bei OPA-Prozessen üblichen Konvention ab, bei der immer der Impuls mit der niedrigeren Wellenzahl mit Idler bezeichnet wird.

⁴Bei einem NOPA-Prozess wird der Impuls mit der verkippten Wellenfront als Idler bezeichnet, d.h. hier der VIS-Impuls.

⁵reflektiv bei 800 nm, breitbandantireflex um 1450 nm

3 Transientes Femtosekundspektrometer im mittleren Infraroten

der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten (3.12) von Pump-, Signal- und Idler-Impuls vertretbar bleibt und gleichzeitig die Verstärkung hoch genug wird [Cer03, Ree95].

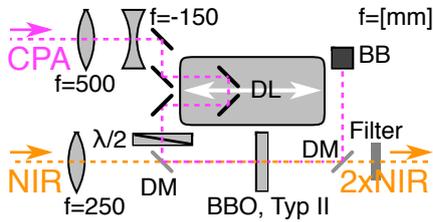


Abb. 3.8: Skizze des Strahlenganges des NIR-OPA-Aufbaus. BB: Graphitblock, DM: dichroitischer Spiegel, DL: einstellbare Verzögerungsstrecke, f: Linsenbrennweite, Filter: Rotglasfilter (RG850 bzw. RG1000) mit Dicke 3 mm.

Während der Optimierung des Aufbaus hat sich gezeigt, dass die Energie von Signal- und Idler-Impuls zusammen im Bereich von mehreren $10 \mu\text{J}$ liegen sollte, um die folgende DFG-Stufe rauscharm betreiben zu können. Der OPA wird daher mit einer CPA-Pumpenergie von $\sim 160 \mu\text{J}$ betrieben, die erzeugte Energie des Signal-Impulses beträgt $\sim 25,5 \mu\text{J}$ bei $\lambda = 1,4 \mu\text{m}$ und die des Idler-Impulses $\sim 19,5 \mu\text{J}$ bei $\lambda = 1,8 \mu\text{m}$. Die Konversionseffizienz der Energie beträgt somit für den Signal-Impuls $\sim 16\%$ und den Idler-Impuls $\sim 12\%$ und die der Photonen beträgt jeweils $\sim 28\%$. Eine stärkere Konversion wird nicht angestrebt, da sonst aufgrund der dazu notwendigen höheren Energiedichte Prozesse wie Rückkonversion, Kontinuumserzeugung und/oder SHG einsetzen würden. Solche Prozesse erhöhen das Rauschen, da sie von Impuls zu Impuls verschieden stark auftreten können.

Die Impulsdauern wurden in einer untergrundfreien Autokorrelation in einem $100 \mu\text{m}$ dünnen BBO-Kristall, Typ I, mit Schnittwinkel $\Theta = 20^\circ$ durchgeführt und die erzeugte SHG wurde mit einer Siliziumdiode gemessen. Typische Impulsdauern (FWHM) der Signal-Impulse liegen um 80 fs, die der Idler-Impulse um 70 fs. Die entsprechenden spektralen Breiten (FWHM) betragen 30 nm bei Signal-Impulsen um $1,46 \mu\text{m}$ Zentralwellenlänge und 60 nm bei Idler-Impulsen um $1,81 \mu\text{m}$.

Mittelinfrarot durch Differenzfrequenzzerzeugung

Die Differenzfrequenz von OPA-Signal- und Idler-Impulsen liegt im MIR Bereich. In einem AgGaS_2 -Kristall, Typ I, mit Dicke 2 mm und Schnittwinkel $\theta = 34^\circ$ und $\varphi = 45^\circ$ werden Signal- und Idler-Impulse des OPA-Prozesses zum räumlichen Überlapp gebracht, siehe Abb. 3.9. Die Bündeldurchmesser der OPA-Impulse, der Kristallwinkel und der zeitliche Überlapp werden auf eine effiziente Erzeugung der Differenzfrequenz optimiert.

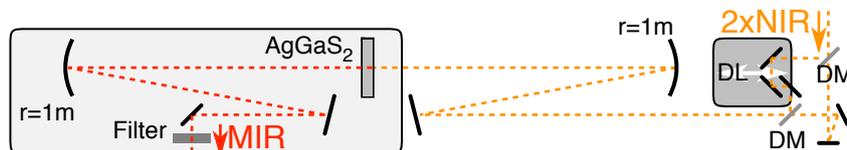


Abb. 3.9: Skizze des Strahlenganges des MIR-DFG-Aufbaus. DM: dichroitische Spiegel, DL: Verzögerungsstrecke, Filter: dichroitische Beschichtung reflektiv $\lambda < 2,5 \mu\text{m}$ auf CaF_2 oder Ge Substrat.

Der DFG-Prozess wird mit ca. 30 μJ der OPA-Impulsenergie betrieben⁶. Die Konversionseffizienz der Energie ergibt sich aus der OPA-Signal-Impulsenergie von 17 μJ bei 1400 nm und den erzeugten 0,5 μJ DFG-Impulsenergie bei 6 μm zu $\sim 3\%$, die der Photonen zu $\sim 12,5\%$. Eine detaillierte Charakterisierung der Impulse im MIR erfolgt in Kap. 3.2.

3.1.3 Der Messplatz

Zunächst wird der Strahlverlauf am Messplatz vorgestellt, anschließend Probenküvette und -kreislauf.

Strahlverlauf

Die Verzögerung zwischen Anregungsimpuls und Abtastimpuls wird durch eine Veränderung der Wegstrecke im Anregungsstrahlengang realisiert. Dies hat den Vorteil, dass es keine vom Lineartisch für die Zeitverzögerung abhängige räumliche Schwankung des Abtastimpulses auf den Detektoren gibt.

Der Anregungsimpuls läuft vierfach gefaltet über einen 300 mm langen verfahrbaren Lineartisch. Dies ergibt eine mögliche Lichtwegänderung von 1,2 m, die einer zeitlichen Verzögerung von etwa 4 ns entspricht. Die minimale Schrittweite, ein zusätzliches Limit für die mögliche Zeitauflösung, ergibt sich für die Lichtwegänderung bei Vierfachfaltung von 2 μm /Schritt zu 7 fs/Schritt.

Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses bei der Absorptionsmessung wird jeder zweite Anregungsimpuls geblockt durch ein Unterbrecherrad, das mit dem CPA synchronisiert ist und so Anregungsimpulse im 0,5 kHz Takt liefert. Dies ermöglicht die Messung sehr kleiner Absorptionsänderungen der Probe, die durch die Anregungsimpulse induziert werden.

Die Strahlengänge des Anregungs- und des Abtastimpulses überlappen sich in der Probenküvette, siehe Abb. 3.10 und 3.11. Der Anregungsimpuls wird durch eine Linse auf den Probenort fokussiert. Nach dem Durchgang und teilweiser Absorption durch die Probe wird die Intensität des Anregungsimpulses zur Kontrolle von einer Siliziumdiode aufgezeichnet.

Die Fokussierung des Abtastimpulses auf die Probe erfolgt durch ein 30°-Paraboloid. Für eine Messung mit Referenz wird der Referenzabtastimpuls so eingestellt, dass er auf einen nicht angeregten Bereich des Probenvolumens trifft. Ein 30°-Paraboloid hinter der Probe parallelisiert den Strahlverlauf des Abtastimpulses und ggf. des Referenzimpulses. Die beiden 30°-Paraboloiden haben jeweils eine zentrale Bohrung, durch die der Anregungsimpuls unter möglichst kleinem Winkel zum Abtastimpuls auf die Probe treffen kann.

Vor den Spektrometern kann durch Infrarotpolarisatoren (InfraSpecs, Modell P03⁷) die transmittierte Polarisation eingestellt werden. Eine Einstellung von +45° bzw. -45° zur einfallenden Polarisation des IR-Impulses ermöglicht die Messung von paralleler bzw. senkrechter Polarisation, wenn der Anregungsimpuls mit +45° gegenüber dem Abtastimpuls polarisiert auf die Probe trifft. Dies hat den Vorteil gegenüber der bisher üblichen Einstellung über eine Polarisationsänderung des Anregungsimpulses, dass der Überlapp sich in der Probe bei Verstellung der Polarisation nicht verändern kann.

⁶Dies ist 1/3 weniger Energie als der OPA liefert. Die Verluste sind zurückzuführen auf die langen, nicht mit Trockenluft gespülten, Strahlwege und die zahlreichen verlustbehafteten Reflexionen sowie die Strahlaufteilung mittels dichroitischer Spiegel zwischen OPA- und DFG-Prozess.

⁷Laut Hersteller wird eine Polarisation von >99,99% erreicht.

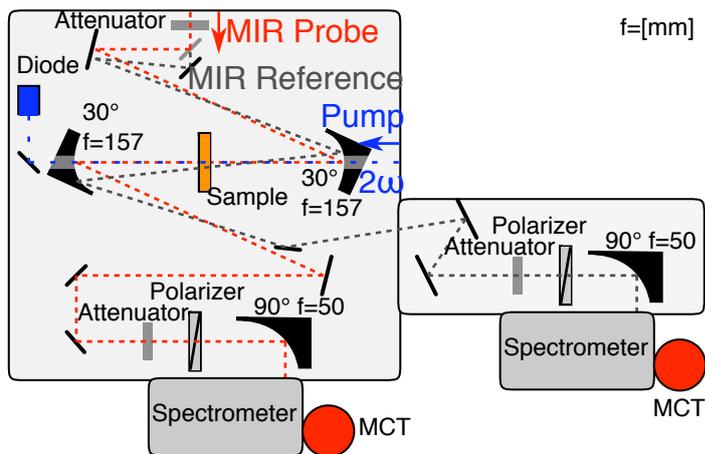


Abb. 3.10: Schema des Strahlenganges am Messplatz mit Abtast-(MIR-Probe) und Referenzimpuls (MIR-Reference); Anregungsimpuls (2ω Pump). Attenuator: Abschwächer, Diode: Siliziumdiode, 30°-Paraboloide mit Loch für Anregungsimpuls (Impulse übereinander), Sample: Probenküvette, MCT : Diodenzeilen-detektor. Alle Komponenten werden mit Trockenluft gespült.

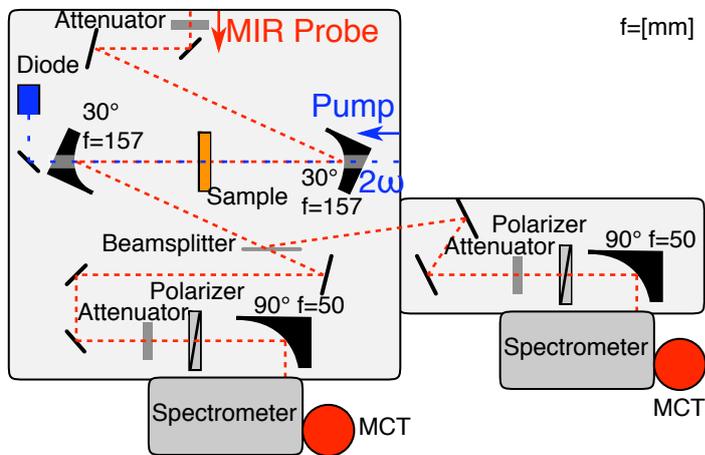


Abb. 3.11: Schema des Strahlenganges am Messplatz mit einfachem Abtastimpuls (MIR-Probe), der erst beim Strahlteiler (Beamsplitter) nach der Probenküvette (Sample) und vor den Spektrometern aufgeteilt wird. Damit wird die gleichzeitige Aufnahme von verschiedenen Polarisationen oder eines breiteren spektralen Bereiches möglich. Beschriftungen wie in Abb. 3.10.

Der Abtastimpuls wird in Abhängigkeit der IR-Absorption der Probe abgeschwächt, meist auf 1% bis 4% des erzeugten MIR-Lichtes. Zur optimalen Signalaussteuerung der MCT-Detektoren werden die immer noch intensiven Abtastimpulse vor den Spektrometern nochmals abgeschwächt. Als Abschwächer dienen metallbeschichtete Bariumfluorid-(BaF₂)-Scheiben, jeweils mit 1%, 10% oder 40% Transmission, sowie Platten aus Silizium und Germanium, deren natürliche Reflexion die Transmission einschränkt.

Probenstand

Die Küvettenkreisläufe müssen hohe Anforderungen erfüllen. Sie sollen dünne Schichtdicken und den Probenaustausch im kHz-Takt ermöglichen, sowie vom nahen UV bis mittleren IR durchsichtig, inert gegenüber den verschiedensten Lösungsmitteln und dabei dicht sein. Um unempfindlich gegenüber Lösungsmitteln zu sein, bestehen alle Teile, die mit ihnen in Kontakt kommen können aus Edelstahl (mechanische Teile), Kalziumfluorid (Fenster) oder Teflon (Schläuche und Verbinder).

Die hier verwendeten selbstgebauten Durchflußküvetten, siehe Abb. 3.12(b), wurden ursprünglich für Messungen im sichtbaren Spektralbereich mit Femtosekundenzeitauflösung bei 250 μm Schichtdicke entwickelt. Für die Messungen im mittleren Infraroten wurden diese Küvetten mit Kalziumfluoridfenstern (CaF₂, Dicke 2 mm) statt mit Quarzglasfenstern (SiO₂) ausgestattet. Durch Detailverbesserungen wurde die Dichtigkeit der Küvetten nochmals er-

hört, so dass Messungen an Schichtdicken bis zu $50\ \mu\text{m}$ möglich wurden.

Das Umpumpen zum Probenaustausch von Abtast- zu Abtastimpuls erfolgte mit einer Teflonschlauchpumpe (ISMATEC/Cole Parmer), siehe Abb. 3.12(a). In [Bre03a] wird eine ähnliche Durchflussküvette in Kombination mit obigen Teflonschlauchpumpen ausführlich beschrieben.

Bei $<1\ \text{mm}$ Kanalbreite und 50 bis $230\ \mu\text{m}$ Schichtdicke in der Küvette und einem Bündeldurchmesser $<200\ \mu\text{m}$ der Laserimpulse ergibt sich die notwendige Durchflußgeschwindigkeit bei einem Austausch pro 1 ms zu $0,01\text{-}0,046\ \text{ml/s}$. Die Pumpgeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass das vom Anregungs- und Abtastimpuls beleuchtete Probenvolumen jeweils von einem Impuls zum darauf folgenden Impuls vollständig ausgetauscht wurde.

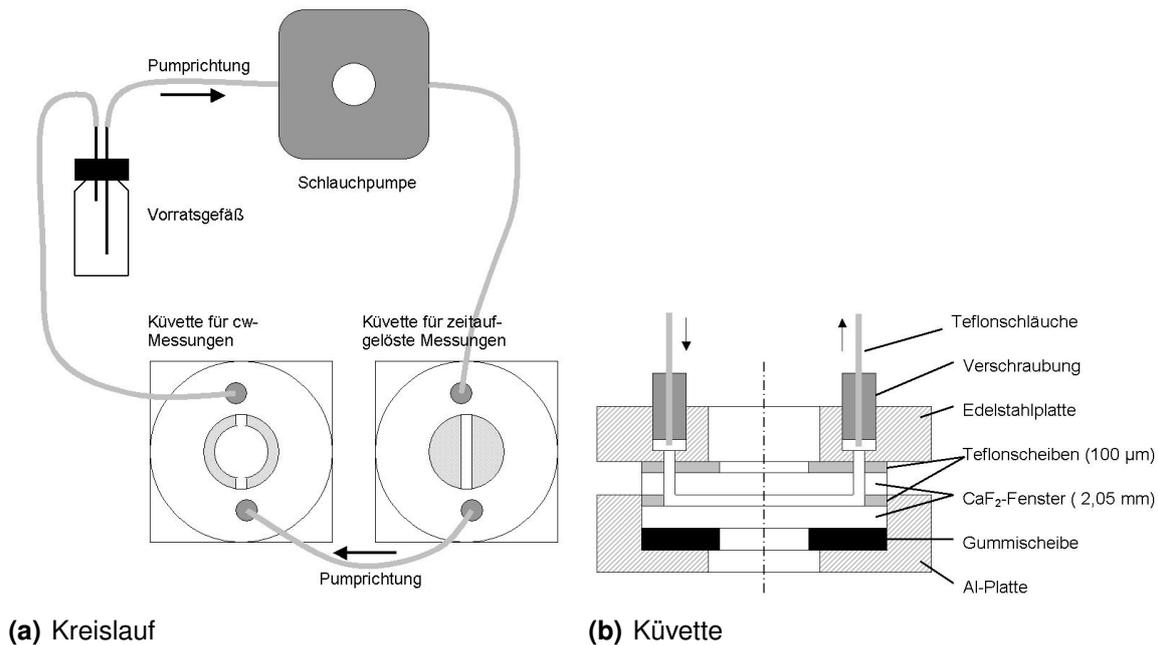


Abb. 3.12: Schema (a) des Probenkreislaufes und (b) der Probenküvette, hier mit einem $100\ \mu\text{m}$ Teflonabstandshalter. Abb. aus [Kol03].

3.1.4 Spektral aufgelöste Detektion im mittleren Infraroten

Die MIR-Impulse werden über ein $150\ \text{Striche/mm}$ goldbeschichtetes Gitter in einem Spektrometer (Acton Research/Polytec, Modell SpectraPro300i) mit Brennweite $f = 300\ \text{mm}$ dispersiert und auf einem 32-elementigen Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT) Diodenarray (Infrared Associates Inc.) detektiert.

In einem Vorverstärker (Infrared Systems Development Corp., Modell MCT-3200), der auch die Vorspannung für die Dioden liefert, wird das Signal verstärkt. Zur Computerverarbeitung wird es über einen Analog-Digitalwandler (ADC, LeCroy, Modell 1885F) geschickt, der über eine am Lehrstuhl selbstgebaute Fastbus-ISA-Karte ausgelesen wird [Zur92, Ham94b, See97, Hoc96]. Besonders wichtig für eine Detektion von Absorptionsänderungen im Bereich $10^{-5}\ \text{OD}$ sind folgende Punkte:

Laser: Intensitätsfluktuationen der Laserimpulse, aber auch räumliche Bündeländerungen⁸ müssen so gering wie möglich gehalten werden. Voraussetzung ist dabei eine gute Justage des CPA, d.h. im Oszillator eine gute⁹ Mode und ein in Sättigung betriebener Verstärkungsprozess im regenerativen Verstärker. Weiterhin müssen vor jeder Messung sämtliche Frequenzkonversionsprozesse auf Energieeffizienz und Rauscharmut optimiert werden.

Rauschuntergrund: Der elektromagnetische Rauschuntergrund im Labor hat verschiedene Ursachen: Eine starke Rauschquelle ist die mit Hochspannung (3,6 kV) betriebene Pockels-Zelle im regenerativen Verstärker, die innerhalb weniger Nanosekunden geschaltet wird. Erdschleifen, d.h. Erdungen, die eine Ringverbindung schaffen, bewirken einen elektromagnetischen Schwingkreis, der ebenfalls störend wirkt. Und nicht zuletzt sind die 50 Hz des Stromnetzes eine Rauschquelle. Dieser Rauschuntergrund kann Messgeräte stören und muss daher so gut wie möglich unterdrückt werden.

Es wurde dazu auf die Abschirmung der Leitungen geachtet, insbesondere auf die zur Pockels-Zelle. Die Erdung der Geräte erfolgte so, dass nach Möglichkeit keine Erdschleifen entstanden¹⁰, insbesondere nicht im Bereich der Pockels-Zelle, der Geräte der Detektoren und der Messsignalverarbeitung bis zur Digitalisierung.

Detektion: Detektorsensitivität, Signalverstärkung und Analog-Digitalwandlung müssen für eine hohe Empfindlichkeit genau aufeinander abgestimmt sein.

Die MCT-Detektoren werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Kritisch ist die Signalführung vom Diodenarray über eine ca. 1 m lange Leitung bis zur analogen Vorverstärkung und weitere ca. 2 m bis zum ADC. Daher werden die Detektoren bis nah an die Grenze zur Nichtlinearität angesteuert. Das Diodensignal wird anschließend im Rahmen der vorhandenen Vorverstärker so gering wie möglich vorverstärkt (Faktor 10^2) und direkt vor dem ADC zusätzlich abgeschwächt (Faktor $2 \cdot 10^{-1}$). Störsignale aufgrund der Leitungen und Vorverstärkung zwischen Detektor und ADC werden damit minimiert¹¹, ohne eine völlig neue Vorverstärkungs- und Spannungsversorgungseinheit für die MCT-Dioden entwickeln zu müssen.

Messwertverarbeitung: Bei einer Messung werden pro Messzeitpunkt N Laserimpulse detektiert und im Messrechner summiert. Vor einer Messung werden die Dunkelstromsignale als Signale bei geblocktem Strahlengang aufgenommen und als Hintergrund gespeichert (3.4). Um diese Werte werden die bei einer Messung aufgenommenen Sig-

⁸engl.: beampointing

⁹Einzelimpuls TEM₀₀ Mode

¹⁰Messung der Erdfreiheit des Tisches bei gelöster Erdung ermöglichte das Identifizieren fehlerhaft angeschlossener Geräte bzw. ungewollter Kontakte.

¹¹Messungen noch ohne diese Abschwächung vor dem ADC sind die Messungen von para-Nitroanilin in den Lösungsmitteln DMSO und Methanol, mit Abschwächung sind es die in Wasser und Toluol, siehe Kap. 4.2.

nale korrigiert (3.5):

$$I_{\text{background}}(\lambda) = \frac{\sum_{j=1}^N I_{\text{background},j}(\lambda)}{N} \quad (3.4)$$

$$\bar{I}(\lambda, t_D) = \sum_{i=1}^N [I_i(\lambda, t_D) - I_{\text{background}}(\lambda)] \quad (3.5)$$

Dabei ist t_D die Verzögerungszeit und λ die Wellenlänge des Kanals.

Eine Möglichkeit, um mittel- bis langfristige Intensitätsveränderungen der Laserimpulse im Bereich >10 ms zu korrigieren, bietet ein Unterbrecherrad, d.h. ein Blockieren des Anregungsimpulses im halben Takt des Lasersystems, siehe Abb. 3.11. Dabei erfolgt einmal eine Messung des Signals der angeregten Probe und einmal die Messung der nicht angeregten Probe auf die gleiche Weise, nur gemessen mit aufeinander folgenden Impulsen. Diese Messwertverarbeitung (3.7) ermöglicht die Aufnahme kleinster Transmissionsänderungen, die durch den Anregungsimpuls ausgelöst werden:

$$T(\lambda, t_D) = a(\lambda) \cdot \bar{I}(\lambda, t_D) \quad (3.6)$$

$$S_{\text{chop}}(\lambda, t_D) = \frac{\bar{I}_{+\text{pump}}(\lambda, t_D)}{\bar{I}_{-\text{pump}}(\lambda, t_D)} = \Delta T(\lambda, t_D) \quad (3.7)$$

Dabei bedeutet „ \pm pump“ mit bzw. ohne Anregungsimpuls und „chop“ bedeutet eine Messung bei der bei jedem zweiten Abtastimpuls der Anregungsimpuls geblockt wird. Ein konstanter Proportionalitätsfaktor a zwischen Transmission und gemessener Intensität (3.6) spielt keine Rolle bei der Messwertverarbeitung nach (2.6), da er gekürzt werden kann.

Intensitätsschwankungen zwischen Impulsen können über die Verwendung einer Referenzdetektion korrigiert werden, wobei der Abtastimpuls durch die angeregte und der andere Impuls als Referenz durch die nicht angeregte Probe läuft¹², siehe Abb. 3.10. Der Referenzimpuls („ref“) wird hierbei zur Korrektur des Abtastimpulses verwendet:

$$S_{\text{ref,chop}}(\lambda, t_D) = \frac{S_{\text{chop}}}{S_{\text{ref(bei chop)}}} = \frac{\bar{I}_{+\text{pump}}(\lambda, t_D)}{\bar{I}_{-\text{pump}}(\lambda, t_D)} \cdot \frac{\bar{I}_{\text{ref(bei-pump)}}(\lambda, t_D)}{\bar{I}_{\text{ref(bei+pump)}}(\lambda, t_D)} \quad (3.8)$$

3.2 Charakterisierung des Femtosekundenpektrometers im mittleren Infraroten

3.2.1 Spektrale Abstimmbarkeit und Auflösung

Der spektrale Messbereich im mittleren Infraroten hängt von der Möglichkeit der Erzeugung der DFG-Impulse ab, sowie von der Transparenz bzw. Reflektivität aller Materialien im Strahlengang und einer dispergierten Detektion, siehe Tabelle 3.1. Es konnte demonstriert werden, dass mit der aufgebauten Anlage abstimmbare Laserimpulse über den gesamten Bereich von

¹²Der Referenzimpuls durchdringt die Probe räumlich getrennt vom ggf. angeregten Probenbereich.

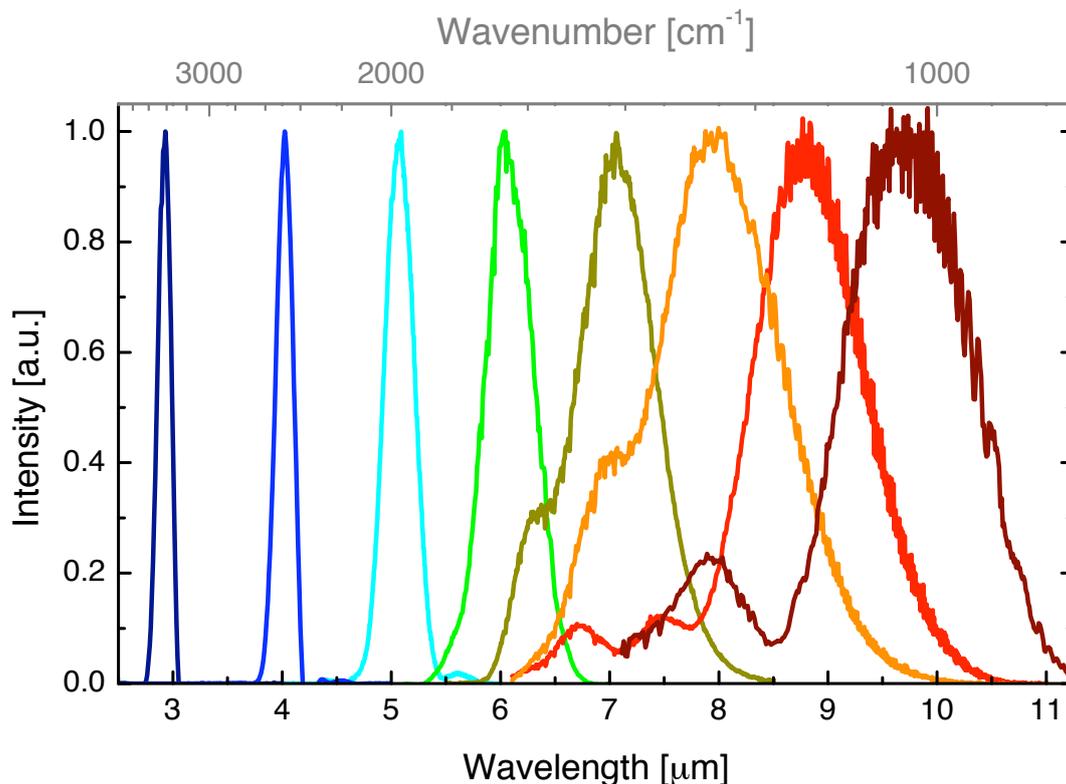
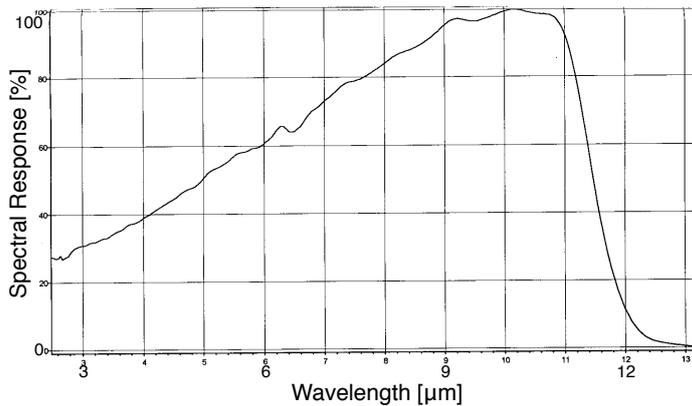


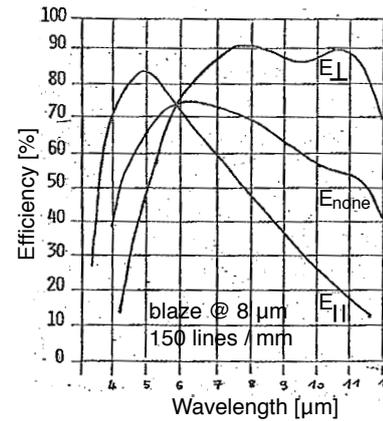
Abb. 3.13: Spektren der Abtastimpulse im mittleren Infraroten, die die weite Abstimbarkeit des transienten IR-Messplatzes zeigen. Es handelt sich um Absolutspektren, die weder auf die Sensitivität der Detektoren noch auf die Reflektivität der Gitter der Spektrometer korrigiert worden sind, siehe Abb. 3.14, sondern nur auf das maximale Signal normiert wurden. In dieser Arbeit wurden zeitaufgelöste Messungen im zentralen Spektralbereich von 6-8 μm durchgeführt.

| Bauteil/Stoff | Refl./Trans./Abs. | Wellenlängenbereich | Kommentar |
|--------------------|--------------------|-------------------------------------|---|
| MCT-Dioden | >30% Abs. | $\sim 3\text{-}11,5 \mu\text{m}$ | siehe Abb. 3.14(a) |
| Gitter (Gold) | >30% Refl. par. | $3,5\text{-}9,5 \mu\text{m}$ | siehe Abb. 3.14(b) |
| Gitter (Gold) | >30% Refl. senk. | $4,5 \text{ bis } >12 \mu\text{m}$ | siehe Abb. 3.14(b) |
| AgGaS ₂ | Trans. | $\sim 0,6\text{-}13 \mu\text{m}$ | DFG-Kristall |
| IR-Polarisator | 50-80% Trans. | $2,5\text{-}250 \mu\text{m}$ | InfraSpecs, Modell P03 |
| ZnSe | Trans. | $\sim 0,5\text{-}20 \mu\text{m}$ | Detektorfenster |
| CaF ₂ | Trans. | $\sim 0,13\text{-}11 \mu\text{m}$ | Küvettenfenster, Filtersub. |
| BaF ₂ | Trans. | $\sim 0,15\text{-}12,5 \mu\text{m}$ | Filtersubstrat |
| Ge | $\sim 50\%$ Trans. | $\sim 1,9\text{-}18 \mu\text{m}$ | Filtersubstrat |
| Si | $\sim 50\%$ Trans. | $\sim 1,2\text{-}22 \mu\text{m}$ | teils Trans. bis $300 \mu\text{m}$, Filtersub. |
| Ag | >98% Refl. | $\sim 0,35\text{-}20 \mu\text{m}$ | Spiegel |
| Au | >98% Refl. | $\sim 0,5\text{-}20 \mu\text{m}$ | Spiegel |

Tabelle 3.1: Prozentuale Transmission, Reflektivität oder Absorption wichtiger Bauteile, die den nutzbaren Spektralbereich im MIR festlegen.



(a) Detektorempfindlichkeit



(b) Gitterreflektivität

Abb. 3.14: (a) zeigt die Empfindlichkeit eines Elementes aus einem der beiden verwendeten 32-elementigen MCT-Detektoren. (b) stellt die Reflektivität des verwendeten Gitters für den MIR-Bereich in Littrow-Anordnung gegenüber einer Reflexion an einem Aluminiumspiegel dar. (a) und (b) sind Herstellerangaben.

3-10 μm erzeugt und gemessen werden können, siehe Abb. 3.13. Die spektrale Auflösung liegt bei Verwendung eines 150 Striche/mm Gitters bei 13 nm ($\lambda = 3 \mu\text{m}$) bzw. bei 6 nm ($\lambda = 10 \mu\text{m}$).

3.2.2 Zeitliche Auflösung und Abtastimpulsdauer

Zur Bestimmung der Zeitauflösung eines VIS-Anreg-MIR-Abtast-Experimentes bietet sich eine Messung an einem Halbleiter an [Jed88]. Kürzerwellige, d.h. höherenergetische, Strahlung als die Bandlücke des Halbleiters wird absorbiert und führt instantan¹³ zu freien Ladungsträgern im Leitungsband. Diese Ladungsträger, denen ein Kontinuum an Zuständen im Leitungsband zur Verfügung steht, sorgen für eine Absorption im zuvor transparenten Bereich der langwelligeren Strahlung. Somit kann lichtinduziert ein Halbleiter mit der Zeitauflösung eines VIS-Impulses für einen MIR-Impuls von kaum auf stark absorbierend geschaltet werden, siehe Abb. 3.15.

Als Halbleiter wurden Germanium [Jed88], Silizium [Ess91] und Cadmiumselenid-Nanopartikel [Bur01] eingesetzt. Die lichtinduzierte Absorption im MIR-Bereich ist bei ihnen spektral so gleichmäßig, dass Absorptionsunterschiede vernachlässigt werden können. Der VIS-Impuls kann mit einer Autokorrelationsmessung unabhängig vom MIR-Impuls charakterisiert werden. Die Halbleiter wurden exakt am Probenort platziert, entweder hinter einem Fenster, wie es in den Küvetten eingesetzt wird, oder es konnte, wie bei den gelöst vorliegenden Cadmiumselenid-Nanopartikeln, direkt eine Probenküvette eingesetzt werden.

Beispiel einer Messung im mittleren Infraroten an einem Halbleiter

Es fallen folgende Effekte bei einer Messung an Germanium auf:

¹³Im Rahmen unserer Impulsdauern.

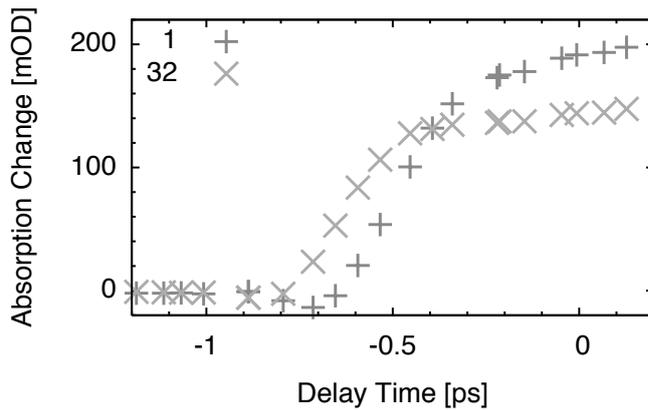


Abb. 3.15: Zeitaufgelöste Messung im MIR an einem Halbleiter (Germanium) mit einem Anregungsimpuls bei 400 nm, die die ausgelöste Absorptionsänderung im MIR zeigt (Zeitnullpunkt Kanal 1 (1333 cm⁻¹) bei -0,65 ps und 32 (1289 cm⁻¹) bei -0,5 ps).

Interferenzartige Absorption: Die Spektren einer Halbleitermessung zeigen, dass spektral interferenzartige Absorptionsänderungen unabhängig vom Anregungsimpuls zu beobachten sind, siehe Abb. 3.17.

Starke Absorption nach Anregung: Wie bereits oben beschrieben, kommt es zu einer Absorptionsänderung durch den Anregungsimpuls, der zu einer vom Abtastimpuls messbaren, gaußförmig ausgeschmierten Stufe führt, siehe Abb. 3.15.

Zeitverzögerter, schwacher Anstieg: Im Anschluss an die Absorptionszunahme durch den Anregungsimpuls, kann bei Germanium als Halbleiter eine schwächere, verzögerte Absorptionszunahme beobachtet werden. Die Ursache der verzögerten Absorptionszunahme ist, dass es bei Germanium nach der Anregung zeitverzögert zur Bildung thermischer Ladungsträger im Leitungsband kommt. Die Bestimmung der Zeitauflösung wird durch diesen Effekt in Halbleitern aus Germanium nicht wesentlich beeinflusst.

Chirp: Der Zeitnullpunkt, d.h. der Zeitpunkt der Absorptionsänderung durch den Anregungsimpuls, wandert in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Abtastimpulses. In Kap. 3.3.1 wird auf den Effekt des Chirp¹⁴ und seine Korrektur bei der Auswertung einer Messung eingegangen.

Zeitauflösung des Experimentes und Impulsdauer im mittleren Infraroten

Aus einer Messung mit einem Halbleiter als Probe, siehe Abb. 3.15, kann für jeden gemessenen Kanal die Absorptionsänderung einzeln angepasst werden.

Die instantan mit dem Anregungsimpuls einsetzende erhöhte Absorption wird durch eine Fehlerfunktion¹⁵, d.h. eine gaußgefaltete Stufenfunktion, angepasst. Die Breite dieser Apparatfunktion¹⁶ wird als Kreuzkorrelationsbreite bezeichnet. Bei einer Messung an Germanium wird der verzögerte Anstieg mit einem exponentiellen Zerfall angepasst (A_1, τ). Die oben beschriebene Anpassungsfunktion der Zeitentwicklung der Absorption lautet in Abhängigkeit der betrachteten Abtastwellenlänge λ :

$$\Delta A_\lambda(t) = A_{0,\lambda} - A_{1,\lambda} \exp\left(-\frac{t - t_{0,\lambda}}{\tau_\lambda} - \frac{\tau_{cce,\lambda}^2}{(2\tau_\lambda)^2}\right) \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - t_{0,\lambda}}{\tau_{cce,\lambda}} - \frac{\tau_{cce,\lambda}}{2\tau_\lambda}\right) \right] \quad (3.9)$$

¹⁴engl.: to chirp - zwitschern, eine Frequenzmodulation $\omega(t)$

¹⁵engl.: errorfunction

¹⁶engl.: instrumental response function

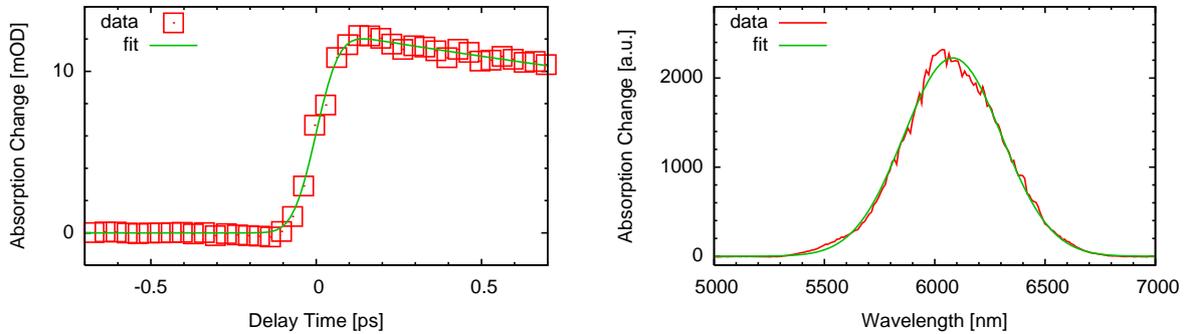
3.2 Charakterisierung des Femtosekundenspektrometers im mittleren Infraroten

Die Zeitauflösung einer Messung ist die so bestimmte Kreuzkorrelationsbreite als FWHM, die sich zu $\tau_{cc,\lambda} = 2\sqrt{\ln(2)} \tau_{cce,\lambda}$ ergibt. Die Abhängigkeit der Kreuzkorrelationsbreite von der Abtastwellenlänge λ ist im MIR, zumindest bei unseren Messungen, zu vernachlässigen, so dass für eine Messung ein Wert τ_{cc} als Zeitauflösung angegeben werden kann. Ebenso wird die Zerfallszeitkonstante τ_λ mit τ für alle Abtastwellenlängen gemeinsam bestimmt¹⁷.

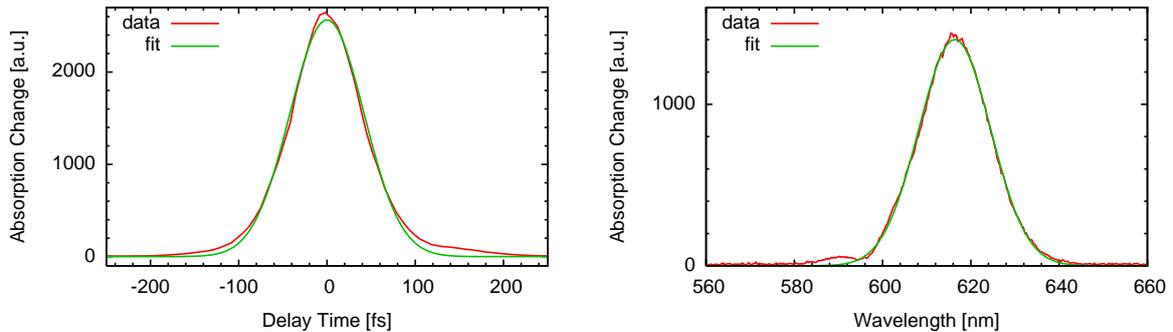
Die Kreuzkorrelationsbreite hängt für gaußförmige Impulse von der Impulsdauer der Einzelimpulse ab:

$$\tau_{cc}^2 = \tau_{\text{Abtast}}^2 + \tau_{\text{Anregung}}^2 \quad (3.10)$$

Mit dieser Formel lässt sich die Dauer des Abtastimpulses im MIR berechnen. Die Bestimmung der Kreuzkorrelationsbreite wurde oben beschrieben. Die Impulsdauer des Anregungsimpulses wird durch eine Autokorrelation gemessen. Die Genauigkeit der Bestimmung der Abtastimpulsdauer steigt nach (3.10) mit kürzerer Anregungsimpulsdauer.



(a) Absorptionsänderung im MIR durch VIS-Impuls (b) Spektrum des MIR-Impulses



(c) Autokorrelation des VIS-Impulses (d) Spektrum des VIS-Impulses

Abb. 3.16: (a) Zur Bestimmung der Kreuzkorrelation wurde die Absorptionsänderung an Germanium, ausgelöst durch einem kurzem NOPA-VIS-Anregungsimpuls, gemessen. Eine Anpassung (fit) nach (3.9) ergibt $\tau_{cc} = 110$ fs für die Kreuzkorrelationsbreite, d.h. die Zeitauflösung. (b), (c) und (d) Zur Kreuzkorrelation gehörende Messungen der Spektren und der Autokorrelation des VIS-Impulses, die Anpassungen (fit) erfolgten jeweils durch eine Gaußfunktion. (c) Impulsdauer des VIS-Impulses beträgt 70 fs (Autokorrelationszeit 100 fs), (d) Zentralwellenlänge liegt bei 615 nm (19 nm FWHM-Breite) und (b) die des MIR-Impulses bei 6,1 μm bzw. 1650 cm^{-1} (550 nm FWHM-Breite).

¹⁷Die gemeinsame Bestimmung gleicher τ_i für alle Abtastwellenlängen wird als *globale Anpassung* bezeichnet.

3 Transientes Femtosekundenspektrometer im mittleren Infraroten

Zur Analyse der Abtastimpulse wurde daher ein NOPA-Anregungsimpuls eingesetzt. Der Anregungsimpuls wurde mit Hilfe eines Prismenkompressors¹⁸ auf 70 fs Impulsdauer komprimiert¹⁹. Der MIR-Abtastimpuls war um 6,1 μm zentriert und besaß eine spektrale Breite (FWHM) von 550 nm. Die Kreuzkorrelationszeit (FWHM) beider Impulse, gemessen in Germanium, betrug 110 fs. Der MIR-Impuls hatte mit obigen Werten nach (3.10) eine Impulsdauer von ~ 85 fs, siehe Abb. 3.16. Das Zeitbandbreiteprodukt (2.5) beträgt nur 0,36 und lässt sich durch einen nahezu bandbreitebegrenzten sech^2 -förmigen Impuls erklären.

| | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Wellenlänge [μm] | 2,9 | 4,0 | 5,1 | 6,1 | 7,0 | 8,0 | 8,8 | 10,0 |
| Spektrum (FWHM) [μm] | 0,19 | 0,18 | 0,31 | 0,55 | 0,83 | 1,3 | 1,2 | 1,2 |
| Impulsdauer (FWHM) [fs] | > 46 | > 93 | > 86 | > 71 | > 65 | > 50 | > 68 | > 86 |

Tabelle 3.2: Die gemessenen Breiten (FWHM) der Spektren bei verschiedenen Zentralwellenlängen aus Abb. 3.13 erlauben kürzeste Impulsdauern, die mit (2.5) für sech^2 -förmige Impulse berechnet wurden.

Aus den gemessenen Spektren, siehe Abb. 3.13, lassen sich die erreichbaren kürzest möglichen Impulsdauern der MIR-Impulse bei verschiedenen Wellenlängen abschätzen aus dem Zeitbandbreiteprodukt (2.5) für sech^2 -förmige Impulse, siehe Tab. 3.2. Diese Werte liegen im Bereich der besten in der Literatur veröffentlichten Werte [Ham00a, Kai00, Cer03].

Interessant ist auch die Zahl der Maxima des elektrischen Feldes, wenn Impulsdauern im MIR mit denen im sichtbaren Spektralbereich verglichen werden. Der gemessene 85 fs kurze Impuls bei 6 μm besitzt nur ca. 5,25 Maxima. Übertragen auf einen Impuls bei 600 nm würde diese Anzahl Maxima einer Impulsdauer von 8,5 fs entsprechen.

Interferenzen bei der Messung an einem Halbleiter

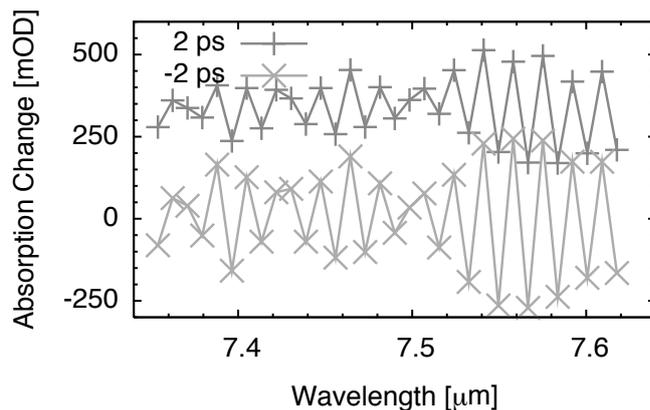


Abb. 3.17: Zeitaufgelöste Messung im MIR an einem Halbleiter (Germanium) mit einem Anregungsimpuls bei 400 nm. Typische Absorptionsspektren im MIR an Ge mit 500 μm Dicke zu verschiedenen Verzögerungszeitpunkten (Zeitnullpunkt korrigiert) zeigen Interferenzen und Absorptionsänderungen bereits vor dem Zeitnullpunkt.

Durch Fabry-Perot-Wirkung der Germaniumplatte, d.h. Entstehung eines Abtastnachläufers, und der spektral aufgelösten Detektion können Interferenzeffekte beobachtet werden [Bai04]. Aus der Schichtdicke des Germaniums ($d = 500 \mu\text{m}$) und dem Brechungsindex n lässt sich der zu erwartende Abstand der Interferenzmaxima $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}}^2 / (nd)$ bestimmen

¹⁸aus SF10

¹⁹Die Impulsdauer wurde durch Autokorrelation in einem BBO-Kristall bestimmt.

[Gre95] zu 18 nm bei 6 μm Wellenlänge. Dieser berechnete Abstand der Maxima stimmt gut mit den Messergebnissen überein, siehe Abb. 3.17. Dieses Phänomen verschwindet bei einer gering ($<5\%$) reflektierenden Probe, wie es bei allen in dieser Arbeit gemessenen Proben der Fall ist.

3.2.3 Amplitudenauflösung

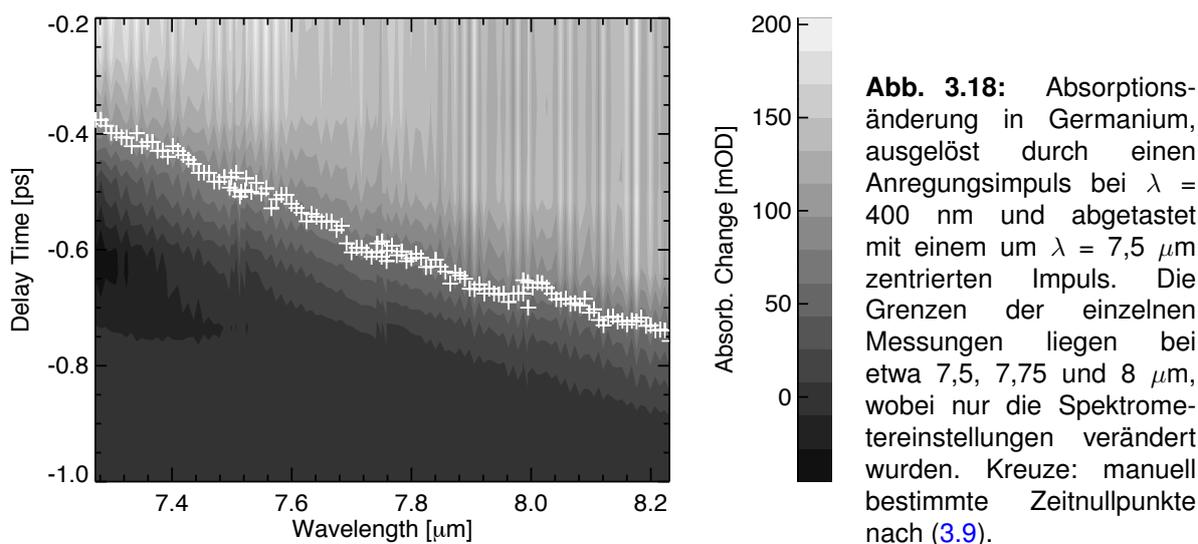
Das Laserrauschen liegt bei unserem CPA wie auch im MIR typischerweise bei 0,3% rel. Standardabweichung²⁰. Unter normalen Bedingungen²¹ wurde nach (3.7) ein Signal-Rauschverhältnis erreicht, das einer typischen Amplitudensensitivität von $\Delta\text{mOD} < 0,01$ bei 1 Minute Aufnahmezeit entspricht.

Unsere Sensitivität ist damit deutlich besser als bei früheren Systemen, die beispielsweise bei [Ham94b] mit $\Delta\text{mOD} < 0,2$ bei 1 min Datenaufnahme lagen, etwas besser als die bei [Tow03] angegebene Sensitivität von $\Delta\text{mOD} 0,1$ bis 0,01 bei 1 min und liegt im Bereich der Werte, die bei [Ham97a] mit $\Delta\text{mOD} 0,013$ bei 1 min und in [Ham00a, Ham00b] mit $\Delta\text{mOD} 0.01$ angegeben wird.

3.3 Effekte, die bei zeitaufgelösten Messungen zu berücksichtigen sind

Im Folgenden werden bei den Messungen beobachtete typische Störeffekte um den Zeitnullpunkt diskutiert. Diese Effekte müssen bei der Auswertung von transienten IR-Messungen korrigiert oder zumindest bei der Interpretation berücksichtigt werden.

3.3.1 Wellenlängenabhängigkeit des Zeitnullpunkts



²⁰engl.: relative rms error

²¹1 kHz CPA, 0,5 kHz Anregungsimpulswiederholrate, keine weitere Referenz

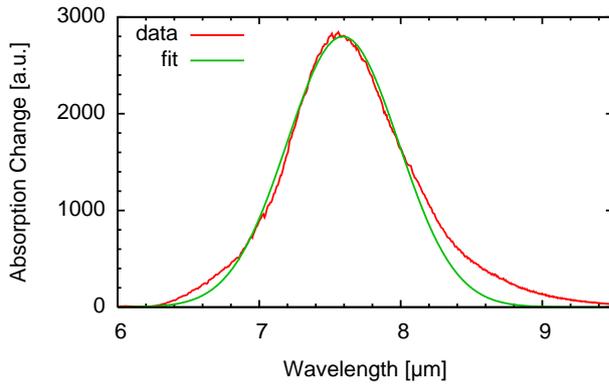


Abb. 3.19: Spektrum des Abtastimpulses aus Abb. 3.18.

Eine typische spektral aufgelöste Messung der Absorptionsänderung an einer Germaniumprobe zur Bestimmung der Kreuzkorrelation und des Zeitnullpunktes ist in Abb. 3.18 als Kontur zu sehen, das entsprechende Spektrum in Abb. 3.19. Die Messung besteht hier aus vier spektral nebeneinander aufgenommenen Einzelmessungen, wobei zwischen ihnen nur die Spektrometereinstellung verstellt wurde. Aus dem Amplitudenanstieg wurden die Zeitnullpunkte bestimmt. Sie sind durch weiße Kreuze in der Kontur gekennzeichnet. Ein wellenzahlabhängiger Zeitnullpunkt weist auf einen Chirp des Abtastimpulses hin, da die Absorptionszunahme durch freie Ladungsträger unabhängig von der Beobachtungswellenlänge instantan erfolgt.

Der beobachtete Chirp (d.h. die Verschiebung des Zeitnullpunktes mit der Frequenz) muss bei der Datenauswertung korrigiert werden. Der Chirp lässt sich aus den optischen Eigenschaften der Medien abschätzen, die zwischen dem Ort der Impulserzeugung und der Probe liegen.

$$\Delta t(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{x}{v_g(\lambda_1)} - \frac{x}{v_g(\lambda_2)} \quad (3.11)$$

$$v_g^{-1}(\omega) = \frac{dk(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{c} \frac{d(n(\omega)\omega)}{d\omega} \quad \text{bzw.} \quad v_g^{-1}(\lambda) = \frac{n(\lambda) - \lambda \cdot \frac{dn(\lambda)}{d\lambda}}{c} \quad \text{mit } \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad (3.12)$$

Die Gruppengeschwindigkeit (3.12) kann aus dem Brechungsindex $n(\lambda)$ und seiner Ableitung mittels aus der Literatur bekannter Brechungsindexdaten der Materialien aus Sellmeiergleichungen und -koeffizienten gewonnen werden, siehe Anhang A.

In unserem Strahlengang, siehe Kap. 3.1 und Abb. 3.2, befinden sich immer ein CaF_2 -Küvettenfenster (Dicke 2,05 mm) und der AgGaS_2 -Kristall (2 mm) der DFG (Polarisation n_o). Es wurde ein Filter, der reflektiv für Wellenlängen $< 2,5 \mu\text{m}$ ist, eingesetzt. Zunächst basierte dieser Filter auf einem CaF_2 -Substrat (Dicke 6,3 mm) und bei späteren Messungen auf einem Germaniumsubstrat (0,5 mm). Bei den im nächsten Kapitel vorgestellten Messungen an para-Nitroanilin in DMSO, Methanol und Toluol befand sich zusätzlich ein Abschwächer auf BaF_2 -Substrat der Dicke 3 mm im Strahlengang.

Beispielhaft wird eine Anpassung der Materialdispersion in Abb. 3.21 gezeigt für die Materialkombination B der Abb. 3.20(b). Die Differenzen der Gruppengeschwindigkeit der Materialkombination A der Abb. 3.20(b) berechnen sich zwischen $7,2 (1389 \text{ cm}^{-1})$ und $8,2 \mu\text{m} (1222 \text{ cm}^{-1})$ zu einer Zeitverzögerung von 0,4 ps. Dies stimmt mit der experimentell in Abb. 3.18 beobachteten Zeitnullpunktsverzögerung ausgezeichnet überein.

3.3 Effekte, die bei zeitaufgelösten Messungen zu berücksichtigen sind

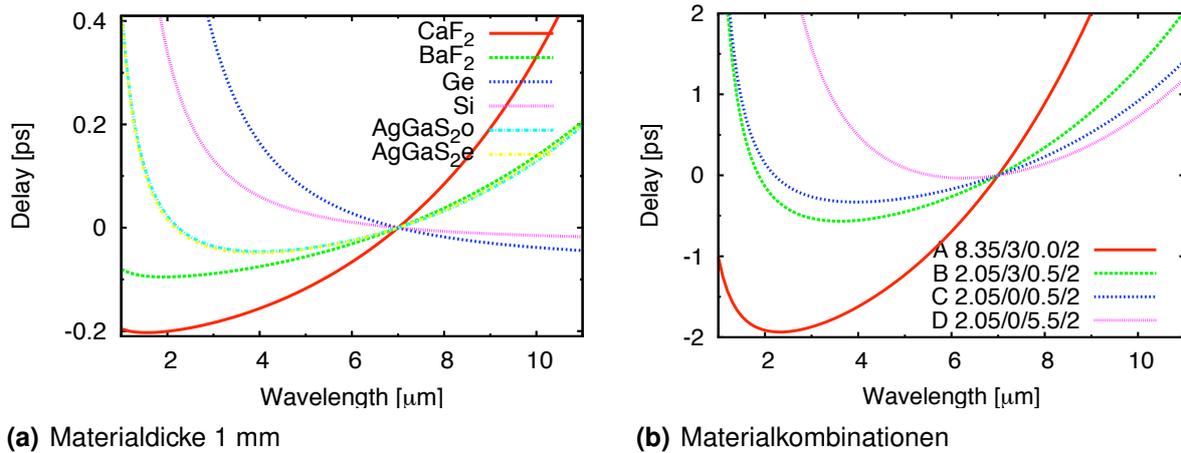


Abb. 3.20: (a) Die Gruppengeschwindigkeitsdifferenzen des Abtastlichtes, d.h. die relative Zeitverzögerung in Abhängigkeit der Wellenlänge bzgl. einer Referenzwellenlänge ($7 \mu\text{m}$), bei verschiedenen Materialien mit 1 mm Dicke nach (3.11). (b) zeigt Beispiele unterschiedlicher Dicke von Materialkombinationen, bestehend aus $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2/\text{Ge}/\text{AgGaS}_2(n_o)$ mit der in der Legende angegebenen Dicke in Millimetern.

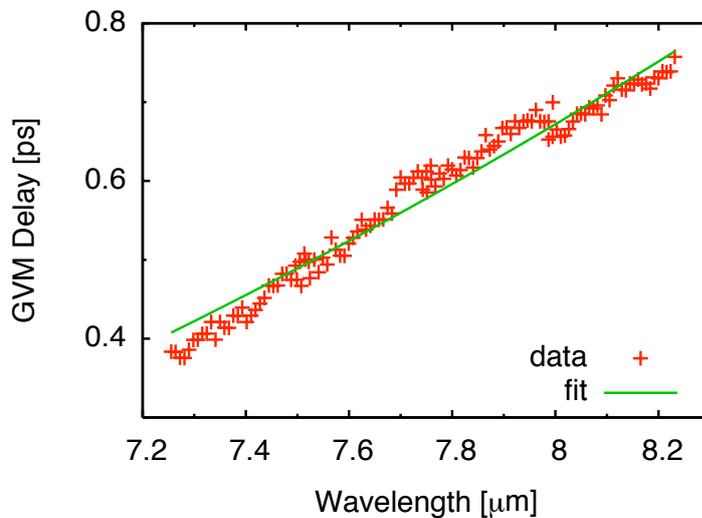


Abb. 3.21: Anpassung des Chirp an die wellenlängenabhängige Zeitverzögerung der Messung an Germanium in Abb. 3.18. Es befanden sich 2,05 mm CaF_2 , 3 mm BaF_2 , 0,5 mm Ge und 2 mm AgGaS_2 im Strahlengang und entsprechend wurde der Chirp berechnet. Angepasst wurde lediglich die Referenzwellenlänge, bei der die Zeitverzögerung Null sein soll.

Die positive Dispersion von Germanium im MIR könnte dazu genutzt werden, die negative Dispersion 1. Ordnung der anderen Materialien zu kompensieren [Dem02] und den Chirp des Abtastimpulses zu reduzieren. Die Dauer der SHG-Anregungsimpulse bei 400 nm lag im Bereich von ca. 150 fs oder war durch eingebrachtes Material im Anregungsstrahlengang noch verlängert worden und damit größer als die MIR-Impulsdauer. Daher war es nicht notwendig, die Abtastimpulsdauer durch geeignete Materialeinbringung oder einen Gitterkompressor gezielt zu verkürzen.

3.3.2 Kohärentes Artefakt am Zeitnullpunkt

Beim kohärenten Artefakt handelt es sich um die nichtlineare Wechselwirkung eines intensiven Anregungsimpulses mit dem ihn umgebenden Material, bei uns Küvettenfenster und Lösungsmittel, das er durchdringt. Dabei wird der Realteil des Brechungsindex für die Dauer des Durchdringens entsprechend $n(t) = n_0 + n_2|E(t)|^2$ beeinflusst ($E(t)$ ist die Amplitude des elektrischen Feldes des Anregungsimpulses) [Kov99, Ekv00, Lor02]. Der Abtastimpuls trifft auf einen veränderten Brechungsindex, solange er zeitlich mit dem Anregungsimpuls überlappt. Die Auswirkung auf den spektral aufgelöst detektierten Abtastimpuls wird als Kreuzphasenmodulation (XPM) bezeichnet.

Die XPM stört die Auswertung der Messdaten um den Zeitnullpunkt im Rahmen der Zeitauflösung des Experimentes. Ein möglicher Nutzen aus der XPM ist die Bestimmung der Zeitauflösung und des Zeitnullpunktes. Anpassungen zur Bestimmung dieser Werte wurden in [Kov99] für Messungen im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt.

Sobald Absorptionsbanden nahe der gemessenen Wellenlänge liegen, überlagert sich vor dem Zeitnullpunkt der XPM-Effekt mit dem im nächsten Abschnitt vorgestellten gestörten freien Induktionszerfall. Ab dem Zeitnullpunkt ist die Auswirkung der durch den Anregungsimpuls ausgelösten elektronischen Anregung auf die Absorptionsbanden zu berücksichtigen. Deshalb wurde der Zeitnullpunkt und die Zeitauflösung unabhängig durch eine Messung an einem Halbleiter bestimmt, siehe Kap. 3.2.2.

Zur Verringerung des XPM-Effektes könnten Lösungsmittel mit geringerem nichtlinearem Brechungsindex (n_2) und weniger intensive Anregungsimpulse (weniger Energie, größerer Querschnitt oder längere Impulsdauer) verwendet werden, falls es die zu untersuchende Probe und Experimentanordnung zulässt. Der XPM-Effekt hängt bei vorgegebenem Küvettenfenster, Lösungsmittel, Schichtdicke, räumlichem und zeitlichem Überlapp der Impulse und der Intensität des Anregungsimpulses im Wesentlichen noch von der Stärke des Chirps des Abtastimpulses ab [Lor02]. Je weniger gechirpt der Abtastimpuls ist, desto schwächer wird das XPM-Signal.

Die XPM-Effekte können weitgehend durch das Subtrahieren eines unter gleichen Bedingungen gemessenen reinen Lösungsmittels korrigiert werden, siehe Abb. 3.22. Nachteil der Subtraktion ist, dass das Rauschen der Lösungsmittelmessung auf die Probenmessung addiert wird. Die Absorption der Probe bei der Anregungswellenlänge muss zusätzlich berücksichtigt werden [Lor02].

$$S_{\text{korrr}} = S_P - S_L \frac{E_P}{E_L} \cdot \frac{1 - 10^{-x}}{2.3 x} \quad (3.13)$$

wobei x die optische Dichte in OD der Probenmoleküle bei der Anregungswellenlänge ist, E_P bzw. E_L die Anregungsenergie bei der Proben- bzw. Lösungsmittelmessung sind und S_{korrr} das korrigierte Signal und S_P bzw. S_L das Proben- bzw. Lösungsmittelsignal sind. Zum Beispiel ergibt sich bei einer Probenabsorption von 0,5 OD und gleicher Anregungsenergie ein Korrekturfaktor für S_L von 0,59.

Es hat sich bei den Messungen in Kap. 4 herausgestellt, dass der Skalierungsfaktor S_{korrr} nicht immer den Messergebnissen entspricht. Folgende Ursachen kommen dafür in Frage: In Gleichung (3.13) wird vorausgesetzt, dass der Effekt tatsächlich ausschließlich im Lösungsmittel und nicht z.B. in den Küvettenfenstern verursacht wird. Bei jeder Messung wurde in Bereichen, in denen der XPM-Effekt in Lösungsmittel- und Probenmessung gut zu identifi-

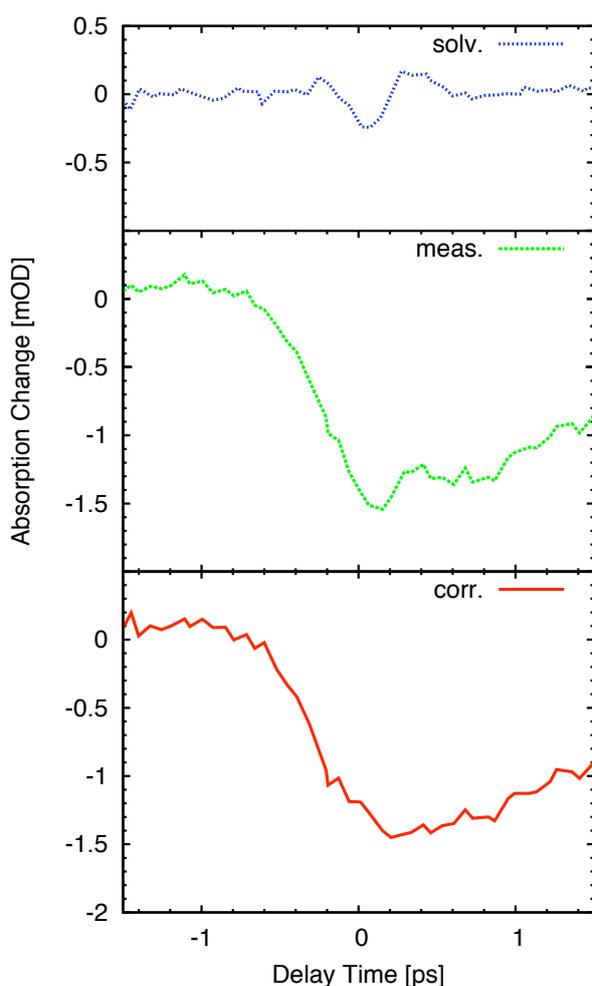


Abb. 3.22: Im Bereich von -0,6 ps bis 0,6 ps ist ein deutlicher Kreuzphasenmodulationseffekt zu sehen bei Messungen am reinen Lösungsmittel Wasser (solv.) und an pNA in Wasser (meas.). Der XPM-Effekt wird bei der Korrektur der pNA Messung um die Absorption des reinen Lösungsmittels korrigiert, was gut um den Zeitnullpunkt zu sehen ist (corr.).

zieren war, überprüft, mit welcher Skalierung das Lösungsmittelsignal vom Probensignal am besten abgezogen werden konnte.

3.3.3 Gestörter freier Induktionszerfall vor dem Zeitnullpunkt

Ein kurzer, zu einem molekularen Übergang resonanter Impuls erzeugt eine kohärente Polarisation, die mit dem Lichtimpuls wechselwirkt und so die Lichtabsorption ergibt. Diese erzeugte Polarisation, die anschließend mit der Dephasierungszeit T_2 zerfällt, strahlt Licht ab. Diese Abstrahlung wird als freier Induktionszerfall bezeichnet.

Ein gestörter freier Induktionszerfall (PFID) [Ham95, Wyn95] tritt auf, wenn während des Zerfalls der Polarisation durch einen weiteren Lichtimpuls, z.B. den Anregungsimpuls, die Polarisation gestört wird. Dies bewirkt eine Änderung der Transmission, die dann auftritt, wenn der Abtastimpuls vor dem Anregungsimpuls die Probe durchläuft, also für $t_D < 0$.

Dabei führt der PFID zu einem Messsignal vor dem Zeitnullpunkt. Die Dephasierungszeit T_2 einer Absorptionsbande ist proportional zur inversen Bandenbreite²² (FWHM) $\Delta\tilde{\nu}$

²²Unabhängig von homogener oder inhomogener Bandenverbreiterung.

[Ham95] und es gilt:

$$T_2 = \frac{1}{\pi c \Delta \tilde{\nu}} \quad (3.14)$$

Dieser PFID genannte Prozess verursacht das gemessene Signal bestehend aus der Differenz von $E_{r,\tau} - E_r$, siehe Abb. 3.23. Mit der aus dem PFID-Signal gewonnenen T_2 -Zeit und Wellenlänge kann die Bandenbreite und die Zentralwellenlänge der ausgebleichten Bande bestimmt werden. Wichtig ist, dass das PFID-Signal Informationen über die durch den Anregungsimpuls erzeugte initiale Absorptionsänderung enthält. Eng nebeneinander liegende Absorptionsbanden bilden einen sich überlagernden PFID-Effekt.

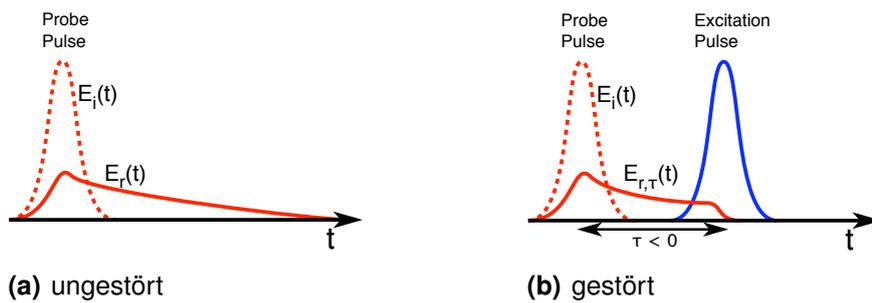


Abb. 3.23: In (a) wird der ungestörte und in (b) der gestörte freie Induktionszerfall als Schema in der Zeitentwicklung gezeigt, Abb. nach [Ham95]. Dargestellt sind die einhüllenden elektrischen Felder der Impulse, Zeitverzögerung τ zwischen Anregungs- und Abtastimpuls, einfallendes Feld E_i , das ungestörte abgestrahlte Feld des freien Induktionszerfalls E_r mit Abklingzeit T_2 und das durch den Anregungsimpuls gestörte Feld $E_{r,\tau}$.

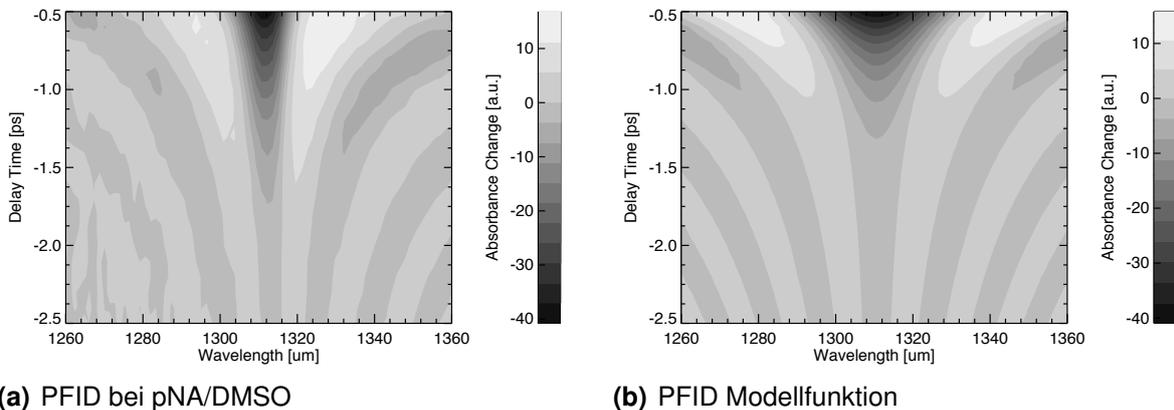


Abb. 3.24: In (a) wird die Messung an pNA/DMSO zu negativen Zeiten von -2,5 bis -0,5 ps gezeigt und in (b) der gestörte freie Induktionszerfall aus einer Berechnung nach der Modellfunktion (3.15).

In Abb. 3.24(a) ist eine Messung an pNA in DMSOd6 zu negativen Verzögerungszeiten zu sehen²³ und in Abb. 3.24(b) eine Berechnung nach (3.15) [Ham95] auf Basis des PFID-Effektes mit deltaförmig angenommenen Impulsen. Deutlich zu sehen ist die Ähnlichkeit des

²³Im nächsten Kapitel wird die Messung bei positiven Verzögerungszeiten analysiert.

Musters in Richtung negativer Zeiten. In Richtung Zeitnullpunkt sind größere Unterschiede zu verzeichnen, die auf die Behandlung der Impulse in Deltaform zurückzuführen sind.

$$\Delta T_\tau \propto -e^{-\frac{\tau}{T_2}} \cdot \frac{\frac{1}{T_2} \cdot \cos((\omega - \omega_a) \cdot \tau) - (\omega - \omega_a) \cdot \sin((\omega - \omega_a) \cdot \tau)}{(\omega - \omega_a)^2 + \frac{1}{T_2^2}}, \tau < 0 \quad (3.15)$$

$$\Delta T_\tau \propto -\frac{\frac{1}{T_2}}{(\omega - \omega_a)^2 + \frac{1}{T_2^2}}, \tau \geq 0 \quad (3.16)$$

mit Transmissionsänderung ΔT zum Zeitverzögerungspunkt τ bei Frequenz des Abtastimpulses ω und der Zentralfrequenz der ausbleichenden Absorptionsbande ω_a und seiner Dephasierungszeit T_2 .

3.4 Durchführung und Datenverarbeitung einer Messung

Die Durchführung einer „vollständigen zeitaufgelösten IR-Messung“ besteht aus:

Gelöste Probe mehrfach messen.

Reines Lösungsmittel mehrfach messen.

Halbleiter messen am Beginn und am Ende der Proben- und Lösungsmittelmessungen zur Bestimmung des Zeitnullpunktes und der Zeitauflösung.

Alle diese Messungen werden einmal mit paralleler und einmal mit senkrechter Polarisation oder nur im magischen Winkel zwischen Anregungs- und Abtastimpuls durchgeführt. Sämtliche Parameter des Lasersystems müssen erfasst werden, insbesondere Energie- und Bündeldurchmesser der Impulse am Probenort und Spektren der Anreg- und Abtastimpulse. Vor und nach einer „vollständigen zeitaufgelösten IR-Messung“ werden zusätzlich noch zur Charakterisierung und Überprüfung der Präparation der Probe stationäre Spektren aufgenommen.

Die Auswertung der transienten IR-Messdaten, die jeweils nach (3.7) oder (3.8) gewonnen wurden, erfolgt mit einem umfangreichen und ursprünglich für die sichtbare Femtosekundspektroskopie entwickelten und in der Programmiersprache IDL [IDL00] geschriebenen Programmpaket [Lut01, Spö01]. Im Laufe dieser Arbeit wurde das Programmpaket an die Bedürfnisse der Infrarotspektroskopie angepasst.

Die Datenauswertung für eine solche komplette Messung geschieht im Einzelnen wie folgt:

Aufsummieren der Einzelmessungen: Im Unterprogramm „ikmittel“ werden die einzelnen „Scans“²⁴ einer Messung aufsummiert.

Zeitnullpunkts- und Lösungsmittelkorrekturen: Im Unterprogramm „nkview“ werden zunächst die Zeitnullpunkte der Halbleitermessungen ausgewertet und mit Hilfe der Sellmeiergleichungen wird der Chirp angepasst. Die Ergebnisse der Anpassung

²⁴engl.: to scan - abrastern, hier in der Bedeutung, dass einmal bei jedem vorgegebenen Verzögerungszeitpunkt ein Messpunkt aufgenommen wurde.

des Zeitnullpunktes werden verwendet, um den Zeitnullpunkt der Messdaten sowie der Lösungsmittelmessungen zu korrigieren. Anschließend kann der Lösungsmittelhintergrund von den Messdaten abgezogen werden, so dass für jeden spektralen Messbereich eine zeitlich korrigierte Messung, Lösungsmittelmessung und eine um den Lösungsmittelhintergrund korrigierte Messung abgespeichert werden kann.

Daten darstellen: Im Unterprogramm „multiview“ werden die erzeugten Datensätze spektral nebeneinander liegender Messungen geladen und zusammengefügt. Sie können in verschiedenen Formen als gemeinsamer Datensatz zur Weiterverarbeitung in anderen Skripten gespeichert oder als Grafiken präsentiert werden: transiente Spektren zu bestimmten Verzögerungszeitpunkten, Zeitverläufe der Absorption bei bestimmter Abtastwellenlänge, dreidimensionale Darstellungen und Filme.

„Warum?“ fragte Arthur scharf.
„Nein – an die haben wir auch schon gedacht“, sagte Frankie, der
Benjy ins Wort fiel, „aber die paßt nicht zur Antwort. *Warum?* –
Zweiundvierzig . . .“ (Douglas Adams, 1979)

4 Energierelaxation in para-Nitroanilin (pNA)

In Kap. 2.3 wurde in Energierelaxationsprozesse eingeführt, die von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis von chemischen Prozessen in Molekülen sind. Para-Nitroanilin (pNA, 4-Nitroanilin) wird hier als Modellmolekül zur Untersuchung solcher Prozesse eingesetzt.

Einleitend wird auf die wesentlichen Moleküleigenschaften von pNA eingegangen. Es folgt eine Charakterisierung der spektralen Eigenschaften von para-Nitroanilin in vier Lösungsmitteln. Anschließend werden die an diesen vier Proben durchgeführten zeitaufgelösten Messungen im mittleren Infraroten zur Untersuchung von Schwingungsenergierelexationsprozessen in pNA sowie ihre Auswertung vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert.

4.1 Molekulare Eigenschaften von pNA

Para-Nitroanilin, ein zweifachsubstituiertes Benzol ($C_6H_6N_2O_2$), dient als wichtiges Modellmolekül zur Untersuchung des Ladungstransfers innerhalb eines Moleküls [Wol77, Car79, Cam03, Koz03, Gun05].

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere die SHG bzw. die erste Hyperpolarisierbarkeit β , sind ein Schwerpunkt der Untersuchungen an pNA [Wil92, Sim93, Mik94, Bar01, Kel02]. Bei der Charakterisierung von β in anderen Stoffen wird pNA vielfach als Referenzmolekül verwendet, z.B. bei Quantenpunkten [Jac00, Kim04]. Ein weiterer Anwendungsbereich von pNA liegt bei der Proteinsynthese, wo pNA zur Markierung von Proteinen eingesetzt wird [Kwo04].

Die Energie, die durch eine optische Anregung bei 400 nm von pNA aufgenommen wird, liegt bei etwa 25000 cm^{-1} und damit im Energiebereich, der für chemische Reaktionen relevant ist ($\geq 10000\text{ cm}^{-1}$). Von entscheidender Bedeutung für unsere Untersuchungen an pNA ist die sehr schnelle innere Energiekonversion (IC), die auf eine solche optische Anregung folgt. Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind bei normalen Umgebungsbedingungen kaum nachweisbar [Car79]. Allgemein dominiert beim Zerfall des angeregten Zustands bei pNA in polaren Lösungsmitteln IC, während ein Übergang in einen Triplettzustand (ISC¹) bei pNA in eher unpolaren Lösungsmitteln überwiegt [Sch96, Tho98, Kov01].

4.1.1 Struktur, Dipolmoment und Ladungstransfereigenschaften von pNA

Der Benzolring von pNA bildet ein konjugiertes π -Elektronensystem aus, das die am Kohlenstoffatom C(1) angrenzende Nitrogruppe ($-NO_2$), ein starker Elektronenakzeptor, und die an C(4) anschließende Aminogruppe ($-NH_2$), ein Elektronendonator, miteinander verbindet. Zwei

¹engl.: inter system crossing

4 Energierelaxation in *para*-Nitroanilin (pNA)

mesomere Grenzformeln der chemischen Struktur sind in Abb. 4.1 zu sehen. Der Grundzustand von pNA entspricht weitgehend der neutralen Grundstruktur. Angenähert lässt sich die elektronische Anregung als Übergang zwischen der neutralen und der Ladungstransferstruktur verstehen [Mor03].

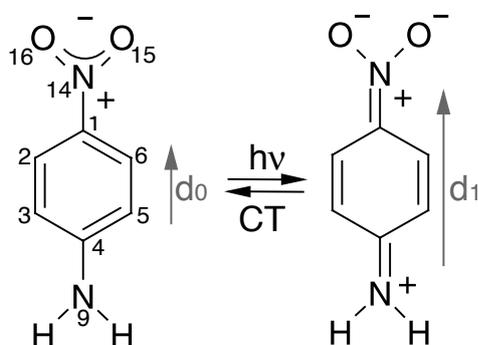


Abb. 4.1: Links ist die eher neutrale und rechts die stark zwitterionische Struktur (Ladungstransferzustand) von pNA dargestellt. Die schweren Atome sind nummeriert nach [Mor01]. Das jeweilige Dipolmoment ist mit d_0 und d_1 gekennzeichnet und die Pfeillänge symbolisiert die Dipolmomentstärke.

Im Grundzustand besitzt die energetisch niedrigste Konformation für pNA eine überwiegend planare Anordnung aller Atome. Dies ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse [Col82, Ton93] wie auch aus semiempirischen Berechnungen [Kov00, Far00]. Nur die Aminogruppe weist dabei eine pyramidale Verkippung ihrer Ebene gegenüber dem Benzolring von etwa 20° auf; die Nitrogruppe hat ein flaches Minimum koplunar zum Benzolring [Ton93, Kov00, Far00].

Photoanregung von pNA im Bereich von 350-400 nm verändert das Dipolmoment deutlich. Dies wird auf einen Ladungstransfer von der Amino- zur Nitrogruppe zurückgeführt. Der erreichte angeregte Zustand ist somit ein Ladungstransferzustand². Nach Berechnungen zur Polarisierbarkeit bzw. dem Ladungstransfer von pNA in Vakuum ändert sich das Dipolmoment von 6,0 Debye (kurz D)³ auf 17,2 D durch eine solche Photoanregung [Cam03].

Nach [Sch96] liegen die angeregten Singulettzustände $^1(n\pi^*)$ und $^1(\pi\pi^*)$ und die beiden Triplettzustände $^3(n\pi^*)$ und $^3(\pi\pi^*)$ alle energetisch eng zusammen, so dass sich je nach Lösungsmittel die energetische Reihenfolge ändern kann, siehe Abb. 4.2. Eine veränderte energetische Lage der Zustände kann nach den El-Sayed-Regeln [ES68] zu deutlich veränderten Übergangsraten für das ISC führen. Nach El-Sayed sind $\pi\pi^*$ -Singulett nach -Triplett Übergänge verboten und laufen daher z.T. um mehrere Zehnerpotenzen langsamer ab als solche, die aufgrund eines gleichzeitigen Wechsels von $n\pi^*$ zu $\pi\pi^*$ erlaubt sind. In den Absorptionsspektren können starke Solvations-effekte beobachtet werden [Sch86, Kov00]. Diese starke Lösungsmittelabhängigkeit ist ein experimenteller Hinweis auf die Ergebnisse obiger Berechnungen. Ein Parameter, von dem die Solvatochromie hier besonders abhängt, ist die Polarität des Lösungsmittels.

Auch neuere Veröffentlichungen zu den elektronischen Energieniveaus lassen auf nahe beieinander liegende Energien der angeregten Zustände Singulett S_1 - S_4 und Triplett T_1 - T_4 schließen [Sch04a]. Diese Berechnungen basieren auf einer um ADC⁴ erweiterten Propagator-Methode. Diese Methode liefert einen direkten Zugang zu Energien und Übergangsmomenten aus

²Dies bedeutet jedoch nicht, dass alle angeregten Zustände gleichzeitig auch Ladungstransferzustände sind.

³Debye ist die Einheit für Dipolmomentstärke im CGS-System: $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Asm}$

⁴ADC - algebraic-diagrammatic construction

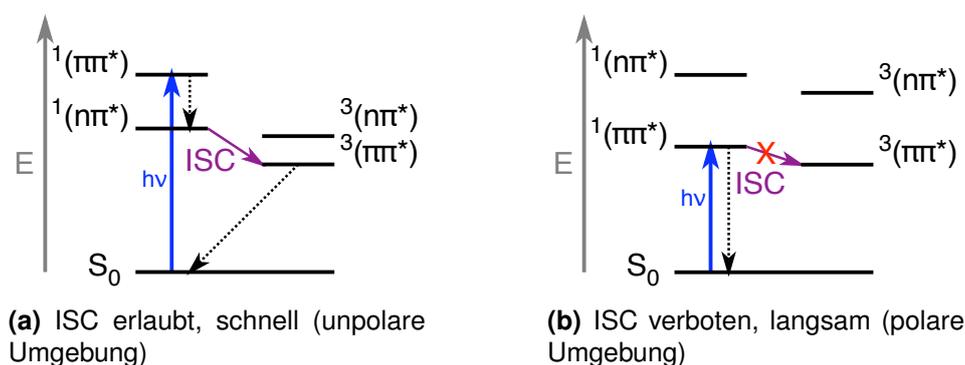


Abb. 4.2: Nach [Sch96] liegen die Energieniveaus der elektronisch angeregten Zustände eng zusammen. Je nach Lösungsmittel verändern sich die Energieniveaus von pNA in ihrer Reihenfolge. Nach den El-Sayed-Regeln wird der Übergang (a) erlaubt bzw. (b) verboten. Daher gibt es in (a) bei pNA in einem unpolaren Lösungsmittel (Benzol) eine schnelle Übergangsrate und in (b) bei pNA in einem polaren Lösungsmittel (Wasser) eine langsame Übergangsrate für ISC in den Tripletzustand [Tho98]. Da die Tripletübergangsrate in Konkurrenz steht zur IC, deren Ratengeschwindigkeit sich kaum ändert, kann die Tripletbildung bei langsamen Übergangsrate für ISC fast vollständig unterdrückt werden.

dem Grundzustand. Danach besitzt der $^1(\pi\pi^*)$ -Zustand von pNA in Vakuum den mit Abstand größten Absorptionsquerschnitt. Es handelt sich dabei um einen starken Ladungstransferzustand. Übergänge mit $^1(n\pi^*)$ sind verboten oder besitzen nur sehr kleine Absorptionsquerschnitte. Nach den Berechnungen von [Sch04a] führt somit eine elektronische Anregung bei pNA zur Besetzung des $^1(\pi\pi^*)$, der dabei in der energetischen Reihenfolge der S_3 -Zustand ist. Von dort kann das angeregte pNA in den S_2 und S_1 relaxieren, die bei dieser Berechnung keine Ladungstransferzustände sind, sowie natürlich zurück in den Grundzustand S_0 . Alternativ kann es auch in die ebenfalls energetisch niedriger als S_3 liegenden Tripletzustände T_1 bis T_4 durch ISC übergehen.

Auch wenn in [Sch04a] mehr Zustände gefunden wurden, so stützt diese Veröffentlichung die grundlegenden Aussagen von [Sch96] von nahe zusammen liegenden Zuständen und einer Veränderung der energetischen Reihenfolge durch z.B. die Polarität der Umgebung, die so Einfluss auf die Effizienz des ISC nimmt im Verhältnis zum konkurrierenden IC.

pNA nach elektronischer Anregung in polaren Lösungsmitteln

In polaren Lösungsmitteln erzeugt eine optische Anregung von pNA bei 350-400 nm eine starke Dipolmomentänderung z.B. in Acetonitril von 8 D auf etwa 20 D [Cam03].

Semiempirische Berechnungen in [Kov00] führen dabei zu folgendem Bild: Aufgrund des angeregten Ladungstransferzustands dreht sich die Nitrogruppe um die N-C-Bindung aus der Ebene auf einen Winkel von etwa 75° und die Aminogruppe hat weiterhin ein Minimum koplanar zum Benzolring. Bei einer Drehung der Nitrogruppe aus der Ebene des Benzolrings⁵ werden die Energien von Grund- und angeregtem Zustand stark verschoben, so dass bei einem Winkel von etwa 60° die Energien der beiden Zustände in etwa übereinstimmen.

Nach Berechnungen in [Mor03] bewirkt ein polares Lösungsmittel, dass sich die Geometrie von pNA im Grundzustand ein wenig in Richtung der zwitterionischen Struktur verändert

⁵Eine Drehung um die N-C-Achse.

und gleichzeitig der Ladungstransferzustand, ein angeregter Zustand, der Struktur des Grundzustandes ähnlicher wird. Daraus folgt ebenfalls eine Annäherung der Energien von Grund- und Ladungstransferzustand. Diese strukturellen und energetischen Eigenschaften können eine Ursache für die in [Kov01, Tho98] gemessene sub-Pikosekunden schnelle IC sein.

Nach einer IC vom angeregten in den heißen Grundzustand kann das Abkühlen der angeregten Schwingungen, also deren Energieabgabe an andere Moden im Molekül und letztendlich an das umgebende Lösungsmittel, beobachtet werden. Die Menge an Überschussenergie, die nach IC über die Schwingungsfreiheitsgrade verteilt wird, ist mit etwa 25000 cm^{-1} viel größer als selbst ein hochfrequentes Schwingungsquant ($\sim 1600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) [Koz03]. Daraus folgt, dass direkt nach der IC im Falle weniger Akzeptormoden auch höhere Obertöne oder Kombinationsmoden der elektronischen Grundzustandsschwingungen angeregt sind.

pNA nach elektronischer Anregung in unpolaren Lösungsmitteln

In unpolaren Lösungsmitteln führt optische Anregung bei 350-400 nm von pNA mit einer hohen Ausbeute zu ISC. Je nach Reaktionszeit der inneren Konversion τ_{IC} zu τ_{ISC} kommt es zu einer entsprechenden Besetzung, z.B. im nahezu unpolaren Dioxan ist ISC mit 40% beteiligt während ISC im polaren Wasser mit 3% kaum noch zu sehen ist [Tho98] (Anreg-Abtast-Experiment im sichtbaren Spektralbereich). In [Sch96] wird aus zeitaufgelösten Mikrowellen-Leitfähigkeitsmessungen abgeschätzt, dass die Quantenausbeute der Triplettbesetzung bei Dioxan etwa 50%, bei Benzol etwa 100% beträgt. Der Triplettzerfall von pNA in Dioxan wird mit 275 ns und für pNA in Benzol mit 54 ns angegeben.

Diese langen Zeiten sind in unserem Aufbau nicht direkt messbar, da nur Verzögerungszeiten bis 4 ns erreichbar sind. Wenn Absorptionsänderungen bis in den Nanosekundenzeitbereich gesehen werden, kann dies als Hinweis auf die Existenz eines Triplettzustandes gewertet werden.

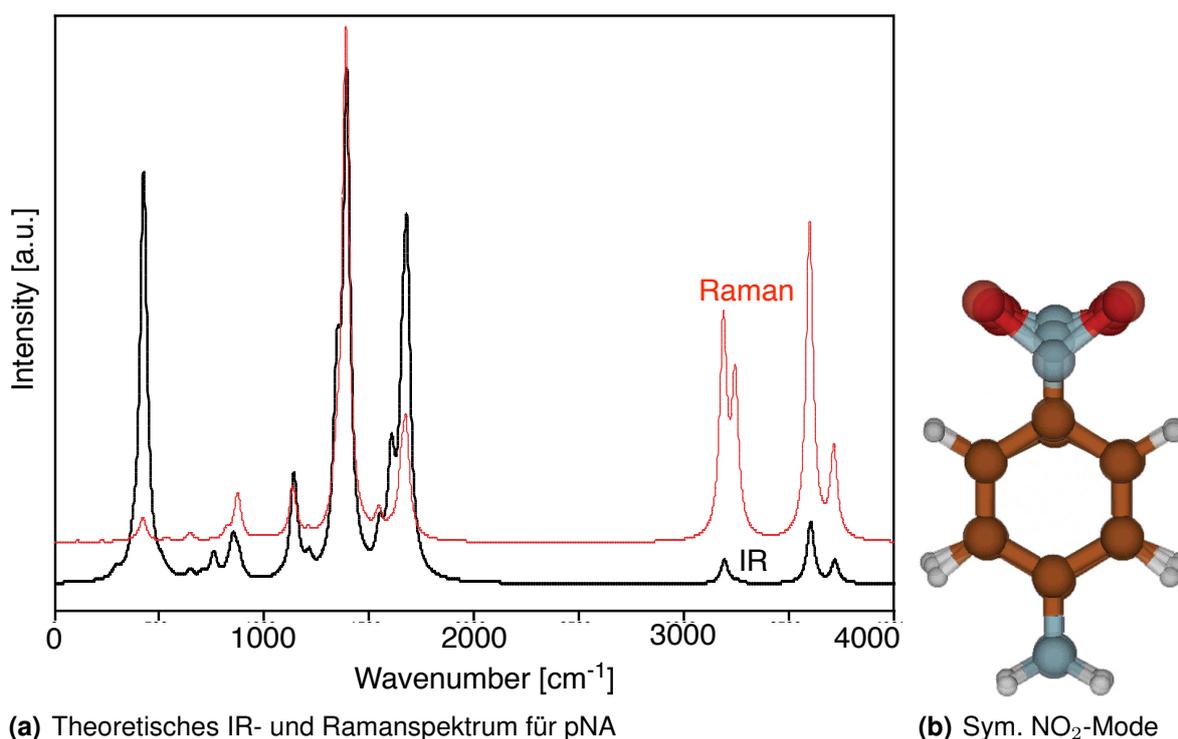
4.1.2 Normalmodenanalyse von pNA

Eine DFT-Berechnung der Normalmoden von pNA (im Vakuum) mit dem Computerprogramm Gaussian 98 [Fri98] liefert die Frequenzen und Intensitäten der 42 möglichen harmonischen Schwingungsmoden⁶. Ein entsprechendes Spektrum ist in Abb. 4.3(a) zu sehen. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens zur Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen größerer Moleküle wurde bereits vielfach demonstriert [Non95, Xue96, Eic99].

Mit Hilfe ähnlicher Berechnungen konnten in [Mor01, Koz02, Koz03] die aus Experimenten bekannten intensivsten Raman- und IR-Absorptionsbanden entsprechenden Normalmoden von pNA zugeordnet werden. Dabei können zwischen den im Vakuum berechneten Frequenzen von pNA im Vergleich zu den gemessenen Absorptionsfrequenzen von pNA in kondensierter Phase (z.B. pNA in polaren Lösungsmitteln) relativ große Frequenzverschiebungen (100 cm^{-1}) auftreten.

In Abb. 4.3(b) wird die stärkste Mode im Bereich $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ gezeigt, die aufgrund ihres Charakters als symmetrische NO_2 -Streckschwingung bezeichnet wird. Diese Schwingungsmodenart wird in dieser Arbeit durch Femtosekundenpektroskopie im mittleren IR im Detail untersucht.

⁶Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung mit dem Dichtefunktional Becke3LYP und dem Basissatz 6-31G**



(a) Theoretisches IR- und Ramanspektrum für pNA

(b) Sym. NO₂-Mode

Abb. 4.3: (a) Theoretisches IR- und Ramanspektrum für pNA im Vakuum aus einer quantenmechanischen Berechnung, siehe Text. Die errechneten Strichspektren wurden jeweils mit einer Lorentzfunktion der Breite 20 cm^{-1} gefaltet. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich zueinander vertikal verschoben. Die in beiden Spektren dominierende Resonanz um 1390 cm^{-1} kann der symmetrischen NO₂-Streckschwingung von pNA zugeordnet werden. (b) Symmetrische NO₂-Streckschwingung bei pNA aus einer Normalmodenberechnung, siehe Text. (Überlagerung von Strukturen zu verschiedenen Zeiten während einer Schwingungsperiode, wobei die Amplitude stark überhöht ist.)

4.1.3 pNA in fester Phase

Eine vom Lösungsmittel unabhängige Messung einer festen Probe im IR kann mit Hilfe eines Kalium-Bromid (KBr) Presslings der Probe erreicht werden. Das KBr und die Probe (in fester Phase) werden zu Pulver zerstampft und unter hohem Druck von etwa 9 Tonnen zusammengepresst [Gün96].

Die so erzeugte pNA-KBr-Scheibe (Dicke 1,5 mm) hatte eine glasartige Struktur und konnte ohne Fenster gemessen werden. Dies ermöglichte eine Messung bis in den Bereich von 400 cm^{-1} durchzuführen, siehe Abb. 4.4, der sonst durch die Absorption der verwendeten CaF₂-Küvettenfenster nicht zugänglich ist.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die pNA-Moleküle nicht einzeln, sondern als kleine Kristalle im Pressling vorliegen. Dies beeinflusste das beobachtete Spektrum (verbreiterte Banden, z.B. um 1300 cm^{-1}). Der Brechungsindexunterschied zwischen KBr und pNA führte auch zu Artefakten, die einer verschobenen Bande (negativ/positiv) entsprechen, wie es z.B. bei etwa 1150 und 650 cm^{-1} zu sehen ist.

Das Absorptionsmaximum von pNA in KBr lag bei etwa 1296 cm^{-1} und wurde der NO₂-Streckmode von pNA zugeordnet. In diesem spektralen Bereich sind Seitenbanden zu er-

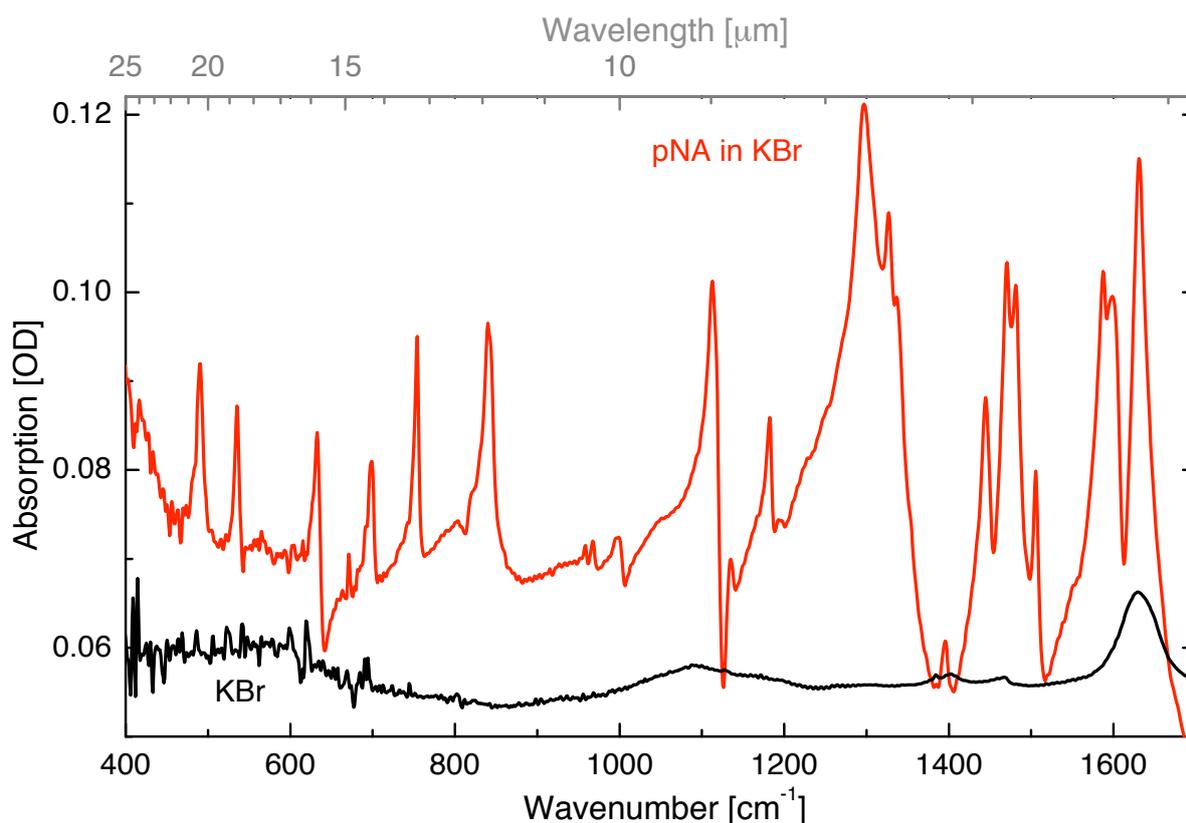


Abb. 4.4: Stationäres IR-Absorptionsspektrum von pNA in KBr und von reinem KBr.

kennen. Eine Ursache könnte in einer Fermiresonanz liegen. Werden die sechs intensivsten Moden im Bereich $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ paarweise von außen kommend addiert, so liegt die Summe jeweils im Bereich um $1300\text{-}1325\text{ cm}^{-1}$, d.h. eine Wechselwirkung in Form einer Fermiresonanz mit der sym. NO_2 -Streckschwingung ist energetisch möglich. Aufgrund der weitgehend ebenen Anordnung (nur leicht pyramidale Aminogruppe) kann für pNA eine C_{2v} -Symmetrie angenommen werden. Unter der Annahme einer solchen Symmetrie kommen nur Moden mit jeweils gleicher Symmetrie für eine Fermiresonanz mit der sym. NO_2 -Streckschwingung in Frage. Die Moden bei ca. 490 cm^{-1} und bei ca. 830 cm^{-1} sind von gleicher Symmetrie nach DFT-Berechnungen. Sie werden für eine Fermiresonanz mit der sym. NO_2 -Streckmode vorgeschlagen von [Koz02, Koz03, Mor01].

4.1.4 Solvatochromie bei pNA

Der Einfluß von Lösungsmitteln auf pNA wird im Folgenden näher betrachtet und zunächst mit optischer und IR-Spektroskopie untersucht. Die Präparation von pNA (Hersteller Fluka, Reinheit $> 99\%$, Molekulargewicht $138,13\text{ g/mol}$) wurde identisch für die stationären wie auch die zeitaufgelösten Messungen vorgenommen.

Bei den Lösungsmitteln handelt es sich um Dimethylsulfoxid (DMSO), Methanol (MeOH), Wasser (H_2O) und Toluol, siehe Abb. 4.5. Bei DMSO ist zu berücksichtigen, dass bei den Messungen ausschließlich vollständig deuteriertes DMSO (DMSO-d_6) verwendet wurde, da

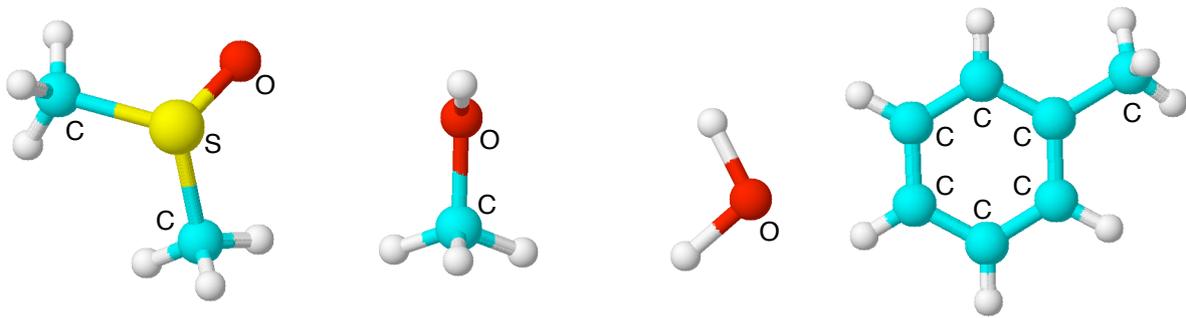


Abb. 4.5: Die Strukturen (3D) von links nach rechts: DMSO, MeOH, H₂O und Toluol. Nicht gekennzeichnete Atome sind H-Atome.

es deutlich transparenter im für uns wichtigen mittelinfraroten Spektralbereich ist. Bekannte Eigenschaften und Herstellerangaben der verwendeten vier Lösungsmittel wurden in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Unter den Lösungsmitteln ist die relative Dielektrizitätskonstante bei Wasser am stärksten, gefolgt von DMSOd6 und Methanol, während sie bei Toluol äußerst gering ist. Wasserstoffbrückenbindungen können von Wasser und Methanol ausgebildet und von ihnen über das Sauerstoffatom auch angenommen werden. DMSOd6 ist aprotisch, jedoch kann es über das Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrücke annehmen.

| | | | | |
|---|----------------------------------|--------------------|------------------|---|
| Lösungsmittel | DMSOd6 | Methanol | Wasser | Toluol |
| Summenformel | C ₂ D ₆ OS | CH ₃ OH | H ₂ O | C ₆ H ₅ CH ₃ |
| Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken | aprotisch | protisch | protisch | aprotisch |
| Dipolmoment [Debye] | 4.0 | 1.7 | 1.9 | 0.4 |
| rel. Dielektrizitätskonstante ϵ | 47 | 33 | 78 | 2 |
| Molekulargewicht [g/mol] | 84,17 | 32,04 | 18,02 | 92,14 |
| Hersteller | Merck | Merck | Merck | Aldrich |
| Reinheit in % | Uvasol, >99,8 | Uvasol, >99,8 | LiChrosolv | 99,8 |
| Sonstiges | deutert | wasserfrei | | wasserfrei |

Tabelle 4.1: Einige Eigenschaften der verwendeten reinen Lösungsmittel. Im ersten Teil der Tabelle stehen allgemein bekannte Erkenntnisse und im zweiten Teil folgen Herstellerangaben zu den verwendeten Lösungsmitteln.

Die optischen Absorptionsspektren von pNA im Bereich von 300-450 nm (Ladungstransferbande) zeigen die folgenden Solvatochromieeffekte, siehe Abb. 4.6: pNA in Toluol ist am stärksten ins Ultraviolette verschoben. Die Maxima der anderen drei Proben liegen eng nebeneinander. Die spektrale Breite von pNA in Wasser übersteigt die der anderen Lösungen deutlich. Die genaue Lage der Maxima und andere spektroskopische Eigenschaften, sowie die für die Experimente vorgenommene Präparation der Proben und einige Details zu den Messbedingungen werden in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

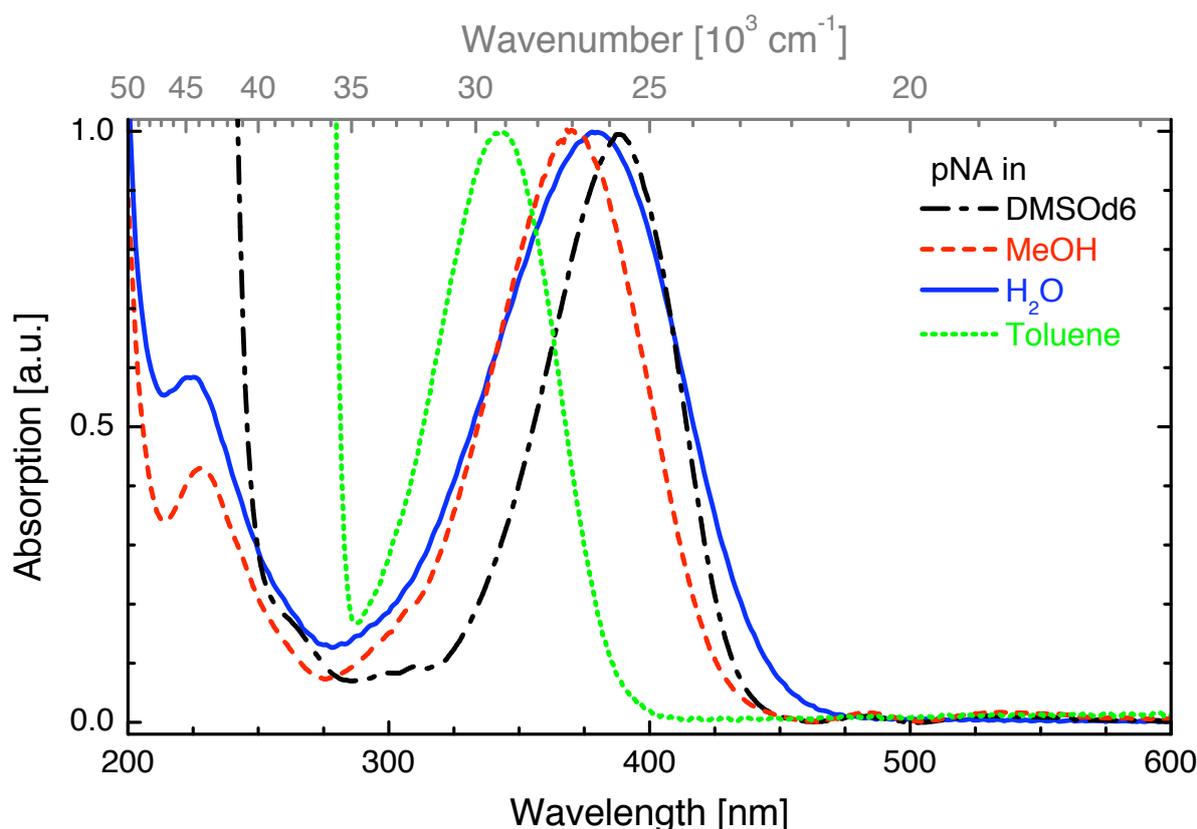


Abb. 4.6: Stationäre optische Absorptionsspektren von pNA in den Lösungsmitteln DMSOd6, Methanol, Wasser und Toluol, korrigiert um die Absorption des jeweiligen Lösungsmittels und der CaF₂-Küvette, aufgenommen mit einem Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell Lambda 19 UV-VIS-NIR). Die Absorptionsmaxima sind in Tabelle 4.2 zu finden.

Infrarote Absorptionsspektren von 1100-1700 cm⁻¹ (reine Lösungsmittel, von pNA-Lösungen vor und nach Korrektur der Lösungsmittelabsorption) sind in den Abbildungen 4.7, 4.8, 4.9 und 4.10 zu sehen.

Quantitative Übersicht der Eigenschaften von pNA in Lösung

Zu Teil A in Tab. 4.2: Die Maxima der Spektren der Ladungstransferabsorptionsbanden bei 300-450 nm stimmen mit den Literaturwerten [Koz02, Mor01, Kov00, Far00, Tho98] ausgezeichnet überein. Einzig zu beachten ist, dass die Bande bei DMSOd6 um 2-3 nm gegenüber nichtdeutertem DMSO zu höheren Wellenlängen hin verschoben ist. Der Extinktionskoeffizient⁷ der Ladungstransferbande stimmt bei DMSOd6 mit dem von [Sch86] mit 19875 l mol⁻¹ cm⁻¹ in DMSO ausgezeichnet überein und liegt bei Wasser unter den angegebenen Werten von 15 bzw. 30·10³ l mol⁻¹ cm⁻¹ in [Kov00, Kov01]. Bei pNA in Methanol wird in [Mor01] ein ϵ von 15,4·10³ l mol⁻¹ cm⁻¹ angegeben, das sehr gut mit dem hier gemessenen übereinstimmt.

⁷Die Extinktionskoeffizienten wurden jeweils bei einer Lösungsmittelmenge von 250 ml, außer bei DMSOd6 (geringere Menge), durchgeführt, so dass eine hohe Genauigkeit bei der Berechnung der Konzentration erreicht werden konnte.

| | | | | |
|---|--------------|---------------|------------|------------|
| Teil A - Ladungstransferbande | DMSOd6 | Methanol | Wasser | Toluol |
| Absorptionsmaximum [nm] | 387 | 371 | 380 | 343 |
| Spektrale Breite w_{FWHM} [nm] | 58 | 67 | 85 | 59 |
| Extinkt. ϵ im Max. [10^3 l/(mol cm)] | 19,9 | 15,7 | 12,8 | 13,4 |
| Extinkt. ϵ bei $\lambda=400$ nm [10^3 l/(mol cm)] | 18,5 | 10 | 11 | 0,4 |
| Teil B - Sym. NO ₂ -Streckmode | DMSOd6 | Methanol | Wasser | Toluol |
| Niederfrequente Bande | | | | |
| Absorptionsmaximum [cm^{-1}] | 1311,5 | 1317 | 1313 | 1310 |
| Spektrale Breite w_{FWHM} [cm^{-1}] | 16.5 \pm 2 | 18.5 \pm 2 | 28 \pm 1 | 15 \pm 1 |
| Extinktionskoeffizient ϵ [10^3 l/(mol cm)] | \sim 1,8 | 1,5 | > 1 | 0,5 |
| Hochfrequente Bande | | | | |
| Absorptionsmaximum [cm^{-1}] | 1328 | 1333 | 1337 | 1335 |
| Intensität nieder- zu hochfrequenter Bande | \sim 100:1 | (8 \pm 2):1 | 3:1 | 1:3 |

Tabelle 4.2: Charakteristische optische Eigenschaften der untersuchten pNA-Lösungen.

Zu Teil B in Tab. 4.2: Die beiden stationären IR-Absorptionsmaxima von pNA in Methanol stimmen gut überein mit Ergebnissen der Ramanspektroskopie, wo die Maxima bei 1314 und 1334 cm^{-1} gemessen wurden [Mor01]. Bei pNA in DMSO stimmen die gemessenen cw-IR-Werte der dominierenden niederfrequenten Bande mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie, bei der sie es mit 1310 cm^{-1} angeben [Sch86, Koz03], gut überein. Der Extinktionskoeffizient von pNA in Wasser (bei 1313 cm^{-1}) ist mit einer großen Unsicherheit behaftet aufgrund der hohen Absorption von Wasser (>1,2 OD bei 50 μm Schichtdicke) und der erreichten Konzentration von pNA (< 4 mmol/l).

Symmetrische NO₂-Streckschwingung bei pNA

Ein Merkmal der IR-Spektren von pNA im Bereich von 1300-1340 cm^{-1} ist eine Doppelbandenstruktur, die je nach Lösungsmittel verschieden stark ausgeprägt ist, siehe Abb. 4.11. Wie bereits erläutert, wird diesem Bereich die symmetrische NO₂-Streckschwingung zugeordnet mit einer Grundschwingung bei 1325 cm^{-1} [Mor01, Koz02, Koz03]. Nicht nur in den hier betrachteten, sondern in fast allen Lösungsmitteln ist eine Doppelbandenstruktur vorhanden, wobei sich die spektrale Position kaum verändert, jedoch die relativen Intensitäten zueinander stark solvatationsabhängig sind [Sch86].

Bei pNA in Toluol ist die Stärke der Absorption bei 1335 cm^{-1} intensiver als bei der Bande bei 1310 cm^{-1} . Im Vergleich zu den anderen drei untersuchten Lösungsmitteln ist die Absorptionsintensität der beiden Banden vertauscht. Diese Intensitätsverteilung ist typisch für pNA in unpolaren Lösungsmitteln, zu denen auch Toluol zählt, jedoch nicht die anderen drei Lösungsmittel [Sch86]. Ursachen für diese deutlich veränderte Absorptionssignatur im Bereich um 1325 cm^{-1} sind bei der geringeren rel. Dielektrizitätskonstante, aber auch bei der Möglichkeit, H-Brücken aufzubauen bzw. anzunehmen, zu suchen.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Beobachtung einer Doppelstruktur bei gelöstem pNA zu erklären:

Die Probe könnte heterogen sein. Verschieden stark durch Wasserstoffbrücken gebundene pNA-Moleküle könnten miteinander in einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht ste-

4 Energierelaxation in *para*-Nitroanilin (pNA)

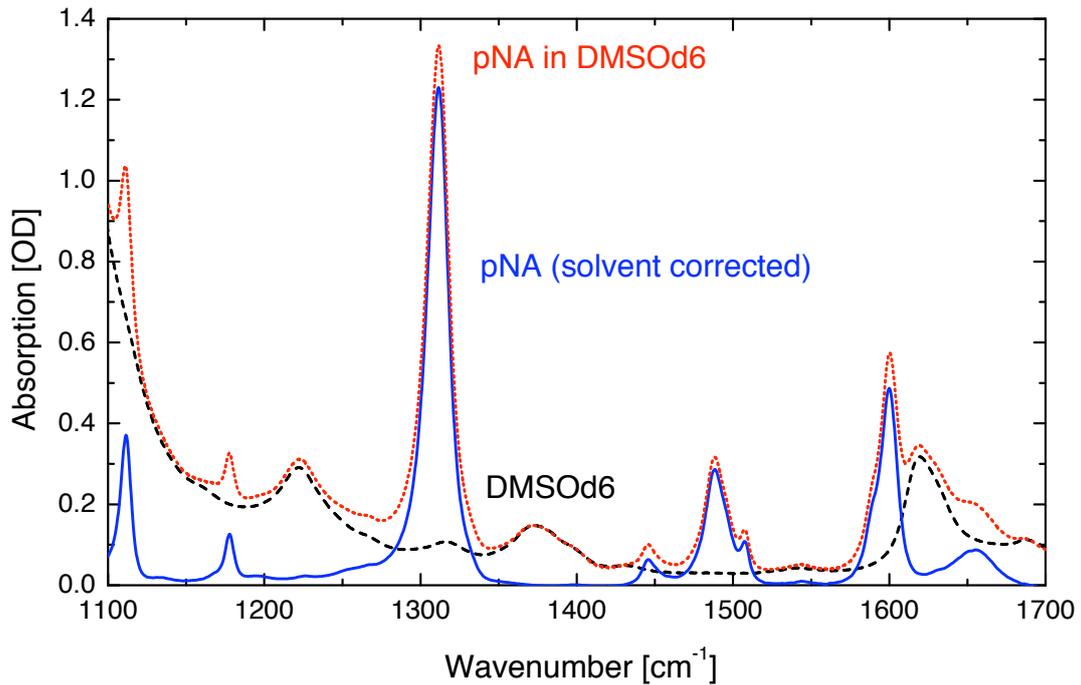


Abb. 4.7: Stationäre IR-Absorptionsspektren (Bruker IFS 66 FTIR) von DMSOd6, pNA darin gelöst sowie pNA gelöst abzüglich des Lösungsmittels.

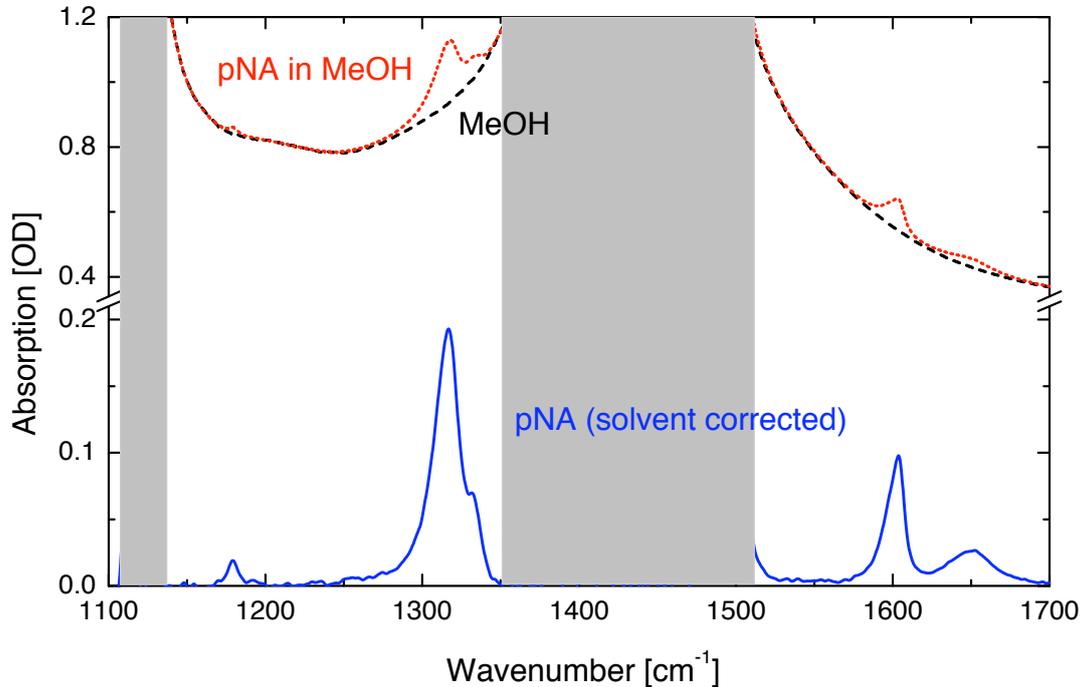


Abb. 4.8: Stationäre IR-Absorptionsspektren (Bruker IFS 66 FTIR) von Methanol, pNA darin gelöst sowie pNA gelöst abzüglich des Lösungsmittels. Grau überdeckte Bereiche können aufgrund der starken Lösungsmittelabsorption nicht ausgewertet werden.

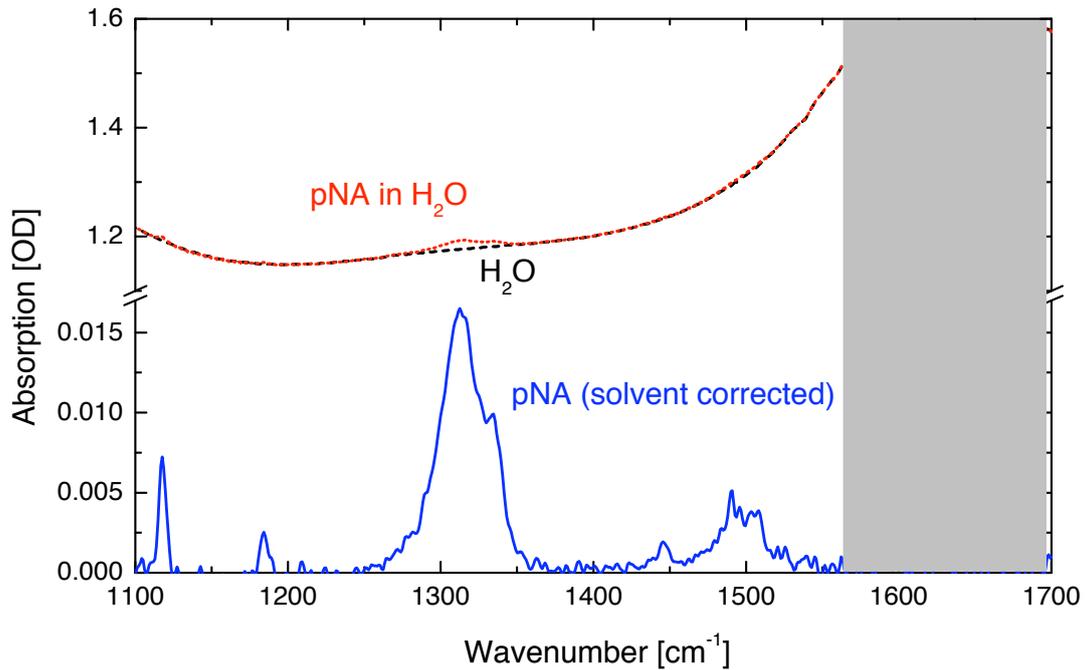


Abb. 4.9: Stationäre IR-Absorptionsspektren (Bruker IFS 66 FTIR) von Wasser, pNA darin gelöst sowie pNA gelöst abzüglich des Lösungsmittels.

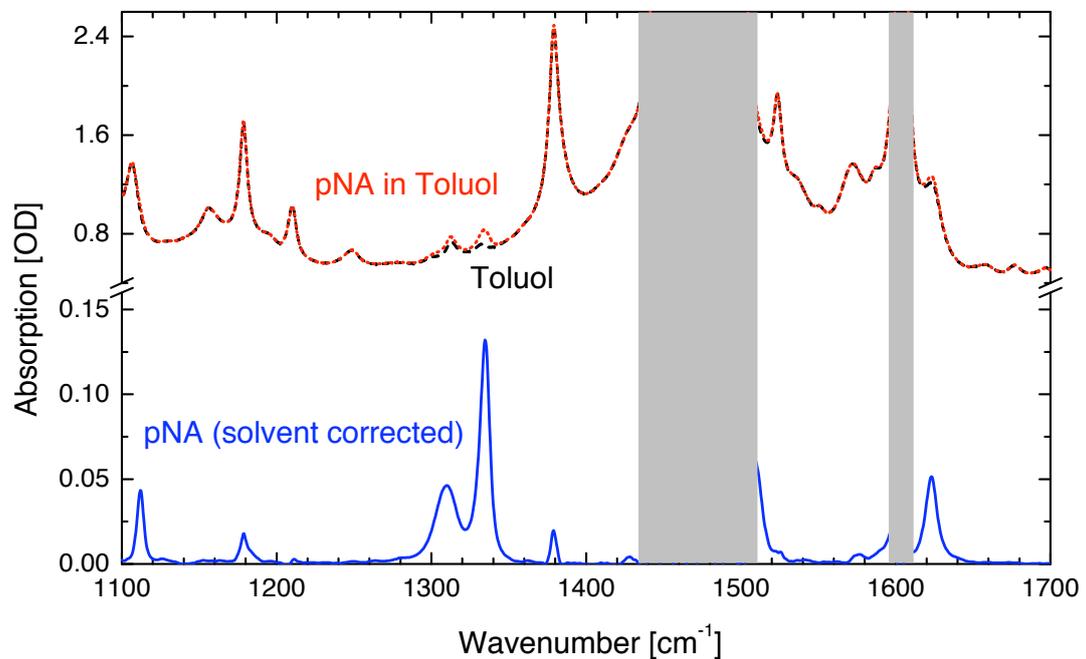


Abb. 4.10: Stationäre IR-Absorptionsspektren (Bruker IFS 66 FTIR) von Toluol, pNA darin gelöst sowie pNA gelöst abzüglich des Lösungsmittels. Grau überdeckte Bereiche können aufgrund der starken Lösungsmittelabsorption nicht ausgewertet werden.

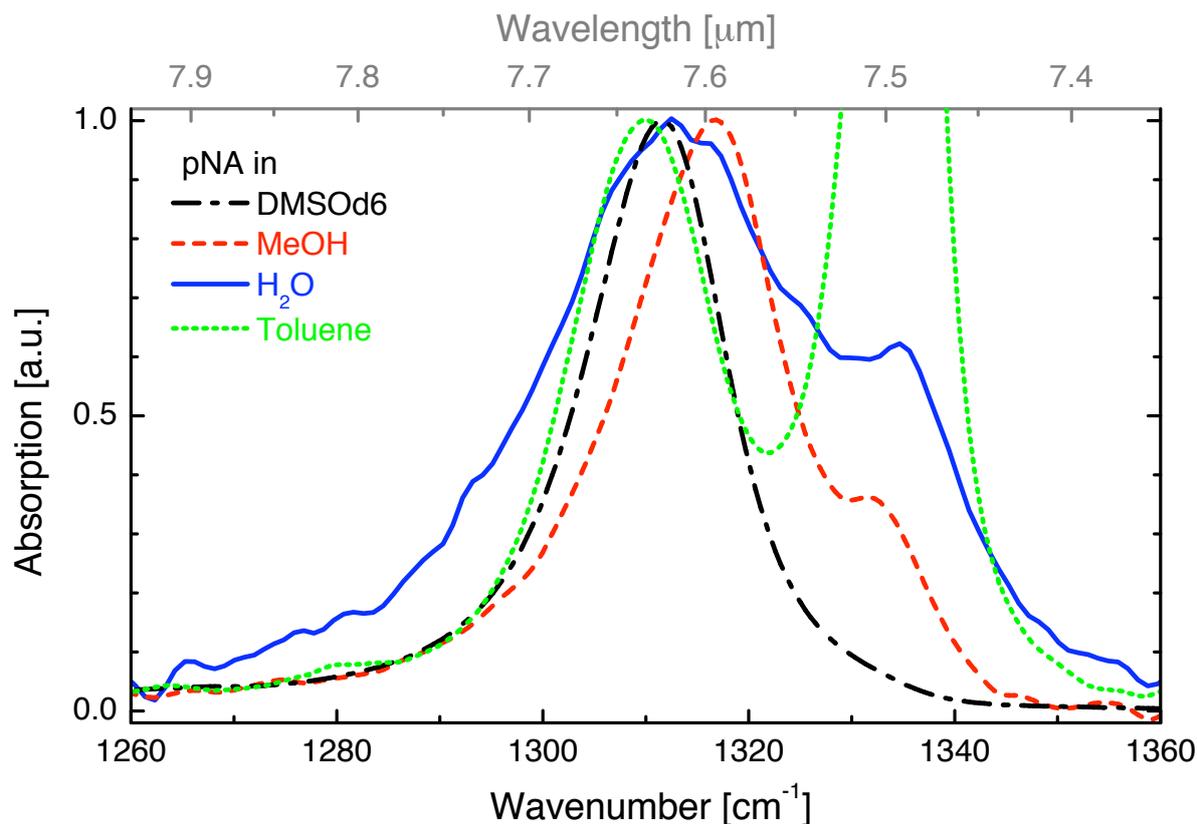


Abb. 4.11: Auf die maximale Absorption im Bereich $1260\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ normierte cw-IR-Spektren von pNA in den Lösungsmitteln DMSOd6, Methanol, Wasser und Toluol, korrigiert um die reine Lösungsmittelabsorption. Die Absorptionsmaxima sind in Tabelle 4.2 zu finden. Die Absorptionsbanden von pNA in Toluol sind vollständig in Abb. 4.10 zu sehen.

hen. Eine Erklärung für die Doppelstruktur wäre dann, dass es mehr als eine Art der symmetrischen NO_2 -Streckschwingung gibt, z.B. mit und ohne Wasserstoffbrückenbindung, was allerdings unwahrscheinlich ist, da z.B. bei pNA in Toluol keine Wasserstoffbrücken zwischen Lösungsmittel und pNA auftreten können, die Doppelbandenstruktur hier jedoch am stärksten von den vier Lösungsmitteln ausgeprägt ist, siehe Abb. 4.11.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass es sich bei der Doppelstruktur um eine Fermiresonanz handelt. Wie bereits in Kap. 4.1.3 ausgeführt wurde, kann in diesem Bereich eine Fermiresonanz auftreten (siehe dazu die beobachteten niederfrequenten Moden im cw-IR-Absorptionsspektrum von pNA in KBr). Insbesondere das Verhalten dieser Doppelstruktur in verschiedenen Lösungsmitteln deutet laut [Mor01] auf eine solche Fermiresonanz hin. Die Möglichkeit einer Fermiresonanz wird auch von [Koz02, Koz03] unterstützt, wobei Isotopenaustausch bei pNA vorgenommen wurde. Dabei wurde pNA nur in polaren Lösungsmitteln und KBr untersucht.

Es gibt auch Hinweise auf mehrere Moden in diesem Bereich, ohne eine Fermiresonanz vorauszusetzen. Bei der Messung von kristallinem pNA in KBr, siehe Abb. 4.4, ist eine dominierende Absorptionsbande neben mindestens zwei weiteren Absorptionsbanden zu sehen. Ebenso sagen theoretische Normalmodenanalysen mehrere energetisch nah beieinander lie-

gende Banden in diesem Bereich voraus, siehe Abb. 4.3(a).

Eine endgültige Erklärung dieser Doppelbandenstruktur steht somit noch aus. Dabei ist es auch nicht auszuschließen, dass sich Effekte einer Fermiresonanz und verschiedener Konformere überlagern.

4.1.5 Wasserstoffbrücken bei pNA und zu Lösungsmitteln

Wasserstoffbrücken bei pNA könnten einen Einfluss auf die Bandenstruktur haben, z.B. der NO_2 -Streckschwingung, und bei H-Brücken zwischen pNA und Lösungsmittel könnten sie für einen schnelleren Energieübertrag sorgen. Es ist daher nötig, die Möglichkeiten von Wasserstoffbrückenbindungen bei pNA genauer zu betrachten. Zu berücksichtigen sind bei pNA die Amino-, aber auch die Nitrogruppe, die jeweils ein oder zwei Bindungen eingehen können. Wasserstoffbrückenbindungen können nicht nur zwischen pNA und Lösungsmittelmolekülen entstehen, sondern auch zwischen pNA-Molekülen.

Wasserstoffbrücken zwischen pNA und Lösungsmittelmolekülen

In [Oka03, Kam73] konnte für das Lösungsmittel Wasser ein Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und pNA nachgewiesen werden durch die Messung der UV-Absorptionsverschiebung in superkritischem Wasser⁸. Daraus kann umgekehrt geschlossen werden, dass unter normalen Bedingungen H-Brücken zwischen pNA und Wasser ausgebildet werden.

Die Hyperpolarisierbarkeit β von pNA, wird stärker bei Ausbildung von Wasserstoffbrücken [Mol98]. Die Bestimmung des Wertes β kann durch Hyper-Rayleigh-Streuung erfolgen und β liefert so eine weitere Möglichkeit, die Ausbildung von H-Brücken nachzuweisen. In [Huy98c, Huy98b] wurde für pNA in DMSO und für pNA in Methanol jeweils ein erhöhtes β gemessen, das nur unter der Annahme der Ausbildung von H-Brücken erklärt werden konnte.

In [Huy98a, Huy98c] wurde für die Lösungsmittel DMSO und Methanol ein quantitativer Nachweis über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit der Aminogruppe durch Vergleich der Löslichkeit von pNA (bildet Brücken aus) gegenüber N,N-dimethyl-pNA ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$) (keine Aminogruppe) geführt: Der prozentuale Anteil von pNA-Molekülen, die ein bzw. zwei Bindungen zwischen der Aminogruppe und dem Lösungsmittel eingehen, ergab sich für pNA in DMSO zu 94% bzw. 97% und für Methanol zu 78% bzw. 82%.

Aus den oben zitierten Messungen geht hervor, dass DMSO, Methanol und Wasser H-Brücken mit pNA ausbilden. Dabei ist zu beachten, dass ein DMSO-Molekül nur jeweils eine H-Brücke von der Aminogruppe von pNA akzeptieren kann, während ein Methanol- und ein Wassermolekül darüber hinaus die Möglichkeit besitzen, H-Brücken zur Nitrogruppe von pNA auszubilden.

Wasserstoffbrücken zwischen pNA-Molekülen

In [Mol98] wurden zur Beurteilung des Einflusses von Wasserstoffbrücken bekannte experimentelle Daten der Hyperpolarisierbarkeit β von pNA mit Berechnungen von β bei monomeren pNA und dimerem pNA, d.h. zwei wasserstoffverbrückten pNA-Molekülen, verglichen. Die Berechnungen wurden in Vakuum und auch mit einem umgebenden Dipolfeld durchgeführt.

⁸Superkritisch bedeutet hier, dass das Wasser bei einer Temperatur > 374 K war und unter hohem Druck stand.

Die Ergebnisse der berechneten Hyperpolarisierbarkeit für pNA zeigen, dass die experimentell bestimmten Hyperpolarisierbarkeiten β deutlich besser erklärt werden können über Berechnungen, die jeweils zwei, mittels N-O \cdots H-N, wasserstoffverbrückte pNA-Moleküle annehmen, als über Berechnungen mit monomeren pNA-Molekülen⁹. Experimentelle Ergebnisse von β , z.B. bei pNA in DMSO [Sin89], konnten unter Annahme von pNA-Dimeren besser erklärt werden. Die Konzentrationen für die untersuchten Proben lagen dabei im Bereich von 4 bis 50 mmol/l [Sin89], so dass die Konzentration von pNA in DMSO möglicherweise deutlich höher war als bei unseren Messungen mit etwa 8,6 mmol/l.

4.2 Femtosekundenspektroskopie im mittleren infraroten Spektralbereich an pNA

Zur Untersuchung der Energierelaxation in pNA nach elektronischer Anregung wurden Anreg-Abtast-Experimente durchgeführt mit Anregungsimpulsen bei 400 nm und Abtastimpulsen um 1320 cm⁻¹. Die Zeitauflösung lag bei 200 fs bzw. 400 fs Kreuzkorrelationsbreite (FWHM). Zunächst werden die gewonnenen Messdaten vorgestellt, anschließend die Differenzspektren in Absorptionsspektren umgerechnet und ihre zeitliche und spektrale Entwicklung analysiert und quantifiziert.

4.2.1 Zeitaufgelöste Messdaten

Die hier vorgestellten Messungen an pNA, gelöst in vier verschiedenen Lösungsmitteln, wurden mit dem in Kap. 3 beschriebenen Aufbau aufgenommen. Die experimentelle Durchführung und Berechnung der lösungsmittelkorrigierten Messdaten erfolgte nach Kap. 3.4. Bei allen Proben wurden die Messungen mit paralleler Polarisation durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen konnte durch übereinstimmende, mehrfach durchgeführte Messreihen, bei jeweils vollständig neu justiertem Experimentaufbau, gezeigt werden. Wichtige Einstellungen des Lasersystems und der Probenpräparation sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Das Signal-Rauschverhältnis der Anlage konnte vor den Messungen an pNA in H₂O und in Toluol verbessert werden (Faktor 10). Dies ermöglichte es, bei den Messungen an diesen Lösungen die Intensität des Anregungsimpulses auf etwa ein Fünftel zu reduzieren gegenüber denen an pNA in DMSO₆ und in Methanol. Die geringere Anregungsintensität, sowie geringere Konzentration von pNA führte zu kleineren Absorptionsänderungen. Bei pNA in Toluol fallen wegen dem deutlich kleineren Absorptionsquerschnitt bei der Anregungswellenlänge, siehe Tab. 4.2, die Signaländerungen zusätzlich geringer aus.

Abbildung 4.12 zeigt die zeitaufgelösten Differenzspektren im MIR an pNA als Kontur. Sie lassen sich in drei Phasen einteilen:

(i) Von negativen Verzögerungszeiten kommend ist bis zum Zeitnullpunkt eine kontinuierliche Abnahme der IR-Absorptionsbanden bei der Wellenlänge der cw-IR-Maxima (Aus-

⁹Dimere sind zur Erklärung von experimentellen Ergebnissen nur notwendig für *para*-Nitroanilin (4-NA), nicht jedoch für die Moleküle *ortho*-Nitroanilin (2-NA) und *meta*-Nitroanilin (3-NA), die sich nur durch eine andere Anordnung der Amino- und Nitrogruppe am Benzolring unterscheiden.

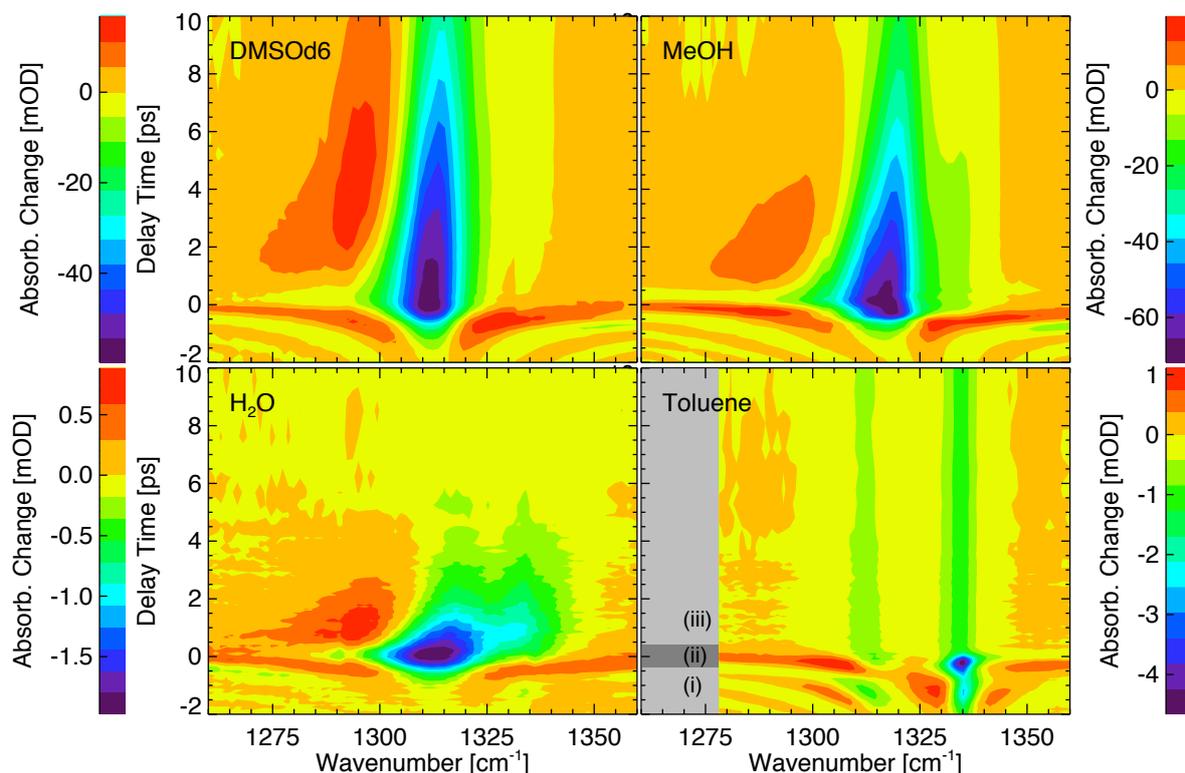


Abb. 4.12: Zeitaufgelöste Differenzmessungen im mittleren IR von pNA in den Lösungsmitteln DMSO_d6, Methanol, Wasser und Toluol. Die Daten sind um die Zeitnullpunktverschiebung und das Lösungsmittel korrigiert. Bei den Messdaten sind jeweils drei Bereiche zu unterscheiden, beispielhaft gekennzeichnet bei pNA in Toluol (engl. Toluene): (i) $t_D < 0$ ps: PFID-Effekt, ausgelöst durch das Ausbleichen einer/mehrer Absorptionsbanden. (ii) Um den Zeitnullpunkt überlagern sich mehrere Effekte: Absorption des elektronisch angeregten Zustands und das Ausbleichen von Absorptionsbanden des Grundzustandes, während der XPM-Effekt hier durch den Abzug der Lösungsmittelmessung weitestgehend korrigiert wurde. (iii) $t_D > 0$ ps: Messdaten, die im Text diskutiert werden.

| Messbedingungen | DMSO _d 6 | Methanol | Wasser | Toluol |
|---|---------------------|----------|------------|--------|
| Konzentration [mmol/l] | 8,6 | 23 | 3,9 | 6,3 |
| Schichtdicke [μm] | 100 | 57 | 50 | 230 |
| Zeitauflösung (Kreuzkorr., FWHM) [ps] | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,2 |
| Anregungsenergie ($\lambda = 400$ nm) [μJ] | 4,2 | 4,1 | 0,8 | 0,8 |
| Abtastenergie ($\tilde{\nu} = 1320$ cm^{-1}) [μJ] | < 0,01 | < 0,01 | $\sim 0,5$ | < 0,02 |

Tabelle 4.3: In der Tabelle sind Konzentration und Schichtdicken der pNA-Lösungen, sowie die wichtigsten Einstellungen des Anreg-Abtast-Experimentes angegeben. Die Bündeldurchmesser der Laserimpulse lagen bei jeweils ca. $160 \mu\text{m}$ für den Anregungsimpuls und ca. $140 \mu\text{m}$ für den Abtastimpuls. Bei der Präparation von pNA wurde das Lösen in Wasser und in Toluol jeweils durch eine Ultraschallbehandlung (wenige Minuten) beschleunigt.

bleichen) bei allen Proben zu sehen. Im Wellenlängenbereich neben der exakten Resonanz ergibt sich ein oszillatorisches Signal, siehe z.B. bei pNA in DMSO_{d6}. Diese Absorptionssignatur lässt sich auf den in Kap. 3.3.3 erläuterten PFID-Effekt zurückführen. Bei mehreren ausbleichenden Absorptionsbanden überlagern sich die PFID-Effekte von jeder Bande, was gut bei pNA in Toluol zu sehen ist. Die Beobachtung des PFID ist jedoch nicht das Ziel dieser Untersuchungen.

(ii) Um den Zeitnullpunkt wurde das kohärente Artefakt, siehe Kap. 3.3.2, durch den Abzug der Lösungsmittelmessung weitestgehend korrigiert. Nach dieser Korrektur ist am Zeitnullpunkt eine breite Absorption zu sehen, die durch Absorption des elektronisch angeregten Zustands erklärt werden kann. Außerdem ist am Zeitnullpunkt das maximale Ausbleichen der Absorptionsbanden zu beobachten. Die dominante Absorptionsbande im beobachteten Spektralbereich wurde, wie bereits oben erläutert, der NO₂-Streckschwingungsmode zugeordnet. Auch die Doppelstruktur findet sich im Ausbleichspektrum wieder, wenn auch mit anderen relativen Intensitäten als in den cw-Spektren.

(iii) Bereits in der Konturdarstellung der Messdaten lassen sich spektrale zeitliche und probenabhängige Veränderungen erkennen. Gut zu sehen ist bei allen Proben, dass das am Zeitnullpunkt auftretende Ausbleichen zu positiven Zeiten geringer wird. Zu niedrigeren Wellenzahlen tritt deutlich eine induzierte Absorption auf (nicht bei pNA in Toluol).

Die induzierte Absorption verschiebt sich zu späteren Zeiten in Richtung des ausgebleichenen Spektralbereiches. An der Verschiebung des Nulldurchganges der Absorption ist dies leicht zu erkennen. Mit wachsender Verzögerungszeit wird die Intensität der beobachteten Effekte bei allen Messungen schwächer, am Ende verschwindet sie vollständig, da pNA keine dauerhaften photochemischen Veränderungen zeigt.

Die zeitliche Entwicklung der Veränderungen ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Sehr langsam ist sie bei pNA in DMSO_{d6}, etwa doppelt so schnell laufen die Veränderungen in Methanol ab und am schnellsten in Wasser. Nur bei pNA in Toluol sind kaum zeitliche Veränderungen auf dieser Zeitskala zu beobachten. Aufgrund der fehlenden oder wesentlich geringeren induzierten Absorption unterscheidet sich pNA in Toluol deutlich von den anderen Proben. Deshalb wird diese Messung im Folgenden getrennt behandelt.

4.2.2 Berechnung und Anpassung zeitaufgelöster Absolutspektren

Die oben vorgestellten Messergebnisse der zeitaufgelösten IR-Messungen sind Differenzspektren, siehe Abb. 4.12. Für die Interpretation dieser Messungen ist jedoch eine Analyse der reinen induzierten Absorptionsbande notwendig: Das Differenzsignal besteht aus der Überlagerung der induzierten Absorption und dem ausgebleichenen Grundzustand. Wird das Ausbleichspektrum, also das negative Spektrum des Grundzustandes, von den Differenzspektren subtrahiert, so ergibt sich das zeitabhängige Absolutspektrum der angeregten Moleküle. Zu späten Zeiten, d.h. wenn das Differenzspektrum gegen Null geht, wird ein Absolutspektrum dem Ausbleichspektrum, mit dessen Hilfe es berechnet wurde, immer ähnlicher.

Das Spektrum des Grundzustandes kann durch ein cw-IR-Spektrum bestimmt werden. Bei pNA liegen im beobachteten Spektralbereich mehrere Absorptionsbanden eng nebeneinander.

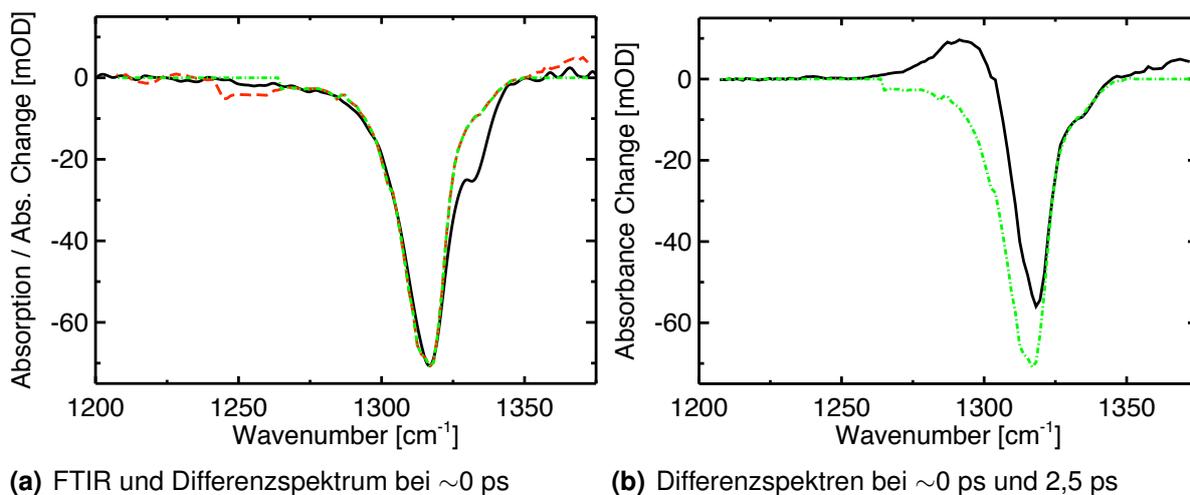


Abb. 4.13: Bildung zeitaufgelöster Absorptionsspektren aus gemessenen Differenzspektren, hier am Beispiel von pNA in Methanol. (a) auf gleiche Höhe skaliertes negatives FTIR Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie), zeitaufgelöst gemessenes Differenzspektrum am Zeitnullpunkt (gestrichelte Linie) und eingeschränkt auf den zentralen Spektralbereich (punktiert-gestrichelte Linie). (b) Ausbleichspektrum (punktiert-gestrichelte Linie) und Differenzspektrum bei 2,5 ps (durchgezogene Linie).

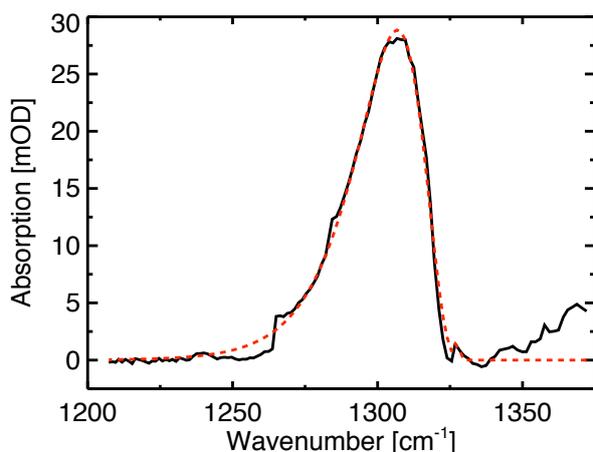


Abb. 4.14: Ausbleichkorrigiertes Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und eine asymmetrische Gaußanpassung (gestrichelt). Das hier gezeigte Absorptionsspektrum stammt aus der Messreihe von pNA in Methanol zum Zeitpunkt 2,5 ps.

Diese Banden bleichen verschieden stark aus, so dass eine sinnvolle Skalierung eines cw-IR-Spektrums auf die Ausbleichintensität nur für jeweils eine Bande korrekt durchgeführt werden kann. Aus diesem Grund wurde versucht, jeweils ein transientes Spektrum nahe am Zeitnullpunkt zu finden, das einem möglichst reinen Ausbleichspektrum entspricht.

Wie bereits erläutert, überlagern sich mehrere Effekte um den Zeitnullpunkt. Die durchgeführte Subtraktion des reinen Lösungsmittelsignals, das ebenfalls das kohärente Artefakt beinhaltet, korrigiert in diesem Fall den XPM Effekt ausreichend. Eine spektral breite Absorption des angeregten Zustands überlagert sich am Zeitnullpunkt. Aufgrund der spektralen Strukturlosigkeit kann diese Absorption durch einen „Offset“ der Nulllinie berücksichtigt werden. Ein um den „Offset“ und das Lösungsmittel korrigiertes Ausbleichspektrum nahe am Zeitnullpunkt sollte im Wesentlichen einem negativen, lösungsmittelkorrigierten cw-IR-Spektrum gleichen, siehe Abb. 4.13(a). Um nun noch Störungen des PFID-Effektes zu vermei-

4 Energierelaxation in *para*-Nitroanilin (pNA)

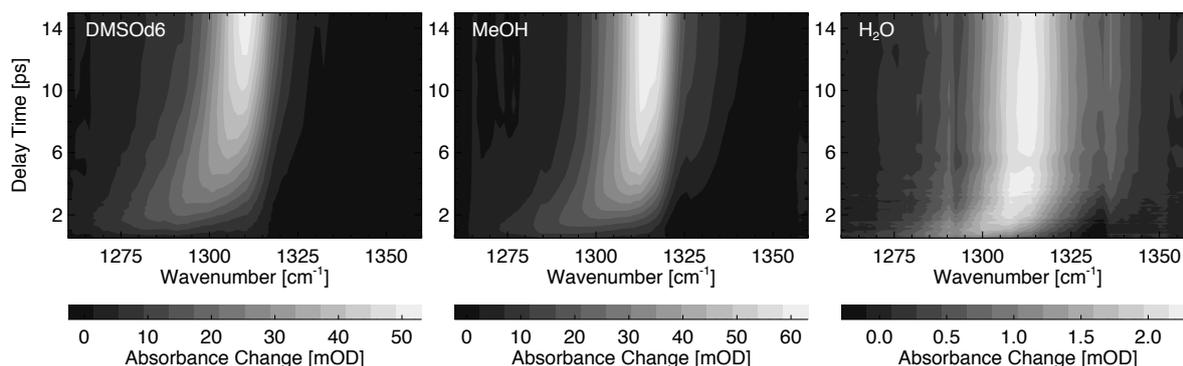


Abb. 4.15: Die zeitaufgelösten IR-Absorptionsspektren von pNA in polaren Lösungsmitteln jeweils als Kontur von 0,5 bis 15 ps.

den, wurde ein geeignetes Spektrum zu positiven Verzögerungszeiten zwischen 0 und 250 fs als Ausbleichspektrum gewählt.

Exemplarisch wird hier am Beispiel von pNA in Methanol die Bildung zeitaufgelöster Absorptionsspektren aus gemessenen Differenzspektren gezeigt. In Abb. 4.13(a) wird ein auf die gleiche Amplitude bei 1317 cm^{-1} skaliertes negatives cw-IR-Absorptionsspektrum zum Vergleich mit einem zeitaufgelöst gemessenen, lösungsmittel- und „offset“-korrigierten Differenzspektrum am Zeitnullpunkt gezeigt.

Die Absorptionsbande bei 1317 cm^{-1} stimmt bei beiden Spektren sehr gut überein. Ein deutlicher Unterschied der Amplituden der Nebenbande im Bereich 1333 cm^{-1} zeigt, dass sich die relativen Amplituden von Nebenbande und Hauptbande des am Zeitnullpunkt gemessenen Differenzspektrums und des negativen stationären IR-Spektrums verschieden verhalten. Beide Banden sollten eigentlich ein gleichintensives Ausbleichen bei einer Fermiresonanz zeigen. Unter der Annahme, dass die hier beobachtete Doppelbandenstruktur von einer Fermiresonanz stammt, ist dieses Ergebnis überraschend und auch noch nicht verstanden.

Im Bereich um 1250 cm^{-1} ist eine geringfügig vom stationären IR-Spektrum abweichende Absorption zu sehen, die nur am Zeitnullpunkt aufgetreten ist. Der Bereich ab 1350 cm^{-1} ist schwierig zu messen, da hier die Absorption des Lösungsmittels Methanol stark zunimmt und das Messsignal abgeschwächt wird. Außerdem könnte hier der niederfrequente Ausläufer der induzierten Absorption der nächsten höherfrequenten Absorptionsbande von pNA seinen Einfluss zeigen, siehe Abb. 4.20.

Das gewählte Spektrum am Zeitnullpunkt wird eingeschränkt auf den zentralen Bereich, um die vorhandenen Störungen am Rande des Ausbleichspektrums auszuschließen. Dieses Ausbleichspektrum wird von den späteren Differenzspektren abgezogen, siehe Abb. 4.13(b). Das resultierende Absorptionsspektrum ist in Abb. 4.14 zu sehen.

Die so durch Subtraktion gewonnenen zeitaufgelösten Absorptionsspektren sind etwa ab dem Zeitpunkt 0,5 ps zur quantitativen Dokumentation durch eine asymmetrische Gaußfunktion der niederfrequenten Hauptbande und durch eine normale Gaußfunktion für die höherfrequente Nebenbande angepasst worden, siehe Abb. 4.14. Eine ausführliche Dokumentation aller Anpassungen steht im Anhang B.

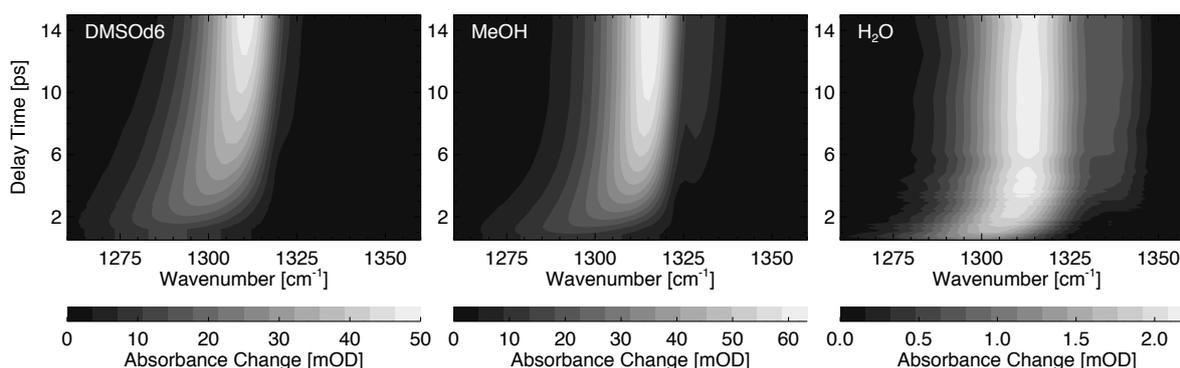


Abb. 4.16: Anpassungen mit einer asymmetrischen Gaußfunktion und einer normalen Gaußfunktion an die zeitaufgelösten IR-Absorptionsspektren von pNA in polaren Lösungsmitteln im Zeitbereich 0,5 bis 15 ps.

Abb. 4.15 zeigt die Absorptionsspektren von pNA in DMSOd6, Methanol und Wasser als Konturplot. Beim Vergleich der Absorptionsspektren in Abb. 4.15 mit ihren gaußförmigen Anpassungen in Abb. 4.16 ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

4.2.3 Parametrisierung der spektralen Dynamik im IR

Im Folgenden wird nur auf Prozesse nach Beendigung der internen Konversion in pNA eingegangen, d.h. in den polaren Lösungsmitteln nach einigen hundert Femtosekunden [Kov01], siehe Tab. 4.2.

In Abb. 4.15 ist bei allen drei pNA-Lösungen deutlich die Hauptabsorptionsbande bei $1310\text{--}1317\text{ cm}^{-1}$ und ihre Entwicklung zu sehen, deren stärkste Veränderungen innerhalb der ersten 15 ps stattfinden. Die Hauptbande beginnt sich zu frühen Verzögerungszeiten bei niedrigeren Wellenzahlen aufzubauen. Dabei ist ihr Spektrum sehr breit und flach. Zu späteren Verzögerungszeiten nähert sich die Hauptbande durch Verschiebung, Amplitudenzunahme und einem Abnehmen der Breite dem cw-IR-Absorptionsspektrum an. Es ist qualitativ zu erkennen, dass die Verschiebung, der Amplitudenanstieg und die Entwicklung der Breite bei pNA in Wasser am schnellsten erfolgen, langsamer bei pNA in Methanol und am langsamsten bei pNA in DMSOd6. Etwas zeitverzögert bildet sich eine schwache Nebenbande bei $1328\text{--}1337\text{ cm}^{-1}$ aus, die am deutlichsten bei pNA in Wasser zu sehen ist. In Methanol ist diese Nebenbande schwächer, aber immer noch gut zu sehen. Bei pNA in DMSOd6 ist eine solche Nebenbande nur schwach zu erkennen.

Die Quantifizierung der Beobachtungen erfolgt durch die Anpassung der Parameter der Absorptionsspektren mit Exponentialfunktionen. Sämtliche Parameter der Exponentialanpassungen der beiden Banden, d.h. Verschiebungen der Maxima, Veränderungen der spektralen Breiten und der Amplituden, sind im Anhang B in der Tabelle B.1 zu finden. Auf die wichtigsten dieser Anpassungsergebnisse wird im Folgenden eingegangen, siehe Tab. 4.4. In allen drei polaren Lösungsmitteln entwickeln sich die Banden mit Zeitkonstanten $< 10\text{ ps}$.

4 Energierelaxation in *para*-Nitroanilin (pNA)

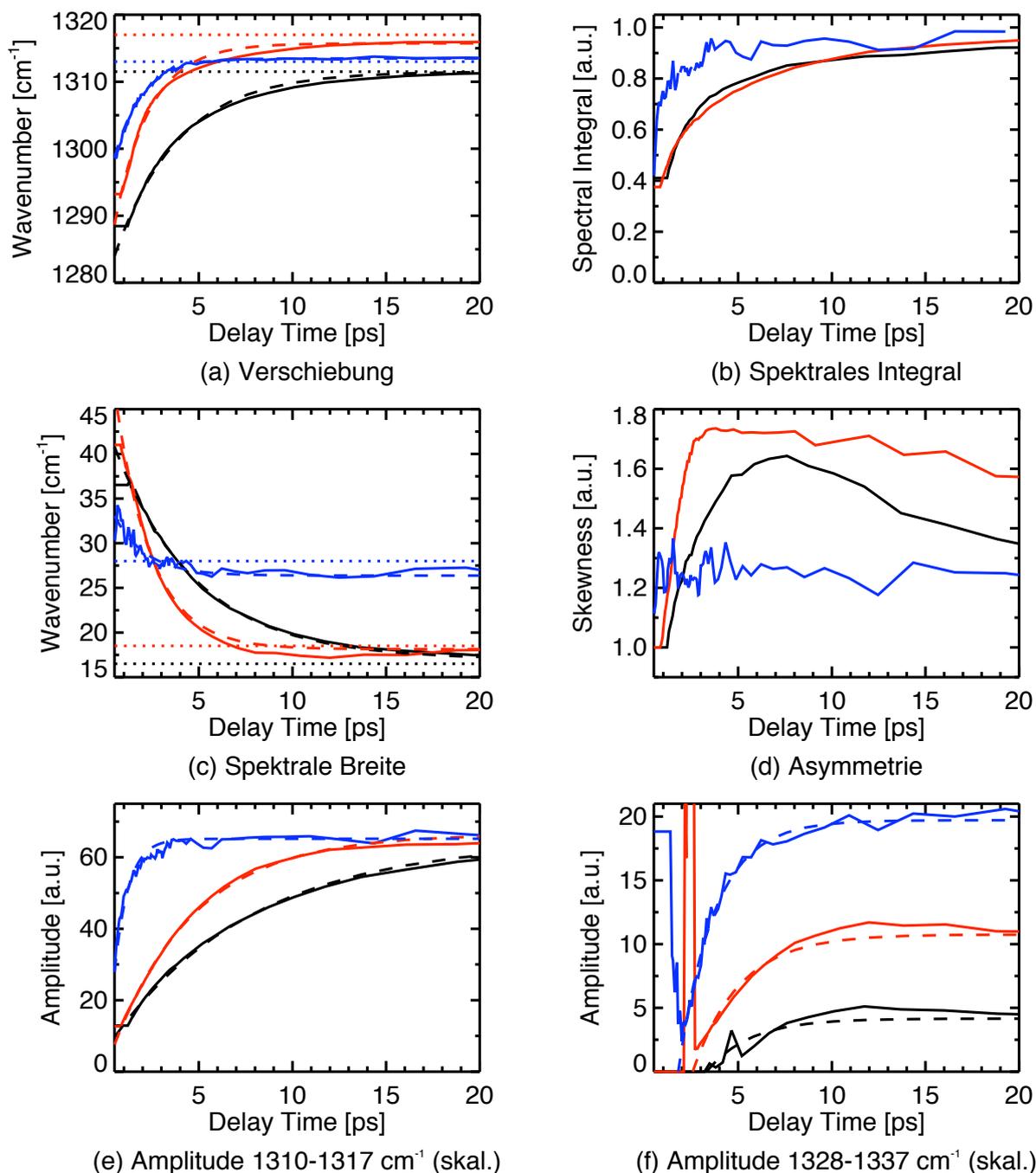


Abb. 4.17: Ergebnisse der Anpassungen der zeitaufgelösten Absolutspektren (durchgezogene Linien) und ggf. deren monoexponentielle Anpassungen (gestrichelte Linien) von pNA in den Lösungsmitteln DMSO_d6 (schwarz), Methanol (dunkelgrau bzw. rot) und Wasser (hellgrau bzw. blau). Die Zeitachse beginnt bei 0,5 ps, die Anpassungen der zeitaufgelösten Absolutspektren sind bei Wasser von Anfang an, bei MeOH ab 0,9 ps, bei DMSO_d6 erst ab 1,2 ps aussagekräftig. Um unterschiedliche Messbedingungen (Anregungsenergie, Überlapp, Konzentration der Probe) zu korrigieren, wurde bei (e) eine Normierung auf die Amplitude des Signals von pNA in MeOH vorgenommen durch Skalierung der Amplitude von pNA in DMSO_d6 um einen Faktor 1,13 und in Wasser um 30. Diese Skalierungsfaktoren wurden auch auf (f) angewendet, um die Intensität der Nebenbanden im korrekten Verhältnis zur Hauptbande zu zeigen. Weitere Informationen sind im Text und im Anhang B zu finden.

Verschiebung des Maximums der Hauptbande bei 1310-1317 cm^{-1}

Nach der IC sind die Absorptionsmaxima zunächst stark verschoben gegenüber dem cw-IR-Spektrum. Wie zu erwarten ist, relaxiert die Verschiebung des Bandenmaximums jeweils bei allen drei Proben auf den Wert ihres cw-IR-Absorptionsmaximums, siehe Abb. 4.17(a).

Bei monoexponentieller Anpassung läuft die Verschiebung in DMSOd6 mit einer Zerfallszeit von 3,4 ps und in Methanol mit 1,9 ps ab, während sie in Wasser am schnellsten erfolgt mit einer Zeitkonstante von 1,5 ps. Durch eine biexponentielle Funktion kann bei pNA in DMSOd6 und Methanol die Anpassung verbessert werden, wobei dann die Verschiebung in DMSOd6 mit 1,9 ps zu 56 % und 5,7 ps zu 44 % abläuft, während sie sich in Methanol mit 1,1 ps zu ca. 67 % und mit 4,8 ps zu ca. 33 % vollzieht. Damit liegt dann die Zeitkonstante der Verschiebung von Wasser mit 1,5 ps im Rahmen der schnellen Zeiten von DMSOd6 und Methanol.

In der Zeit zwischen $t_D = 0,4$ und ∞ verschiebt sich die Hauptbande in DMSOd6 um ca. -28 cm^{-1} , während sie sich in Methanol um etwa -29 cm^{-1} verschiebt¹⁰. Die Verschiebung in Wasser ist mit nur ca. -18 cm^{-1} deutlich geringer als in DMSOd6 und Methanol.

Spektrales Integral

Die Entwicklung des spektralen Integrals ist bei allen Proben nur schwierig exponentiell zu beschreiben, so dass die im Folgenden vorgestellten exponentiellen Anpassungen mit einer großen Unsicherheit behaftet sind, siehe Abb. 4.17(b).

Bei monoexponentieller Anpassung liegt die Zeitkonstante bei pNA in Wasser bei etwa 0,7 ps. Bei pNA in Methanol liegt sie bei $2,8 \pm 0,3$ ps (monoexponentielle Anpassung). Bei pNA in DMSOd6 baut sich das Integral des Absorptionsspektrums mit einer Zeitkonstanten von etwa $3,75 \pm 0,75$ ps auf (monoexponentielle Anpassung), die jedoch die Entwicklung nicht genau wiedergeben kann. Bei biexponentieller Anpassung von pNA in DMSOd6 ist die schnellere Zerfallskonstante mit $1,2 \pm 0,4$ ps etwa doppelt so stark beteiligt wie die langsamere, die im Bereich 14 ± 4 ps liegt.

Bei rein monoexponentieller Betrachtung ist die zeitliche Entwicklung bei pNA in DMSOd6 am langsamsten, gefolgt von Methanol und in Wasser am schnellsten. Die Zeitkonstanten der spektralen Integrale unterscheiden sich von den Zeitkonstanten der Verschiebung ihres Maximums z.T. deutlich.

Nach der IC sollte das Integral unter der Annahme, dass die Oszillatorstärke unabhängig von einer Schwingungsbesetzung ist, konstant bleiben. Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Bei vergleichbaren Messungen, d.h. zeitaufgelöste Beobachtung der Relaxation eines heißen elektronischen Grundzustandes im IR, ist ein ähnliches Verhalten des spektralen Integrals einer Absorptionsbande zu beobachten [Kui05].

Zeitverlauf der Amplituden

Der Amplitudenanstieg der Bande bei 1310-1317 cm^{-1} erfolgt in DMSOd6 am langsamsten mit etwa 7,5 ps, etwas schneller in Methanol mit 4,4 ps und sehr schnell mit nur 0,7 ps in Wasser, siehe Abb. 4.17(e). Bei der Amplitudenentwicklung der Bande bei 1328-1337 cm^{-1} , siehe

¹⁰Da die Gaußanpassung der transienten Absorptionsspektren bei DMSOd6 nur bis 1,2 ps geht und bei MeOH nur bis 0,9 ps, handelt es sich hier um extrapolierte Werte auf den Zeitpunkt 0,4 ps aufgrund der exponentiellen Anpassung

4 Energierelaxation in *para*-Nitroanilin (pNA)

Abb. 4.17(f), fällt auf, dass ein Amplitudenanstieg erst etwa 2-4 ps nach dem Zeitnullpunkt zu verzeichnen ist.

Bei den verschiedenen Proben sind die absoluten Werte der Amplitude stark unterschiedlich, siehe Abb. 4.12. Dies kann auf messtechnische Unterschiede¹¹ zurückgeführt werden, auf die die Messungen nicht korrigiert wurden und die auch keinen Einfluss auf die anderen hier vorgestellten Ergebnisse haben. Die Amplituden wurden daher normiert, um den Zeitverlauf bei den verschiedenen Proben besser vergleichen zu können, siehe Abb. 4.17(e).

Spektrale Breite der Hauptbande bei 1310-1317 cm⁻¹

Bei allen drei Proben ist die Absorptionsbande anfangs stark verbreitert und sie relaxiert jeweils auf ihre Bandenbreite des cw-IR-Absorptionsspektrums. Die Entwicklung konnte mit einer monoexponentiellen Zeitkonstante angepasst werden, die für DMSOd6 4,4 ps, für Methanol 1,9 ps und für Wasser 1,7 ps beträgt. Die Breitenänderung ist bei DMSOd6 und Methanol ähnlich stark mit 24 cm⁻¹ und 31 cm⁻¹. Bei Wasser ist sie mit 8 cm⁻¹ deutlich schwächer.

| IR-Messergebnisse bei pNA | DMSOd6 | Methanol | Wasser |
|---|-----------|----------|----------|
| Niederfrequente Bande (1310-1317 cm ⁻¹) | | | |
| τ (Verschiebung Maximum) [ps] | 3,4 | 1,9 | 1,5 |
| τ (Spektrales Integral) [ps] | 3,75±0,75 | 2,8±0,3 | ~0,7 |
| τ (Spektrale Breite) [cm ⁻¹] | 4,4 | 1,9 | 1,7 |
| τ (Amplitude) [ps] | 7,5 | 4,4 | 0,7 |
| Hochfrequente Bande (1328-1337 cm ⁻¹) | | | |
| τ (Amplitude) [ps] | 2,3±0,5 | 2,5±0,5 | 1,9±0,5 |
| Literaturwerte bei pNA - elekt. Übergang | DMSO | Methanol | Wasser |
| τ (IC) [ps] | 0,36 | 0,38 | 0,29 |
| τ (Abkühlung) [ps] | 2,8; 9,3 | 1,9; 7,3 | 1,1; 3,1 |

Tabelle 4.4: Messergebnisse: Zeitkonstanten monoexponentieller Anpassungen der Verschiebung des Maximums, der spektralen Breite, des spektralen Integrals und der Amplitude bei der Bande 1310-1317 cm⁻¹, sowie der Amplitude der schwachen Bande 1328-1337 cm⁻¹ in den polaren Lösungsmitteln, siehe Abb. 4.17. Die zeitliche Entwicklung des spektralen Intergrals ist nur näherungsweise exponentiell, so dass die Zeitkonstanten mit großen Unsicherheiten versehen sind. *Literaturwerte von [Kov01]*: Zeitkonstanten bei der Beobachtung elektronischer Übergangsbanden.

Asymmetrie der Hauptbande bei 1310-1317 cm⁻¹

Der Asymmetriewert S einer asymmetrischen Gaußfunktion (B.2) beschreibt das Verhältnis der Halbwertsanteile nieder- zu hochfrequent bzgl. des Maximums. Je größer S wird, desto stärker ist die Halbwertsbreite gegenüber dem Maximum in Richtung niedere Frequenzen verschoben. Diese Asymmetrie S des Spektrums ist sehr gering in Wasser mit einem Wert von 1,1 bis 1,2. Bei pNA in DMSOd6 bzw. Methanol steigt sie innerhalb der ersten 10 ps von ca. 1 auf bis zu 1,6 bzw. 1,8 an, sinkt innerhalb von ca. 30 ps auf einen Wert von 1,3 bzw. 1,5 ab, auf dem die Asymmetrie im weiteren Verlauf konstant bleibt.

¹¹Z.B. Anregungsenergie, Konzentration, räumlicher Impulsüberlapp

4.3 Zusammenfassung der zeitaufgelösten Messergebnisse

- Die zeitlichen Veränderungen laufen bei pNA in DMSO_{d6} langsamer ab als bei pNA in Methanol, während sie bei pNA in Wasser am schnellsten ablaufen. Dieses Verhalten kann auf die Solvatochromie von pNA zurückgeführt werden.
- Das spektrale Integral verändert sich bei allen pNA-Lösungen auch noch nach Beendigung der IC.
- Die starke Verschiebung des Absorptionsmaximums nach IC deutet auf eine Besetzung eines schwingungsangeregten Zustands des elektronischen Grundzustandes hin. Die Verschiebung der NO₂-Bande ist dabei nicht als Beweis einer Besetzung dieser Mode zu verstehen, denn andere schwingungsangeregte Grundzustandsmoden könnten im Falle einer (anharmonischen) Kopplung das Potential der hier beobachteten NO₂-Mode beeinflussen.
- Bei pNA in Wasser ändert sich die Breite deutlich weniger stark als bei pNA in DMSO_{d6} oder Methanol.
- Die Amplitude der Nebenbande bei 1328-1337 cm⁻¹ beginnt bei allen drei Proben erst zu deutlich späteren Verzögerungszeiten anzusteigen als die Hauptbande.

4.4 Temperaturabhängige Absorptionsspektren im IR von pNA

Bei den Prozessen in pNA nach elektronischer Anregung spielt die Erwärmung des Moleküls eine Rolle. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Temperatur auf die IR-Absorptionsspektren von pNA genauer untersucht. Ziel ist es, die temperaturabhängige Verschiebung des Absorptionsmaximums der Hauptbande bei 1310-1317 cm⁻¹ bei pNA in polaren Lösungsmitteln zu bestimmen. Die temperaturabhängigen Spektren werden als cw-IR-Differenzspektren einer Probe zwischen einer Ausgangstemperatur T_0 und einer Endtemperatur T_1 gemessen.

Mit Hilfe eines Peltierkühlers konnte die Temperatur der Probenküvette bis auf 261 K abgekühlt werden. Die höheren Temperaturen wurden durch Flüssigkeitskühlung bzw. -heizung der Küvette erreicht. Weitere Details des Aufbaus zur Kühlung- bzw. Heizung der Küvette wurden in [Kol03] dokumentiert. Ausreichend langes Warten gewährleistete, dass sich Küvette, Probe und Lösungsmittel im thermischen Gleichgewicht befanden, wenn ein cw-IR-Spektrum aufgenommen wurde.

Bei temperaturabhängigen Experimenten muss beachtet werden, dass nicht nur die Probe ein temperaturabhängiges Absorptionsverhalten zeigt, sondern auch das Lösungsmittel. Diese Experimente werden daher im reinen Lösungsmittel und mit der gelösten Probe durchgeführt. Durch Subtraktion der Lösungsmittelanteile wurden lösungsmittelabsorptionsfreie Temperaturdifferenzspektren der Proben berechnet.

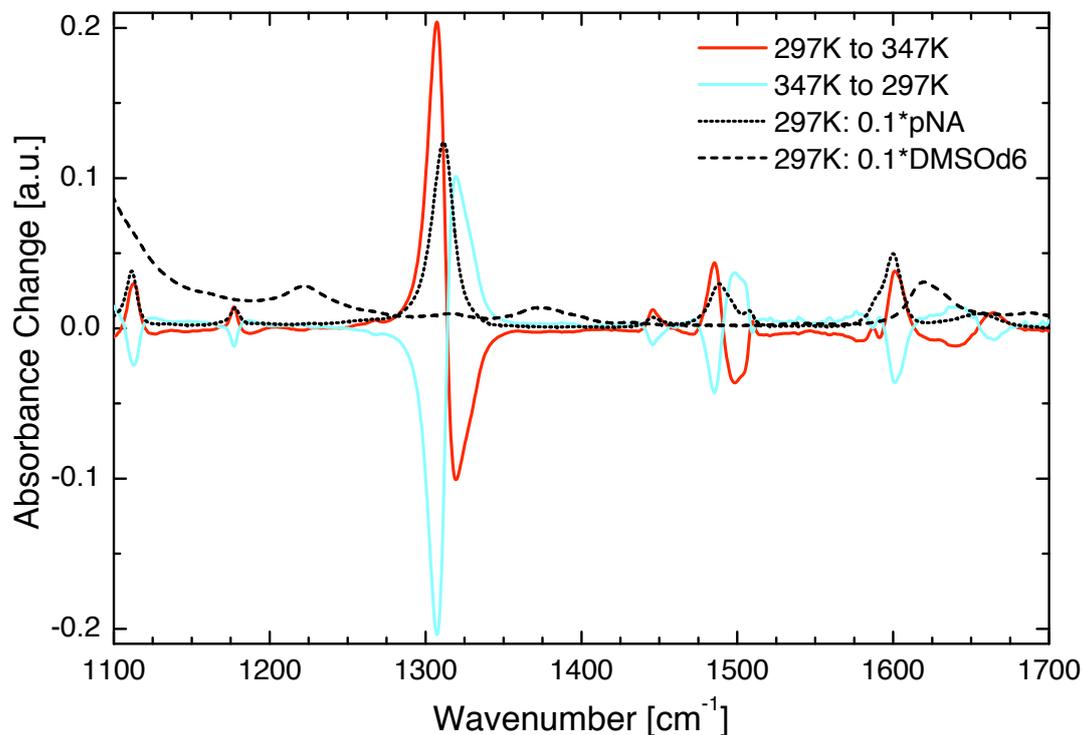


Abb. 4.18: Differenzspektren von pNA in DMSOd6 mit einer Temperaturdifferenz von 50 K. Zum Vergleich ist das Absolutspektrum (skaliert mit 0,1) von pNA und von DMSOd6 bei der Ausgangstemperatur 297 K eingezeichnet.

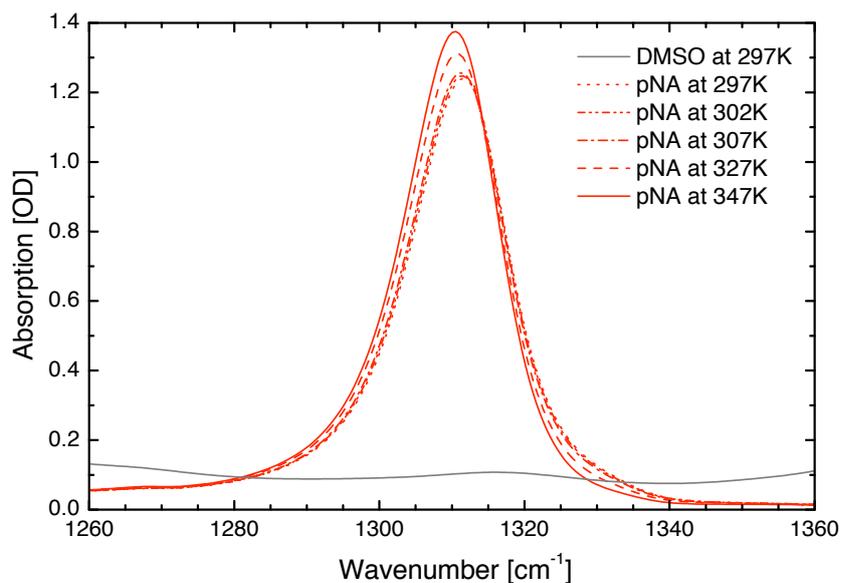


Abb. 4.19: Absolutspektren von pNA in DMSOd6 bei verschiedenen Temperaturen und das Spektrum des reinen Lösungsmittels bei der Ausgangstemperatur 297 K.

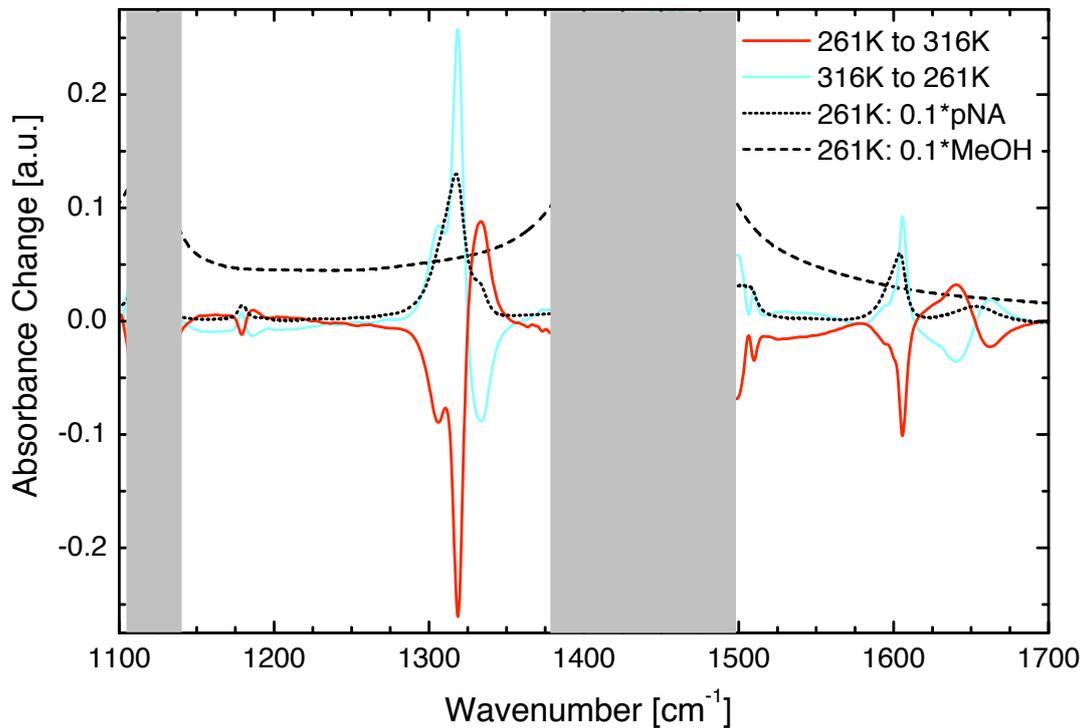


Abb. 4.20: Differenzspektren von pNA in Methanol mit einer Temperaturdifferenz von 55 K. Zum Vergleich ist das Absolutspektrum (skaliert mit 0,1) von pNA und von DMSO_{d6} bei der Ausgangstemperatur 261 K eingezeichnet.

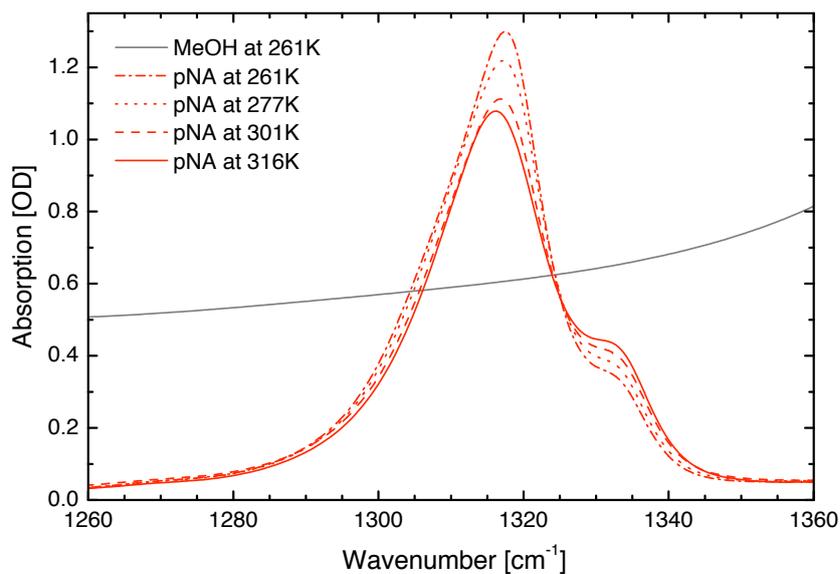


Abb. 4.21: Absolutspektren von pNA in Methanol bei verschiedenen Temperaturen. Zum Vergleich ist das Spektrum des reinen Lösungsmittels bei der Ausgangstemperatur 261 K eingezeichnet.

4.4.1 pNA in DMSOd6: Temperaturabhängigkeit

Es wurden die spektralen Veränderungen durch Temperaturdifferenzen von 5, 10, 30 und 50 K bei pNA in DMSOd6 gemessen, siehe Abb. 4.18. Die Ausgangstemperatur betrug 297 K. Durch Addition des Absolutspektrums bei der Ausgangstemperatur zum Temperaturdifferenzspektrum lässt sich das Absolutspektrum der Zieltemperatur herstellen und die Verschiebung des Maximums daraus bestimmen, siehe Abb. 4.19. Die Verschiebung betrug etwa eine Wellenzahl für 50 K.

4.4.2 pNA in Methanol: Temperaturabhängigkeit

Temperaturabhängige stationäre IR-Messungen an pNA in Methanol wurden von 261 auf jeweils 277, 301 und 316 K durchgeführt, also Temperaturdifferenzen von 16, 40 und 55 K, siehe Abb. 4.20. Das Differenzspektrum weist bei Erwärmung ein Minimum bei 1306 cm^{-1} und bei 1318 cm^{-1} auf, sowie ein Maximum bei 1335 cm^{-1} . Die Signatur des Differenzspektrums von pNA in Methanol ist damit komplexer als bei pNA in DMSOd6. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Hauptbande scheinbar zu größeren Wellenzahlen, was im Widerspruch zu den zeitaufgelösten IR-Messungen in Methanol und auch zu den temperaturabhängigen Messungen in DMSOd6 stehen würde. Die Absolutspektren in Abb. 4.21 zeigen jedoch, dass die Hauptbande bei 1317 cm^{-1} , wie ursprünglich erwartet, eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen um etwa $1,2\text{ cm}^{-1}$ je Temperaturerhöhung um 50 K erfährt. Die Intensität der Hauptbande entwickelt sich jedoch genau entgegengesetzt zu der in DMSOd6.

4.4.3 Extrapolation der temperaturabhängigen Verschiebungen

Die beobachteten Verschiebungen durch eine Temperaturänderung bei den temperaturabhängigen Experimenten lassen einen Vergleich mit den gemessenen Verschiebungen bei zeitaufgelösten IR-Messungen zur Bestimmung einer Modentemperatur zu. Aufgrund der temperaturabhängigen Messwerte nehmen wir einen linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und Verschiebung für einen solchen Vergleich an. Eine solche Abschätzung der verschiebungsabhängigen Temperatur aus der Gleichgewichtssituation berücksichtigt nicht, dass es sich bei den zeitaufgelösten Messungen um Nichtgleichgewichtsverteilungen der Besetzung der Schwingungsmoden kurz nach der inneren Konversion handeln kann. Obwohl das Molekül sicher mit seiner Umgebung noch nicht im Gleichgewicht steht, kann unter der Annahme, dass es kurz nach der IC bereits molekulintern equilibriert ist, eine vom Beobachtungszeitpunkt abhängige interne Temperatur extrapoliert werden [Koz04, Koz05].

Die Verschiebung für pNA in DMSOd6, die bei den zeitaufgelösten IR-Messungen beobachtet wurde, liegt bei ca. -28 cm^{-1} , siehe Abb. 4.17(a). Mit einer temperaturabhängigen Verschiebung von $-2,19 \pm 0,43\text{ cm}^{-1}$ pro 100 K ergibt sich bei einer linearen Extrapolation eine Anfangstemperatur bei der zeitaufgelösten Messung von $1575 \pm 250\text{ K}$, siehe Abb. 4.22.

Die beobachtete Verschiebung von pNA in Methanol bei den zeitaufgelösten IR-Messungen liegt bei ca. -29 cm^{-1} , siehe Abb. 4.17(a). Die temperaturabhängige Verschiebung der Maxima beträgt $-2,25 \pm 0,32\text{ cm}^{-1}$ pro 100 K. Eine lineare Extrapolation mit diesen Werten ergibt eine Temperatur von etwa $1585 \pm 180\text{ K}$, siehe Abb. 4.22.

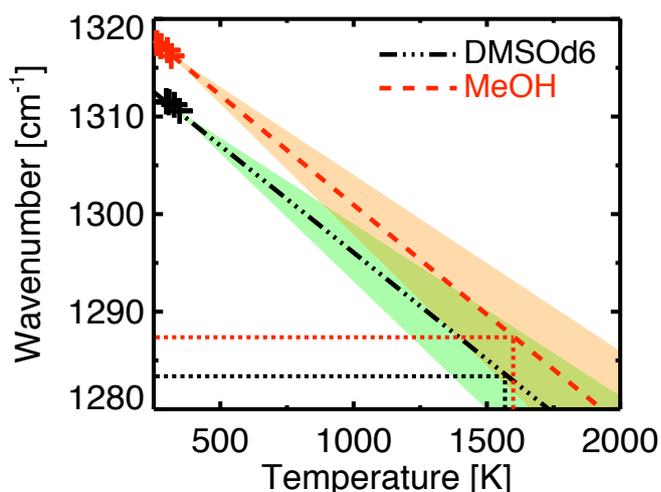


Abb. 4.22: Lineare Extrapolation der temperaturabhängigen Verschiebung der Absorptionsmaxima bei pNA in DMSOd6 und in Methanol. Die Unsicherheit der linearen Anpassung im Bereich 260-360 K beträgt ca. 20%.

4.5 Ramanspektroskopie im Vergleich zur IR-Spektroskopie bei pNA

Die Schwingungsmode bei $1310\text{--}1317\text{ cm}^{-1}$, siehe Kap. 4.1, hat nicht nur einen hohen Absorptionsquerschnitt im IR, sondern dominiert auch das Ramanspektrum, wobei das Maximum in Abhängigkeit von der Messmethode um wenige Wellenzahlen verschoben ist.

Bei pNA in DMSOd6 wurde im cw-IR-Spektrum das Maximum zu $1311,5\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Dies liegt im Bereich der Werte für pNA in DMSO mit 1310 cm^{-1} beim resonanten anti-Stokes- und 1312 cm^{-1} für das resonante Stokes-Ramansignal [Koz02]. Bei pNA in Methanol liegt das Maximum des nicht resonanten Stokes-Ramanspektrums bei 1314 cm^{-1} [Mor01] bzw. des nicht resonanten anti-Stokes-Ramansignales bei 1315 cm^{-1} [An02] und bei cw-IR-Messungen bei 1317 cm^{-1} . Es ließ sich bisher nicht klären, ob dieser kleine Unterschied von ca. $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ signifikant oder die Folge eines systematischen Fehlers ist. Ähnliche kleine Unterschiede bei der Bestimmung des Maximums von einigen Wellenzahlen zwischen Raman- und IR-Messungen sind in einigen Veröffentlichungen über pNA zu finden, z.B. wird für pNA in Acetonitril bei [Koz02] das Maximum im IR mit 1317 cm^{-1} und das für Raman mit 1315 cm^{-1} angegeben.

4.5.1 Nicht resonante anti-Stokes-Ramanmessung bei pNA in Methanol

An unserem Lehrstuhl wurden bereits vor den IR-Messungen zeitaufgelöste nicht resonante anti-Stokes-Ramanmessungen an pNA in Methanol durchgeführt [An02]. Die Zeitauflösung dieses Ramanexperimentes betrug 480 fs , die Anregungswellenlänge lag bei 407 nm , die Abtastwellenlänge bei 815 nm und die spektrale Breite des Abtastimpulses betrug etwa 3 nm , d.h. 45 cm^{-1} . Die Auswertung der Spektren erfolgte zu jedem Verzögerungszeitpunkt durch eine Anpassung mit einer asymmetrischen Gaußfunktion, genauso wie bei den oben vorgestellten Absorptionsspektren der Messungen im MIR. Zwei Parameter der asymmetrischen Gaußanpassung, die Amplitude und die spektrale Lage des Maximums, sind in Abb. 4.23 gegen die Zeit aufgetragen.

4 Energierelaxation in *para*-Nitroanilin (pNA)

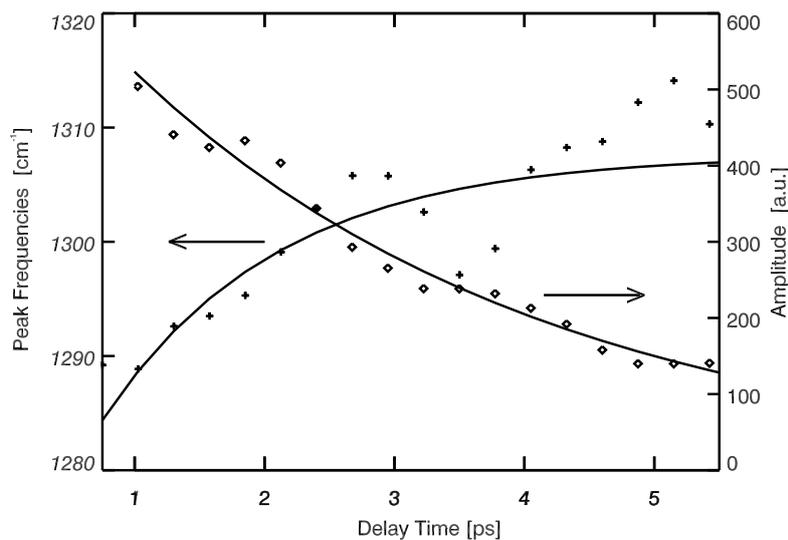


Abb. 4.23: Ergebnisse der zeitaufgelösten nicht resonanten anti-Stokes-Ramanmessung von pNA in MeOH, Abb. nach [An02]. Dargestellt wird die Entwicklung des Bandenparameters Amplitude (offene Kreise) und die spektrale Lage des Bandenmaximums (Pluszeichen). Die durchgezogenen Linien stellen einfache exponentielle Anpassungen dar.

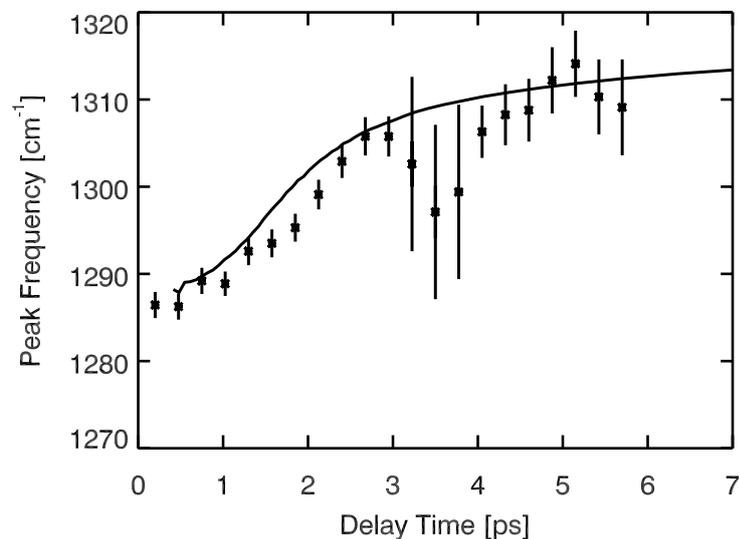


Abb. 4.24: Ergebnisse der zeitaufgelösten nicht resonanten anti-Stokes-Ramanmessung im Vergleich mit unserer Messung im mittleren infraroten Spektralbereich bei pNA in MeOH, Abb. aus [Sch04b]. Dargestellt wird die Entwicklung der spektralen Lage des Maximums. Raman: Kreuze mit Fehlerbalken, IR: durchgezogene Linie.

Die mit sub-Pikosekunden-Zeitauflösung durchgeführten nicht resonanten anti-Stokes-Ramanmessungen in [An02] zeigen einen in etwa monoexponentiellen Zerfall der schwingungsangeregten Bande bei 1315 cm^{-1} mit einer Zeitkonstanten von ca. 3 ps und eine Relaxation der instantanen Rotverschiebung um etwa -25 cm^{-1} mit einer Zeitkonstanten von ca. 1 ps.

Dieses Ergebnis deckt sich gut mit unseren Werten der zeitaufgelösten Messungen im MIR [Sch04b], siehe Abb. 4.23. Insbesondere bei biexponentieller Anpassung stimmt die Verschiebung des Maximums im IR mit einer Zeitkonstanten von 1,1 ps (67 % Anteil) gut mit der Ramanmessung überein. Es bleibt dann noch, eine andere Ursache für die Zeitkonstante von 4,8 ps zu finden.

Das anti-Stokes-Ramansignal ist bis etwa 6 ps messbar, d.h. anschließend ist keine Besetzung der sym. NO_2 -Streckmode mehr beobachtbar. Unabhängig von der Besetzung der sym. NO_2 -Mode ist das IR-Signal bis zur vollständigen Relaxation der Bande beobachtbar. Somit liefern die IR-Messungen zusätzliche Daten zu späten Verzögerungszeiten, z.B. über die Verschiebung des Maximums.

4.5.2 Resonante anti-Stokes-Ramanmessungen bei pNA in DMSO

Resonant bezieht sich bei Ramanmessungen auf die Wellenlänge des Abtastimpulses, die im Bereich einer elektronischen Absorption liegt, siehe Kap. 2.2. Der wichtigste Vorteil von resonanten gegenüber nicht resonanten Ramanmessungen liegt in der Resonanzüberhöhung (Signalverstärkung) einiger weniger Schwingungsmoden, die dadurch besser untersucht werden können. Nachteil ist, dass nicht resonanzüberhöhte Moden meistens nicht mehr beobachtbar sind.

Studie A

In [Koz02] wurde pNA in DMSO mit resonanter Ramanmessmethode untersucht. Bei diesen Messungen wurde die Probe bei 427 nm angeregt und bei 380 nm abgetastet (resonante anti-Stokes- und Stokes-Streuung). Die Impulslänge wurde mit jeweils etwa 1 ps angegeben, die Zeitauflösung aus der Kreuzkorrelationszeit beträgt demnach etwa 1,4 ps.

Die Entwicklung des spektralen Bandenintegrals des resonanten anti-Stokes-Ramansignals wurde für die Banden bei 1510, 1310 und 810 cm^{-1} analysiert. Ein solches anti-Stokes-Bandenintegral gibt die Besetzung einer angeregten Schwingungsmode wieder.

Die Entwicklung des Bandenintegrals um 1310 cm^{-1} zeigt im resonanten anti-Stokes-Ramansignal erst einen Anstieg mit einer Zeitkonstanten von $0,8 \pm 0,4$ ps und danach einen Abfall mit 7 ± 1 ps. Demnach wird sie zunächst angeregt und anschließend zerfällt der angeregte Schwingungszustand wieder. Die Bedeutung des spektralen Integrals eines transienten Spektrums im IR ist noch nicht verstanden, so dass hier kein Vergleich der Integrale durchgeführt wird.

Interessant ist noch die spektrale Verschiebung des Maximums im IR, die eine ähnliche Zeitkonstante mit 3,5 ps aufweist wie die Besetzung der Bande um 860 cm^{-1} im resonanten anti-Stokes-Ramansignal, die mit $4,3 \pm 0,6$ ps angegeben wird. Die Zerfallszeitkonstante bei 860 cm^{-1} ist wie die bei 1310 cm^{-1} mit 7 ± 1 ps angegeben worden.

Interpretationsschwierigkeiten bei resonanter anti-Stokes-Ramanstreuung

Mit neuen Veröffentlichungen aus der gleichen Arbeitsgruppe wie oben in Studie A, werden die dort vorgestellten Ergebnisse der Messungen relativiert: In [Koz05, Koz04] wird bei resonanten Ramanmessungen am Molekül TINUVIN gezeigt, dass die Bandenform einen großen Einfluss auf die Interpretation von Ergebnissen aus Ramanmessungen hat. Sie stellen dabei eine Auswertemethode vor, die Bandenform und Verhältnis der Amplitude von anti-Stokes- zu Stokes-Signal berücksichtigt. Im Rahmen dieser neueren Erkenntnisse müssen die obigen Aussagen aus [Koz02] überprüft bzw. neu ausgewertet werden. Dies könnte zu veränderten Zeitkonstanten führen.

Studie B

In [Gun05] wurde eine resonante anti-Stokes-Ramanmessung an pNA in DMSO durchgeführt. Anregungs- und Abtastwellenlänge lagen bei den Wellenlängen 396 nm, 403 nm und 415 nm, wobei die Unterschiede zwischen diesen drei Messungen sehr gering waren. Auf die Interpretationsschwierigkeiten, siehe oben, wurde nicht eingegangen.

Das Bandenintegral bei 1310 cm^{-1} zerfällt mit einer Zeitkonstante von $5,2 \pm 1$ ps und zeigt keine Abhängigkeit von der Wellenlänge des Ramanimpulses. Das resonante anti-Stokes-Ra-

mansignal ist nach etwa 10 ps fast vollständig abgeklungen.

Das Bandenmaximum der Ramanmessung liegt bei 1 ps bei -1282 cm^{-1} und schiebt auf 1308 cm^{-1} bei 10 ps. Diese Verschiebung wurde mit einer monoexponentiellen Zeitkonstante von $4,6 \pm 0,7$ ps angepasst. Die Zerfallszeitkonstante unterscheidet sich somit kaum von der des Bandenintegrals. Im Vergleich dazu liegen die Zerfallszeitkonstanten im IR für die Verschiebung bei 3,4 ps (monoexponentiell) bzw. bei 1,9 ps und 5,7 ps (biexponentiell).

4.6 Interpretation der zeitaufgelösten Messergebnisse im IR bei pNA in Toluol

Das am wenigsten polare Lösungsmittel von den vier untersuchten pNA-Lösungen ist Toluol. Ein grober Trend, dass bei pNA in unpolaren Lösungsmitteln die Bande bei $1328\text{--}1337\text{ cm}^{-1}$ allgemein intensiver ist als die bei $1310\text{--}1317\text{ cm}^{-1}$, lässt sich bereits aus einer Studie erkennen, die pNA in verschiedenen Lösungsmitteln vergleicht [Sch86]. Die Mode bei 1335 cm^{-1} von pNA in Toluol ist erwartungsgemäß deutlich stärker als die Mode bei 1310 cm^{-1} , welche die Spektren der hier untersuchten polaren Lösungsmittel dominiert, siehe Abb. 4.10 und 4.11. Im Folgenden wird die zeitaufgelöste Messung im mittleren Infraroten von pNA in Toluol als Beispiel für pNA in einem unpolaren Lösungsmittel vorgestellt und diskutiert.

Ergebnisse zeitaufgelöster Spektroskopie im mittleren IR an pNA in Toluol

Deutliche Unterschiede bei der Zeitentwicklung von pNA in Toluol zu pNA in den drei untersuchten polaren Lösungsmitteln sind in Abb. 4.12 bei den zeitaufgelösten Messungen zu erkennen. Bereits in dieser Konturdarstellung sieht man, dass sich die stärksten Absorptionsänderungen innerhalb der ersten 400 fs vollziehen, bei 1335 cm^{-1} von etwa -3 mOD am Zeitnullpunkt auf nur noch $-1,1\text{ mOD}$ bei 0,4 ps. Anschließend bleibt das Differenzspektrum nahezu konstant bis zum spätesten Verzögerungszeitpunkt von 2 ns. Diese Konstanz in den ersten 10 ps von pNA in einem unpolaren Lösungsmittel unterscheidet sich deutlich von den in polaren Lösungsmitteln beobachteten starken Veränderungen.

Bei Betrachtung ausgewählter Zeitschnitte der zeitaufgelösten Messdaten von pNA in Toluol fällt auf, siehe Abb. 4.25, dass das Ausbleichspektrum sich spektral geringfügig vom cw-IR-Spektrum im Bereich von $1280\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ unterscheidet und die beiden Banden verschieden stark ausgebleicht sind. Eine grobe Abschätzung lässt für die Bande 1310 cm^{-1} auf ein etwa 1,5 mal stärkeres Ausbleichen schließen als bei der Bande 1335 cm^{-1} .

Obwohl das Differenzspektrum im Rahmen der Messgenauigkeit im Wesentlichen konstant bleibt, wird hier noch auf geringe Änderungen im Bereich von 0,1 mOD eingegangen. Zwischen 0,4 ps und 20 ps reduziert sich bei Bande 1310 cm^{-1} die Amplitudenhöhe von 0,6 auf 0,4 mOD. Bei Bande 1335 cm^{-1} ist von 20 ps auf 2 ns eine geringfügige Änderung der Amplitudenhöhe von 1,1 auf 0,95 mOD zu beobachten. Eine mögliche Verschiebung und Entwicklung der spektralen Breite ist nicht zuverlässig zu ermitteln, da das Ausbleichspektrum aus den zeitaufgelösten Daten der IR-Messung am Zeitnullpunkt oder aus einem entsprechend skalierten cw-IR-Spektrum nicht eindeutig zu bestimmen war.

Obwohl die IC von pNA in Toluol bisher noch nicht bestimmt wurde, ist für die Zeitentwicklung die Kombination von ISC und IC entscheidend. Da in polaren wie unpolaren Lösungsmitteln die Kombination von IC und ISC sehr schnell (wenige 100 fs) abgeschlossen

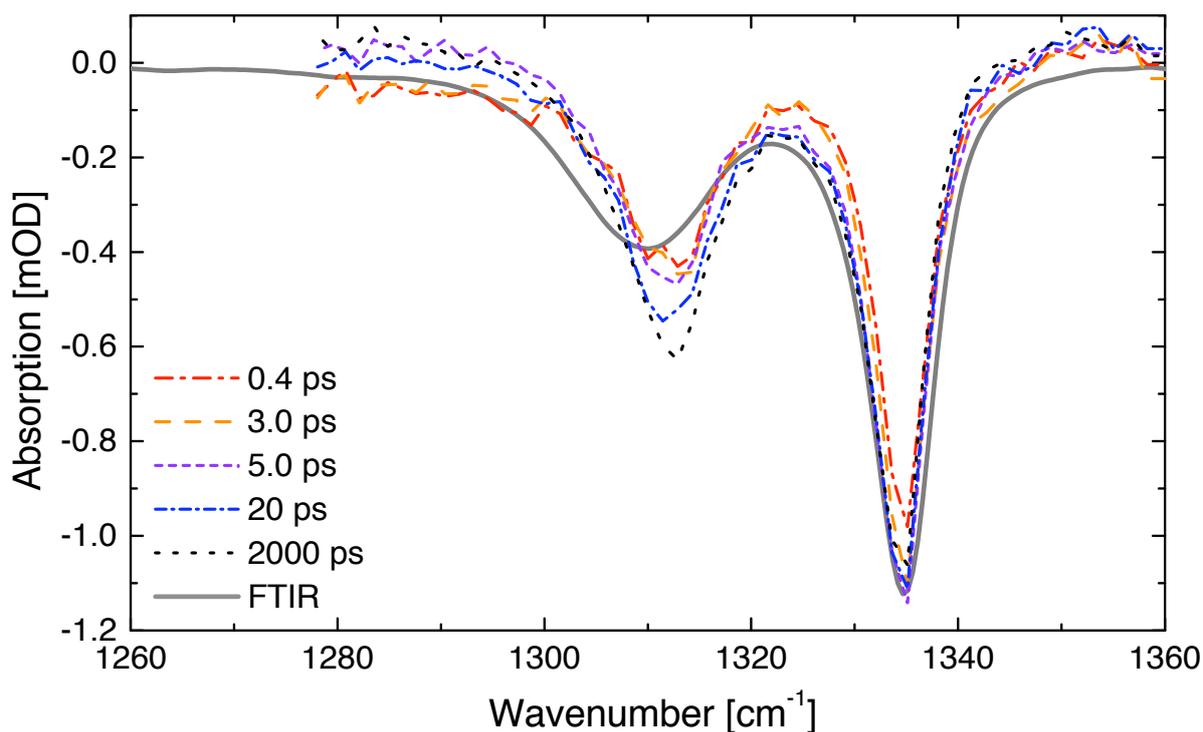


Abb. 4.25: Zeitschnitte der Differenzspektren der zeitaufgelösten Messung im Vergleich zu einem negativ skalierten cw-IR-Spektrum bei pNA in Toluol.

ist [Tho98], kann daraus gefolgert werden, dass dies auch bei pNA in Toluol spätestens nach 0,4 ps der Fall ist.

Triplettbildung bei pNA in unpolaren Lösungsmitteln

Nach 0,4 ps können keine deutlichen Abkühleffekte bei pNA in Toluol beobachtet werden. Dies deutet auf einen geringen Anteil IC hin im Vergleich zu ISC und damit einer Zeitkonstante für den Übergang in den ISC, die kürzer ist, als die für IC. Dazu müssen die Zustände energetisch so liegen, dass der ISC nach El-Sayed-Regeln [ES68] erlaubt ist und sehr effizient ablaufen kann. Das nahezu konstante Spektrum im beobachteten Zeitbereich von etwa 0,4 ps bis zu 2 ns ist typisch für eine hohe Triplettausbeute, da Zerfallszeiten von Tripletzuständen bei pNA im Bereich von mehreren zehn bis über hundert Nanosekunden liegen, siehe Kap. 4.1.1.

Triplettbildung in pNA wurde im ultravioletten bis sichtbaren Spektralbereich bereits in unpolaren Lösungsmitteln und in Gasphase beobachtet [Tho98, Wol77, Sch96], so dass ein hoher Anteil an Triplettbildung auch bei pNA in Toluol zu erwarten ist. Dies ist in voller Übereinstimmung mit den obigen Ergebnissen, dass kaum Energie aus der optischen Anregung durch IC in eine heiße Besetzung der Grundzustandsbanden übertragen wird, sondern durch ISC die Energie in den Tripletzustand und dessen aktive Moden gelangt.

4.7 Diskussion von pNA in polaren Lösungsmitteln

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Absorptionsverhalten der sym. NO₂-Mode in verschiedenen Lösungsmitteln nach optischer Anregung zeitaufgelöst im mittleren Infraroten beobachtet, sowie Lösungsmittel und Temperaturabhängigkeiten untersucht. Außerdem wurden die IR-Messergebnisse mit zeitaufgelösten anti-Stokes-Ramanmessergebnissen verglichen.

Bei der Diskussion der Ergebnisse wird versucht, die im mittleren IR beobachteten Änderungen der symmetrischen NO₂-Streckschwingungsmode zu verstehen. Der Einfluss koppelnder Moden, des Energieübertrags von pNA auf ein polares Lösungsmittel und von Wasserstoffbrückenbindungen wird diskutiert und die Messdaten mit einem Modell verglichen.

4.7.1 Potentialverlauf der beobachteten Mode aus Infrarot- und Ramanexperimenten

Aus den Ergebnissen der Raman- und IR-Messungen lassen sich Aussagen bzgl. des Potentialverlaufs der symmetrischen NO₂-Streckschwingung und ihrer Kopplungen gewinnen, die wir z.T. schon in [Sch04b] veröffentlicht haben.

In [An02] wurde mit nahresonanter Ramanspektroskopie die spektrale Lage des Obertons der sym. NO₂-Streckmode bestimmt. Das Maximum des Obertons ist gegenüber der Grundmode um weniger als etwa -1 cm^{-1} verschoben. Um diese Verschiebung mit der bei der zeitaufgelösten nicht resonanten anti-Stokes-Raman- und der IR-Messung gefundenen Verschiebung (ca. -25 cm^{-1} bei pNA in Methanol) in Einklang zu bringen, müsste eine Besetzung dieser Mode mit einer Schwingungsquantenzahl von ca. 25 erfolgen. Auch die gesamte Energie des anregenden Lichtquants bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ von ca. 25000 cm^{-1} reicht nicht ganz dazu aus, diese eine Mode so stark anzuregen. Da zudem die Bande bei 1317 cm^{-1} nicht die einzige angeregte Schwingungsmode ist, kann eine hohe Besetzung dieser Bande als wesentliche Ursache für diese starke Verschiebung ausgeschlossen werden.

Es wurden aufbauend auf einer Normalmodenanalyse, siehe Kap. 4.1.2, Berechnungen zur Anharmonizität der symmetrischen NO₂-Streckschwingung durchgeführt. Die Berechnung der Energie des Moleküls in verschiedenen stark ausgelenkten Zuständen der NO₂-Mode haben gezeigt, dass diese Mode auch bei höherer Anregung harmonisch bleibt und damit die Ergebnisse der Obertonmessung bestätigt.

Aus den zeitaufgelösten nicht resonanten Anti-Stokes-Ramanexperimenten an pNA in Methanol [An02] geht hervor, dass sich diese Mode bereits nach etwa 6 ps wieder im Grundzustand befindet. Dagegen ist bei der IR-Messung bis zu ca. 20 ps ein klares Differenzsignal messbar [Sch04b], siehe Abb. 4.24. Es wird also noch ein IR-Signal gemessen, obwohl die Ramanmessung bereits ergeben hat, dass sich die NO₂-Mode nach etwa 6 ps wieder im Schwingungsgrundzustand befindet.

Unserer Meinung nach bedeutet dieses Ergebnis zusammen mit der oben bereits festgestellten starken Harmonizität der sym. NO₂-Streckmode, dass ein anderer Effekt als eine angeregte sym. NO₂-Streckmode zum beobachteten Differenzsignal in der IR-Messung beiträgt. Dabei handelt es sich offensichtlich um mindestens eine außerdiagonal-anharmonisch gekoppelte Mode, siehe Abb. 4.26. Bei den ankoppelnden Moden sollte es sich um niederfrequenterere

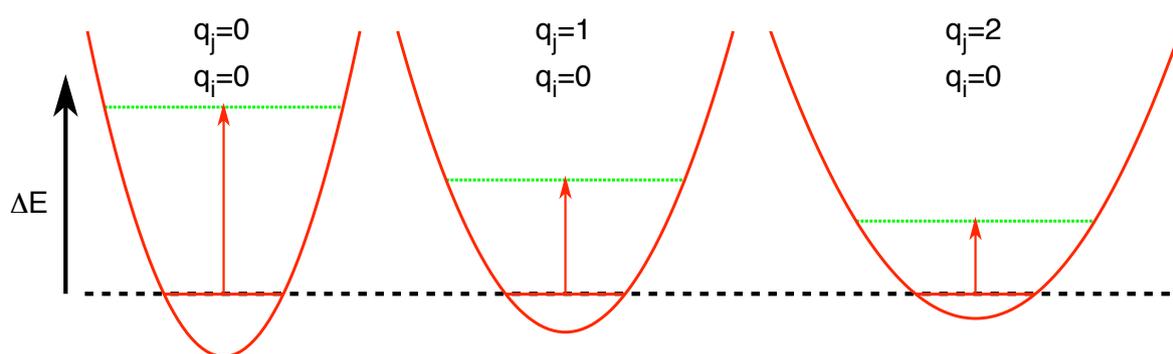


Abb. 4.26: Gezeigt wird die vermutete Abhängigkeit des Potentials der symmetrischen NO_2 -Streckschwingung, Mode q_i , von einer niederfrequenteren Mode q_j . Mit steigender Anregung der Mode q_j wird das Potential von q_i abgeschwächt, bleibt jedoch nahezu harmonisch.

Moden handeln als die beobachtete sym. NO_2 -Mode, da diese bei geringerer Molekültemperatur noch mit höherer Wahrscheinlichkeit angeregt sind. Die sym. NO_2 -Streckmode wäre somit ein Sensor für nicht direkt beobachtete niederfrequente Moden.

4.7.2 Quantenmechanische Rechnung zur außerdiagonal-anharmonischen Kopplung

Aufbauend auf einer Normalmodenanalyse, siehe Kap. 4.1.2, wurde eine Abschätzung des Einflusses ausgelenkter, d.h. angeregter niederfrequenter Moden auf das Potential der sym. NO_2 -Streckschwingung durchgeführt [Gil04]. Dabei ist bei der Bewertung zu beachten, dass die Rechnung für pNA in Vakuum durchgeführt und somit keine polare Umgebung berücksichtigt wurde. Die Frequenzen und Verschiebungen sind daher nur als grobe Anhaltspunkte zu möglichen Kopplungen zu betrachten.

| Mode j | Frequenz $\tilde{\nu}_j$ [cm^{-1}] | Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{ij}$ [cm^{-1}] | Charakter der Mode |
|----------|---|--|---|
| 1 | 75 | -28 | $\delta(\text{NO}_2\text{-twisting})$ |
| 15 | 757 | -9 | $\gamma(\text{NO}_2\text{-wagging}), \gamma(\text{ph-4})$ |
| 24 | 1138 | +10 | $\nu(7a, \text{ph-NO}_2), \nu(\text{ph-1})$ |
| 26 | 1210 | -26 | $\delta(\text{CH-9a}), \nu(\text{ph-1})$ |

Tabelle 4.5: Einige der am stärksten außerdiagonal-anharmonisch an die sym. NO_2 -Streckschwingung, Mode i , koppelnden niederfrequenten Moden j . Sie wurden mit quantenmechanischen (DFT) Rechnungen bestimmt, wobei im Wesentlichen nur Moden untersucht wurden, die eine Verbindung mit der NO_2 -Mode erwarten ließen. Als Frequenz einer Mode j wird die harmonische Frequenz $\tilde{\nu}_j$ angegeben, die Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{ij}$ bezieht sich auf den Einfluß einer mit einem Quant angeregten Mode j auf die Frequenz der Mode i . Der Charakter der Mode wurde [Koz02] entnommen, deren Bezeichnung der Konvention [Var69] folgt. Die Schwingungsformen sind definiert mit: ν Streck, δ Deformation in der Ebene und γ Deformation außerhalb der Ebene.

Einige Ergebnisse sind in Tab. 4.5 zu sehen, wobei nur Moden mit einer Verschiebung größer $\pm 9 \text{ cm}^{-1}$ berücksichtigt wurden. Eine Verschiebung um die beobachteten ca. 15, 29 und 28 cm^{-1} in Wasser, Methanol und DMSO₆ ist bei Anregung einiger niederfrequenter Moden nach diesen Ergebnissen auch theoretisch nachzuvollziehen.

4.7.3 Modellfunktion für außerdiagonal-anharmonische Schwingungskopplungen

Molekültemperatur und die Besetzung von Schwingungsmoden

Die Besetzung der Schwingungsmoden kann im thermischen Gleichgewicht durch eine Boltzmannverteilung betrachtet werden. Der Boltzmannverteilungsfaktor für Schwingungsquanten in Abhängigkeit der Temperatur lautet:

$$\frac{N_u}{N_l} = e^{-\frac{hc\Delta\tilde{\nu}}{k_B T}} \quad (4.1)$$

Dabei ist N_u/N_l das Besetzungsverhältnis des Schwingungsniveaus N_u zum niederenergetischeren N_l bei Temperatur T , und $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Wellenzahldifferenz der Energieniveaus.

Bei einer Temperaturerhöhung von 300 auf 350 K ändert sich der Boltzmannfaktor für die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Schwingungsmode bei 1320 cm^{-1} um 0,03%. Die gleiche Temperaturerhöhung bei einer Mode bei 490 cm^{-1} ändert den Faktor um 0,2% und bei einer Schwingung von 100 cm^{-1} um 4%. Somit werden durch die Temperaturerhöhung um 50 K im Wesentlichen niederfrequente Moden angeregt.

Modellfunktion der Auswirkung von Kopplungen auf die Spektren von Absorptionsbanden

Die folgende Modellfunktion soll zum besseren Verständnis der Auswirkung außerdiagonal-anharmonischer Kopplungen auf die betrachtete Mode beitragen. Dazu wird die Besetzung der beobachteten Mode und die Wechselwirkung aller anderen besetzten Moden auf diese Mode betrachtet (4.2). Sie basiert auf der Gleichung 3b aus [Ham97b], nur dass die dort verwendete Deltafunktion durch ein Gaußprofil ersetzt wurde. Die Modellfunktion berücksichtigt die Boltzmannbesetzungsfaktoren bei gegebener Temperatur. Die Kopplung einer hochfrequenten Mode an f verschiedene niederfrequente Moden ergibt folgende Formel:

$$A_k(\nu) = \sum_{n_k=0}^{q-2} \left[\left((\alpha(n_k, k) - \alpha(n_k + 1, k))(n_k + 1) \right) \right] \quad (4.2)$$

$$\times \sum_{\substack{n_i=0 \\ i \neq k}}^{q-2} \left[\left(\prod_{\substack{i=0 \\ i \neq k}}^{f-1} \alpha(n_i) \right) \times \exp \left(-\frac{\left(\nu - \nu_k - 2x_{kk}n_k - \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq k}}^{f-1} x_{ik}n_i \right)^2}{w^2} \right) \right] \quad (4.3)$$

$$\alpha(n_y) = \frac{\exp \left(-\frac{n_y \cdot \nu_y}{k_B \cdot T} \right)}{\sum_{n_q=0}^{q-1} \exp \left(-\frac{n_q \cdot \nu_y}{k_B \cdot T} \right)}$$

Das Ergebnis der Simulation ergibt die Absorption A_k der untersuchten hochfrequenten Bande ν_k in Abhängigkeit der Abtastfrequenz ν . Es werden bis zu q Schwingungsquanten betrachtet, die auf f niederfrequenteren Moden der Frequenzen ν_x mit $x = 1, 2, \dots, f$ bei vorgegebener Temperatur T verteilt werden können. Das gemessene Signal zur Zeit t sollte ein ähnliches Differenzspektrum aufweisen, wie die Differenz zwischen einer heißen Mode der Temperatur T und der Mode bei Zimmertemperatur T_0 .

Beispiel der Kopplung dreier niederfrequenter Moden an eine höherfrequente

In Abb. 4.27 sind Spektren, die mit der Modellfunktion (4.2) bei den Temperaturen 300 und 1500 K berechnet wurden, sowie ein daraus gebildetes Differenzspektrum zu sehen. In die Berechnung für eine Mode bei 1317 cm^{-1} flossen folgende Parameter ein: Es wurden drei niederfrequenteren Moden berücksichtigt mit den Wellenzahlen $\tilde{\nu}_i$ gleich 500, 660 und 800 cm^{-1} und Verschiebungskopplungen $x_k(i)$ $-9, -18$ und -26 cm^{-1} pro Schwingungsquant. Für die spektrale Breite bei 0 K wurden $11,1 \text{ cm}^{-1}$ angenommen.

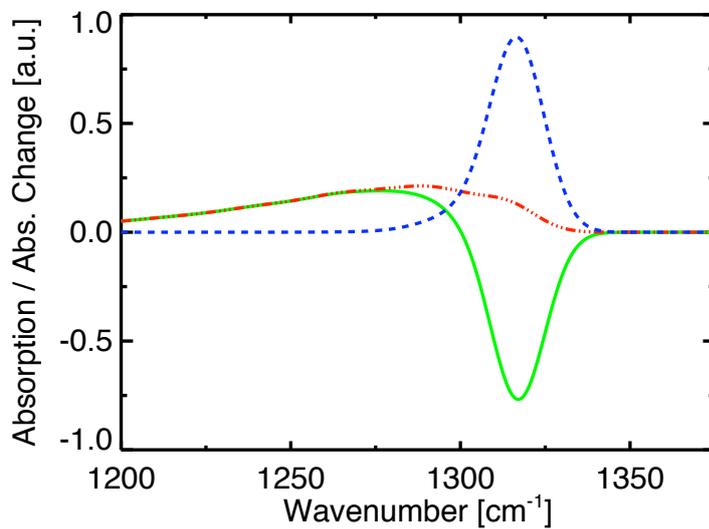


Abb. 4.27: Absorptionsspektren der Modellfunktion (4.2) bei 300 K (gestrichelt) und 1500 K (strichpunktiert) und deren Differenz (durchgezogen); für weitere Parameter, siehe Text.

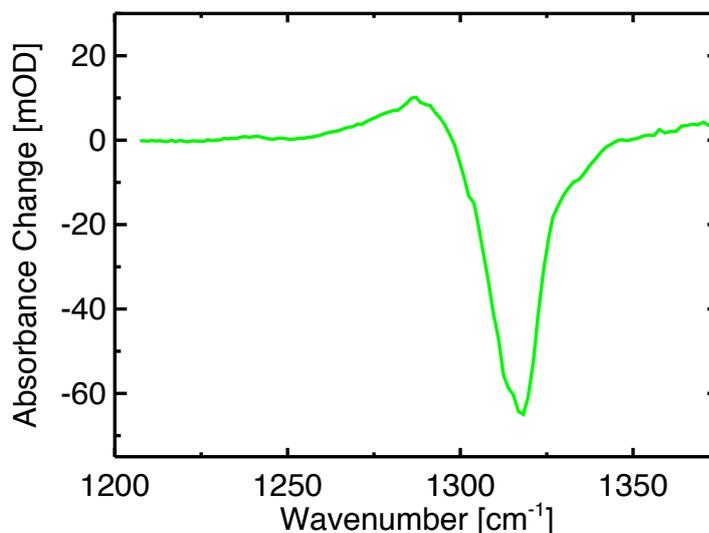


Abb. 4.28: Das hier gezeigte IR-Differenzspektrum stammt aus der Messreihe von pNA in Methanol zum Zeitpunkt 0,95 ps.

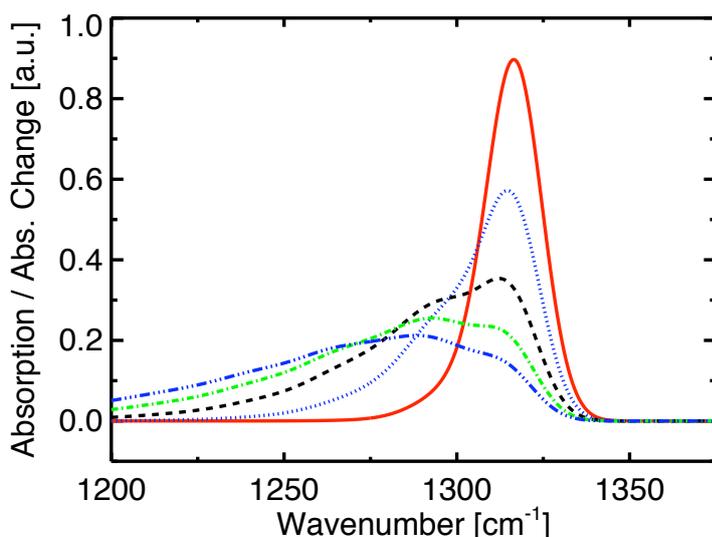


Abb. 4.29: Absorptionsspektren der Modellfunktion (4.2) in Abhängigkeit der Temperatur bei 300 K (durchgezogen), 500 K (gepunktet), 700 K (gestrichelt), 900 (gestrichpunktet) und 1100 K (dreipunktgestrichelt). Parameter wie in Abb. 4.27.

Nach den bisherigen Ergebnissen wird vermutet, dass die sym. NO₂-Streckmode von pNA durch außerdiagonal-anharmonisch-koppelnde Moden beeinflusst wird. Das Differenzspektrum nach dieser Modellrechnung stimmt qualitativ gut mit der gemessenen spektralen Signatur bei 1317 cm⁻¹ nach der IC bei pNA im Lösungsmittel MeOH überein, siehe Abb. 4.27 und 4.28. Da in diese Modellfunktion noch sehr viele Parameter eingehen, ist eine Anpassung an die Messdaten mit einer Computerroutine schwierig gewesen. Der obige Vergleich zwischen Modell und Daten wurde daher mit Parametern, die nach den bisherigen Kenntnissen gewählt wurden, durchgeführt.

Verschiebung in Abhängigkeit der Temperatur

Bei den temperaturabhängigen Messungen, siehe Kap. 4.4, wurde für die Mode bei 1310-1317 cm⁻¹ in Abhängigkeit der gemessenen Verschiebung der Bande mittels linearer Extrapolation eine Temperatur abgeschätzt. Anhand des obigen Modells zur außerdiagonal-anharmonischen Kopplung wurden Spektren berechnet von 300 K bis 1100 K mit Temperaturabständen von jeweils 200 K, siehe Abb. 4.29. Sie zeigen eine Bandenverbreiterung und eine Verschiebung des Maximums mit Erhöhung der Temperatur. Wird das Maximum durch eine asymmetrische Gaußanpassung (B.2) in Abb. 4.29 bestimmt, so liegen die Maxima in etwa äquidistant in Abhängigkeit der linearen Temperaturänderungen. Eine lineare Extrapolation wie in Kap. 4.4.3 ist somit vertretbar.

4.7.4 Temperaturabhängige Verschiebung des Maximums der sym. NO₂-Streckmode

In [Kov00] wird für pNA in Wasser eine Abschätzung der initialen Temperatur von pNA nach Anregung bei 400 nm durchgeführt. Zunächst wurden dort die Spektren des zeitaufgelösten Anreg-Abtast-Experiments im sichtbaren Spektralbereich um das Ausbleichspektrum korrigiert, ähnlich wie es für die IR-Spektren in Kap. 4.4 durchgeführt wurde. Das Absorptionsintegral der Anregungsbande bleibt konstant bei Erwärmung, jedoch verschiebt sich das Maximum zu niedrigeren Wellenzahlen und die Bande wird spektral breiter. Es wurde ein Differenzspektrum von pNA in Wasser bei Raumtemperatur (290 K) und 360 K aufgenommen.

men. Es konnte mit einem transienten Absorptionsspektrum der zeitaufgelösten Messung bei 4 ps zur Übereinstimmung gebracht werden. Ausgehend von einem linearen Zusammenhang von Verschiebung und Breite mit der Temperatur wurde für das Absorptionsspektrum bei 1 ps eine Temperatur von 800-900 K gefunden. Eine Abschätzung aus zugeführter Anregungsenergie (25000 cm^{-1}) und Solvatationsenergie¹² (4000 cm^{-1}) ergibt mit der Wärmekapazität von pNA eine initiale Temperatur von $1400 \pm 50 \text{ K}$ [Kov00].

In Kap. 4.4 wurde im IR die spektrale Temperaturabhängigkeit der symmetrischen NO_2 -Streckmode untersucht. Für pNA in DMSO₆ und Methanol wurde die initiale Temperatur auf $1575 \pm 250 \text{ K}$ und $1585 \pm 180 \text{ K}$ aufgrund der spektralen Verschiebung aus den zeitaufgelösten Experimenten extrapoliert. Diese abgeschätzten initialen Temperaturen für pNA aus der linearen Extrapolation stimmen mit den Ergebnissen für pNA in Wasser der Femtosekunden-spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich und der energetischen Abschätzung gut überein. Auch die Zeitkonstanten der Kühlprozesse aus den Femtosekundenmessungen an pNA in [Kov01] stimmen mit den Zeiten der Relaxation der Verschiebung der sym. NO_2 -Streckmode im IR gut überein, siehe Tab. 4.4.

Die linearen Extrapolationen aufgrund der Temperaturänderungen im thermisch equilibrierten Zustand führten zu initialen Temperaturen, die durch die zugeführte Energie eines absorbierten Photons bei 400 nm erklärt werden können, falls sich pNA im thermischen Gleichgewicht befindet. Dies legt den Schluss nahe, dass bei pNA eine sehr schnelle ($\leq 1 \text{ ps}$) molekulinterne Energierelaxation stattfindet, die bereits kurz nach der IC abgeschlossen ist. Anschließend ist die Kühlung des in sich equilibrierten, jedoch heißen pNA-Moleküls durch Energieabgabe an das Lösungsmittel zu beobachten. Die Kühlungsgeschwindigkeit kann über die Verschiebung der sym. NO_2 -Streckmode beobachtet werden, da diese Mode ein Sensor für die Besetzung von anharmonisch-koppelnden niederfrequenten Moden ist.

In [Koz03] wurden bei resonanten anti-Stokes-Ramanmessungen von pNA in DMSO zu späteren Verzögerungszeiten ($> 15 \text{ ps}$) noch angeregte hochfrequente Moden beobachtet. Dies spricht gegen ein thermisches Verhalten von pNA kurz nach der IC, wie es oben vorgeschlagen wurde. Es sind jedoch nur wenige hochfrequente Moden schwach besetzt zu späten Zeiten.

Folgende Modellvorstellung könnte die übereinstimmenden Ergebnisse von [Kov00] und den hier vorgestellten mit den davon abweichenden von [Koz03] zusammen erklären:

1. Direkt nach der IC sind wenige hochfrequente Moden stark besetzt.
2. Diese hochfrequenten Moden geben zunächst schnell ihre Energie an niederfrequente Moden ab, weil die Schwingungsrelaxation für Niveaus mit höheren Quantenzahlen schneller ist.
3. Die niederfrequenten Moden kühlen durch Energieabgabe an das Lösungsmittel ab, was von [Kov00] und uns beobachtet wird.
4. In tiefen Quantenzahlen der hochfrequenten Moden bleibt über längere Zeit noch eine geringe Besetzung, wie es in [Koz03] beobachtet wird.

¹²Energie direkt ans Lösungsmittel übertragen

4.7.5 Energieabgabe von pNA an ein Lösungsmittel

Vergleich mit makroskopischer Wärmeleitung

Werden die Lösungsmittel makroskopisch betrachtet, so zeigen die allgemein bekannten Werte der Wärmekapazität und -leitfähigkeit der Lösungsmittel folgendes Verhalten: Die Wärmeleitfähigkeit beträgt für DMSO nur 0,2, Methanol 0,25 und Wasser etwa $0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Wärmekapazität, bezogen auf das Volumen, beträgt für DMSO 1,7, Methanol 2,0 und Wasser $4,2 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den oben diskutierten Ergebnissen der Zeitabhängigkeit der Bandenverschiebung von pNA, die in Wasser am schnellsten abläuft, langsamer in Methanol und am langsamsten in DMSO. Allerdings unterscheiden sich die Zeitkonstanten bei DMSO und Methanol deutlicher (Faktor 1,8), als aus Wärmekapazität und -leitung zu erwarten ist. Die Lösungsmittel DMSO und Methanol unterscheiden sich jedoch z.B. in der Möglichkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden.

Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen

In Kapitel 4.1.5 wurden die verschiedenen bereits bekannten Möglichkeiten von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen pNA und Lösungsmittelmolekülen vorgestellt. Dabei wurde auch festgestellt, dass pNA als Dimer vorliegen kann [Mol98], z.B. in DMSO. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Aminogruppe von pNA-Wasserstoffbrücken zum Sauerstoffatom in Methanol und DMSO aufbaut [Huy98a, Huy98b, Huy98c] und dass Wasser allgemein Wasserstoffbrücken mit pNA eingeht [Oka03, Kam73]. Es ist davon auszugehen, dass die Nitrogruppe von pNA in Wasser und in Methanol Wasserstoffbrücken von den Lösungsmitteln annimmt.

Die Wasserstoffbrücken könnten einen schnelleren Energieübertrag auf das Lösungsmittel ermöglichen. Wasserstoffbrücken schwingen niederfrequent, daher ist es wahrscheinlich, dass sie zur Entvölkerung der niederfrequenten Moden wesentlich beitragen, u.a. auch genau derjenigen niederfrequenten Moden, die die Verschiebung der sym. NO_2 -Streckmode beeinflussen. Im Vergleich der drei Lösungsmittel sind die gemessenen Zeitkonstanten der Verschiebung bei pNA in DMSO am langsamsten. Methanol ist schneller und Wasser ist deutlich schneller. Diese Reihenfolge entspricht auch den Möglichkeiten für H-Brückenbindungen der Lösungsmittel. Mit Hilfe von weiteren Untersuchungen, z.B. an *N,N*-Dimethyl-*para*-Nitroanilin, welches keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann, soll in Zukunft die Fragestellung des hier aufgezeigten möglichen Einflusses von H-Brücken noch vertieft werden.

5 Konformationsdynamik lichtschtbarer Azobenzolpeptide

Die Beobachtung der schnellsten Prozesse des initialen Faltungsvorgangs eines Proteins ist sehr interessant für ein besseres Verständnis des Faltungsvorganges, aber auch sehr schwierig, siehe Kap. 2.5.1. Nachdem sie synthetisiert wurden, liegen Proteine zunächst in einer zufälligen Anordnung vor, wie in Kap. 2.4 erläutert wurde. Anschließend beginnen Proteine, sich in ihre native, biologisch aktive, räumliche Form zu falten.

Mit Hilfe der Methode der Femtosekundenspektroskopie im mittleren Infraroten kann die Zeitauflösung bei der Beobachtung von Konformationsdynamiken bis in den sub-Pikosekundenbereich verbessert werden, siehe Kap. 3. Damit alle Proteine zur gleichen Zeit mit der Faltung beginnen, ist jedoch ein Startsignal nötig. Deshalb werden hier speziell synthetisierte kleine Proteine (Peptide) betrachtet, in die jeweils ein Lichtschalter integriert wurde. Bei ihnen können Konformationsdynamiken durch einen Lichtimpuls schnell und kontrolliert eingeleitet werden.

Im Folgenden wird eine Zusammenfassung der Konformationsdynamiken von zwei lichtschtbaren Peptiden vorgestellt, die von uns in [Bre03b] veröffentlicht worden sind. Die Veränderungen der Amid I Bande, die die Rückgratstruktur charakterisiert, wurden durch zeitaufgelöste Femtosekundenspektroskopie im mittleren Infraroten beobachtet.

5.1 Lichtschaltbare Azobenzolpeptide

Bei den untersuchten Proben wurde Azobenzol als Lichtschalter eingesetzt. Eine Erweiterung des Azobenzolmoleküls um Seitengruppen erlaubten es dabei, diesen Lichtschalter in eine Aminosäurenkette einzubauen (AMPB¹). Azobenzol ändert je nach Isomerisierungszustand seine Länge, z.B. von etwa 5,5 Å im *cis*-Zustand auf etwa 9,0 Å im *trans*. Der Isomerisierungszustand der beiden Azobenzolpeptide kann durch einen Lichtimpuls umgeschaltet werden. Licht bei $\lambda \approx 430$ nm ($n\pi^*$ -Bande) schaltet aufgrund des größeren Absorptionskoeffizienten im *cis*-Zustand im Wesentlichen von *cis* nach *trans*. Um den Schaltvorgang in umgekehrter Richtung auszulösen, ist Licht mit $\lambda \approx 340$ nm ($\pi\pi^*$ -Bande) notwendig [Spö01].

Die beiden untersuchten Azobenzolpeptide [Ren00] unterscheiden sich in der angehängten geschlossenen, bizyklischen (bcAMPB bzw. in der Nomenklatur von [Bre03b] cycAMPB) und der offenen (lAMPB bzw. in [Bre03b] linAMPB) Aminosäurenkette, siehe Abb. 5.1. Eine zyklische Form der Aminosäurenkette wird durch eine Disulfidbrücke zur hier untersuchten bizyklischen Form bcAMPB. Der Konformationsraum von bcAMPB wird durch diese Brücke weiter eingeschränkt gegenüber einer rein zyklischen Form. Das aus 8 Aminosäuren beste-

¹Chemische Zusammensetzung des vollständigen Schalters: (4-Aminomethyl)phenylazobenzoessäure

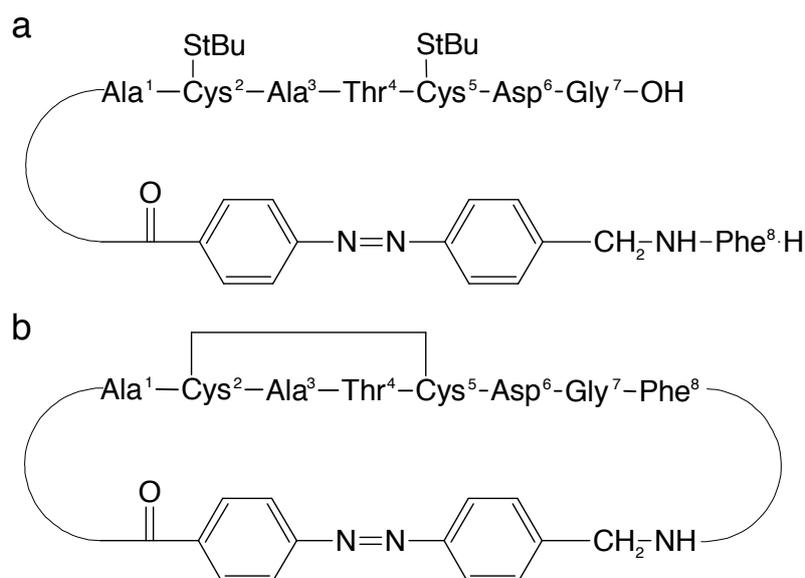


Abb. 5.1: Strukturformel der untersuchten lichtschaltbaren Azobenzolpeptide: (a) des linearen (IAMPB) und (b) des zyklischen Azobenzolpeptides (bcAMPB). Die Aminosäuren sind von 1 bis 8 nummeriert.

hende Peptid beinhaltet den aktiven Baustein der *Thioredoxin-Reduktase*², der aus den vier Aminosäuren Cystein-Alanin-Threonin-Cystein besteht, die eine α -helikale Struktur aufweisen [Ren00].

Aus NMR³-Untersuchungen [Ren00] ist bekannt, dass bcAMPB im *cis*-Zustand mehrere energetische Minima mit verschiedenen Konformationen besitzt. Die Probe mit Azobenzol in der *cis*-Form ist ein Ensemble von Strukturen mit unterschiedlicher Anordnung des Rückgrats. Die Standardabweichung der Atompositionen beträgt etwa 1,54 Å im Vergleich der verschiedenen *cis*-Konformationen. Dagegen liegt bcAMPB im *trans*-Zustand mit einer Standardabweichung von 0,19 Å deutlich definierter vor. Ein Schaltvorgang von *cis* nach *trans* bei bcAMPB, wie er im Folgenden bei den zeitaufgelösten Messungen beobachtet wird, führt somit von einem breit verteilten Ensemble zu einem stark eingeschränkten Zustandsraum.

Die Azobenzolpeptide wurden in vollständig deuteriertem DMSO (DMSOd6) mit einer Konzentration von etwa 4 mM gelöst⁴, so dass die Absorption im Amid I Bereich etwa 0,1 OD betrug. Die *cis*- und *trans*-Konformation der beiden Azobenzolpeptide sind in stationären IR-Differenzspektren jeweils gut unterscheidbar, siehe Abb. 5.3 unten.

Es ist bekannt, dass die Amid I Bande (hier um 1675 cm⁻¹) ein ausgezeichneter Sensor für die Rückgratstruktur eines Proteins ist, siehe Kap. 2.4. Die Amid I Bande besteht bei bc- und IAMPB aus 9 Amid I Moden (AMPB und 8 Aminosäuren). In einer cw-IR-Differenzmessung zwischen *cis*- und *trans*-Zustand ist bei bcAMPB eine starke Verschiebung der Amid I Bande zu beobachten. Bei dem Referenzmolekül IAMPB ist die Verschiebung der Amid I Bande sehr

²Bei diesem Flavoprotein handelt sich um ein biologisch weit verbreitetes Enzym, das oxidierte Thioredoxine reduzieren kann.

³engl.: nuclear magnetic resonance

⁴Weder IAMPB noch bcAMPB sind gut wasserlöslich.

gering. Dies zeigt sich in der kleinen Amplitude des cw-IR-Differenzspektrums, siehe Abb. 5.3 unten. Der Einfluss des Schalterzustandes von AMPB ist somit auf das lineare Peptid sehr klein, während er beim bizyklischen Peptid zu einer veränderten Rückgratkonfiguration führt. Die Übergangsdipolkopplung von einzelnen Amid I Banden wurde in [Kri86] beschrieben. Durch neue Ansätze bei ab initio quantenchemischen Berechnungen der Amid I Kopplungen wurde dieser Ansatz verbessert [Tor98, Ham02], so dass unter Anwendung des Modells aus [Tor92] auf die *cis*- und *trans*-NMR-Struktur von bcAMPB [Ren00] die experimentell beobachtete Verschiebung der Amid I Bande zu höheren Wellenzahlen bei bcAMPB beim Schalten von *cis* nach *trans* nachvollzogen werden konnte⁵. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der Isomerisierung von *cis* nach *trans* um eine Streckung des Peptidrückgrats handelt.

5.2 Experimenteller Aufbau des Femtosekundenspektrometers in Zürich

Der Aufbau des Femtosekundenspektrometers am Physikalisch-Chemischen-Institut der Universität Zürich unterscheidet sich von dem in Kap. 3 beschriebenen System im Wesentlichen in der Erzeugung der Abtastimpulse. Dabei besteht der Unterschied darin, dass beim Aufbau in Zürich statt des NOPA-Prozesses ein OPA-Prozess eingesetzt wird. Der Aufbau ist in [Ham00a, Kai00] beschrieben worden. Der CPA (Spectra Physics) hat eine Wiederholrate von 1 kHz, eine genutzte Impulsenergie von 0,5 mJ bei einer Wellenlänge von 840 nm und einer Impulsdauer (FWHM) von 90 fs. Die Abtastimpulsdauern lagen im Bereich von $\tau_{\text{FWHM}} = 100$ fs und das Spektrum ist zentriert um 1650 cm^{-1} . Die hier eingesetzte Küvettenkonstruktion mit CaF_2 -Fenstern (Durchmesser 25 mm, Schichtdicke $100 \mu\text{m}$) wurde in [Bre03a] beschrieben. Die Austauschgeschwindigkeit des Probenvolumens wurde so eingestellt, dass ein ausreichend schneller Probenaustausch ($> 1 \text{ kHz}$) gewährleistet war. Die SHG-Anregungsimpulse ($\lambda = 420 \text{ nm}$, Impulsenergie = $8,5 \mu\text{J}$) wurden bei den folgenden Messungen durch Einführen von dispersivem Material (25 cm Quarzglas) von etwa 100 fs auf etwa 700 fs gestreckt, um Weißlichterzeugung und Defekte durch zu hohe Intensitäten an den CaF_2 -Fenstern der Probenküvette zu verhindern [Vol97]. Die Zeitauflösung (FWHM) betrug ca. 700 fs.

Als Ausgangszustand wurde der *cis*-Zustand durch Bestrahlung (>30 Minuten bei 200 mW) mit Licht⁶ bei $\lambda = 363 \text{ nm}$ präpariert. Der *cis*-Zustand wurde dabei zu ca. 90% erreicht.

Es wurde keine Lösungsmittelkorrektur vorgenommen. Der Zeitnullpunkt wurde durch die Messung einer Germaniumprobe bestimmt, siehe Kap. 3.3.1. Die Messung erfolgte mit paralleler und senkrechter Polarisation zwischen Anregungs- und Abtastimpuls. Messergebnisse im sog. magischen Winkel ($54,7^\circ$) wurden aus den Ergebnissen bei paralleler und senkrechter Polarisation berechnet⁷.

Die Anzahl der Zeitkonstanten wurde über eine Singularwertzerlegung (SVD⁸) bestimmt. Die Zeitkonstanten der Absorptionsdynamiken konnten durch eine globale exponentielle An-

⁵Diese Berechnungen wurden von der Gruppe Hamm in Zürich durchgeführt.

⁶Ar-Ionen Laser Coherent Innova 100

⁷ $\Delta A_{\text{magisch}} = (\Delta A_{\text{parallel}} + 2 \cdot \Delta A_{\text{senkrecht}})/3$

⁸engl.: singular value decomposition

passung gewonnen werden.

5.3 Zeitaufgelöste Messergebnisse zur Konformationsdynamik an Azobenzolpeptiden

Im Folgenden werden die Messdaten ab etwa 1 ps nach dem Zeitnullpunkt betrachtet. Damit können Effekte, welche sich auf negative Zeiten oder auf die Daten am Zeitnullpunkt beziehen, bei der Analyse ausgeblendet werden.

Schnelle, getriebene Phase

Im Zeitbereich von 0-20 ps (schnelle Phase) überwiegen getriebene Prozesse und Abkühlprozesse. Direkt nach dem lichtinduzierten Schalten der Azobenzoleinheit von *cis* nach *trans* ist eine Rotverschiebung der Amid I Bande von bcAMPB zu beobachten. Diese Verschiebung relaxiert auf einer Zeitskala von 4 ps. Ein ähnliches Verhalten im Amid I Bereich findet man bei einer Azobenzolverbindung mit nur einer Aminosäure⁹. Eine zeitlich vergleichbare Antwort auf die Isomerisierung zeigt auch reines Azobenzol [Ham97b]. Entsprechend werden diese Messergebnisse einem Aufheizen und nicht-thermischer Schwingungsanregung niederfrequenterer Moden zugeordnet, die anharmonisch an die Amid I Bande gekoppelt sind.

Eine Verschiebung der Amid I Bande zu höheren Wellenzahlen erfolgt innerhalb von ca. 20 ps mit einer Zeitkonstanten von 6 ps. Das transiente Spektrum bei 20 ps besitzt bereits eine qualitative Ähnlichkeit mit dem stationären IR-Spektrum. Dies bedeutet, dass sich das Rückgrat schon weitgehend gestreckt hat.

Das lineare Referenzmolekül lAMPB zeigt zunächst ebenfalls eine Rotverschiebung der Amid I Bande, die hier deutlich strukturierter ist. Diese stärkere Strukturierung des Spektrums von lAMPB bis 20 ps im Vergleich zu bcAMPB lässt auf eine weniger einheitliche Struktur der an den Schalter angrenzenden Aminosäuren bei lAMPB schließen. Die Rotverschiebung relaxiert mit einer Zerfallszeit von etwa 4 ps. Nach etwa 20 ps gibt es einen Hinweis auf eine Blauverschiebung bei $\tilde{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$. Diese Blauverschiebung zerfällt mit einer Zeitkonstanten von ca. 400 ps. Im Bereich $\tilde{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ist zunächst ein Aufheizen bis 5,7 ps beobachtbar und anschließend ein Kühlen. Dies deutet auf eine Bande einer endständigen Aminosäure hin. Der wesentliche Teil der Absorptionssignatur bei lAMPB verschwindet jedoch bereits innerhalb der ersten 100 ps wieder. Bei 1,7 ns ist das cw-IR-Differenzspektrum weitgehend erreicht.

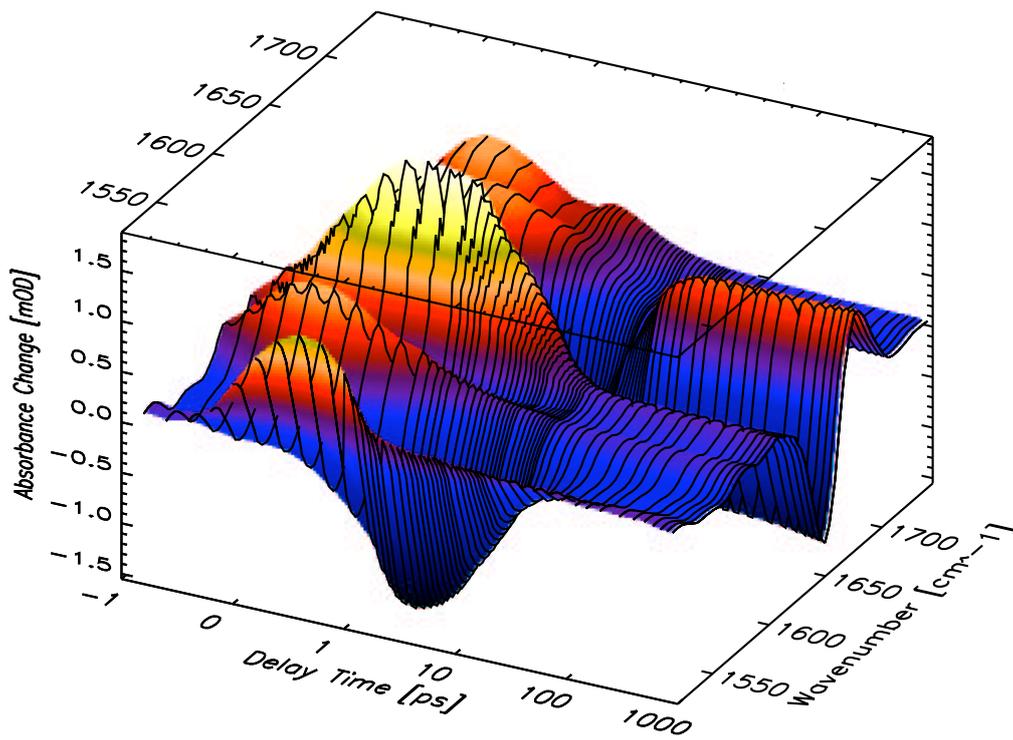
Langsame, diffusive Phase

Obwohl in bcAMPB die Streckung des Peptidrückgrats im Wesentlichen nach 20 ps beendet ist, folgt aus späteren transienten Spektren, dass das System sich noch nicht im Gleichgewicht befindet. Besonders gut zu sehen ist, dass sich im Spektrum bei 1.7 ns eine Schulter bei $\tilde{\nu} = 1695 \text{ cm}^{-1}$ nur erahnen lässt, die im cw-IR-Differenzspektrum stark strukturiert ist. Nach 16 ns ist die Schulter bereits gut erkennbar. Das transiente Spektrum bei 1 ms entspricht weitgehend dem stationären IR-Differenzspektrum.

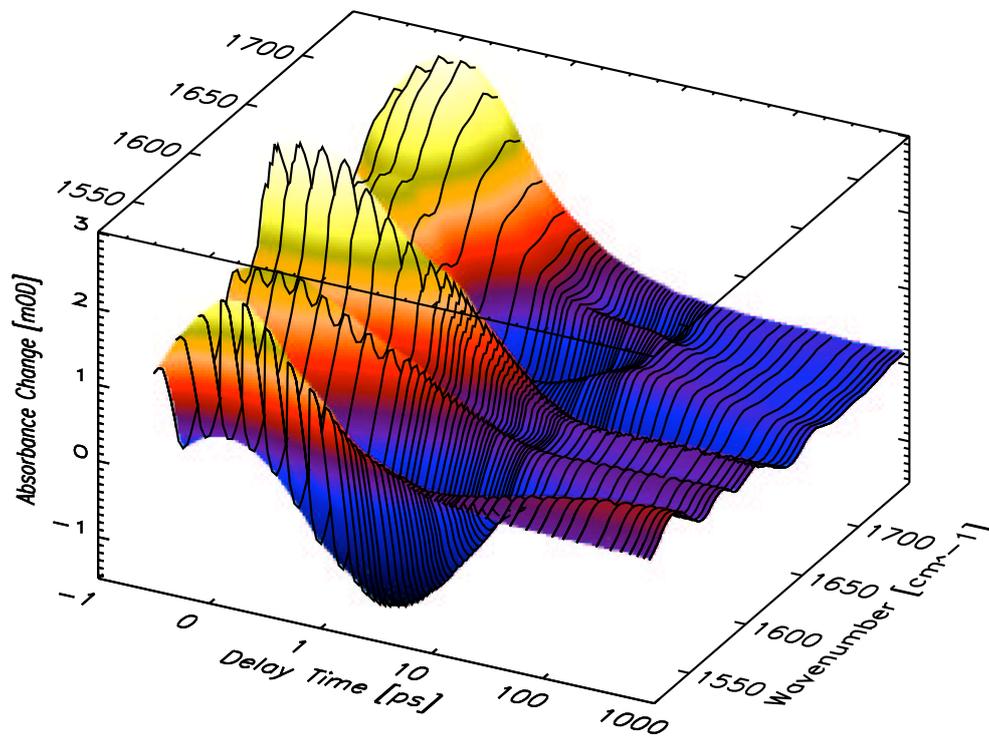
Bei Betrachtung der Anisotropie bei etwa $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$, siehe Abb. 5.4, fällt auf, dass sie innerhalb von 20-200 ps von 0 auf -0,2 sinkt und anschließend wieder auf 0 steigt. Die

⁹Unveröffentlichte Daten der Gruppe Hamm in Zürich [Bre03b]

5.3 Zeitaufgelöste Messergebnisse zur Konformationsdynamik an Azobenzolpeptiden



(a) bcAMPB



(b) IAMPB

Abb. 5.2: 3D-Plot der zeitaufgelösten Messungen an bcAMPB und IAMPB. Linear-logarithmische Zeitskala beachten.

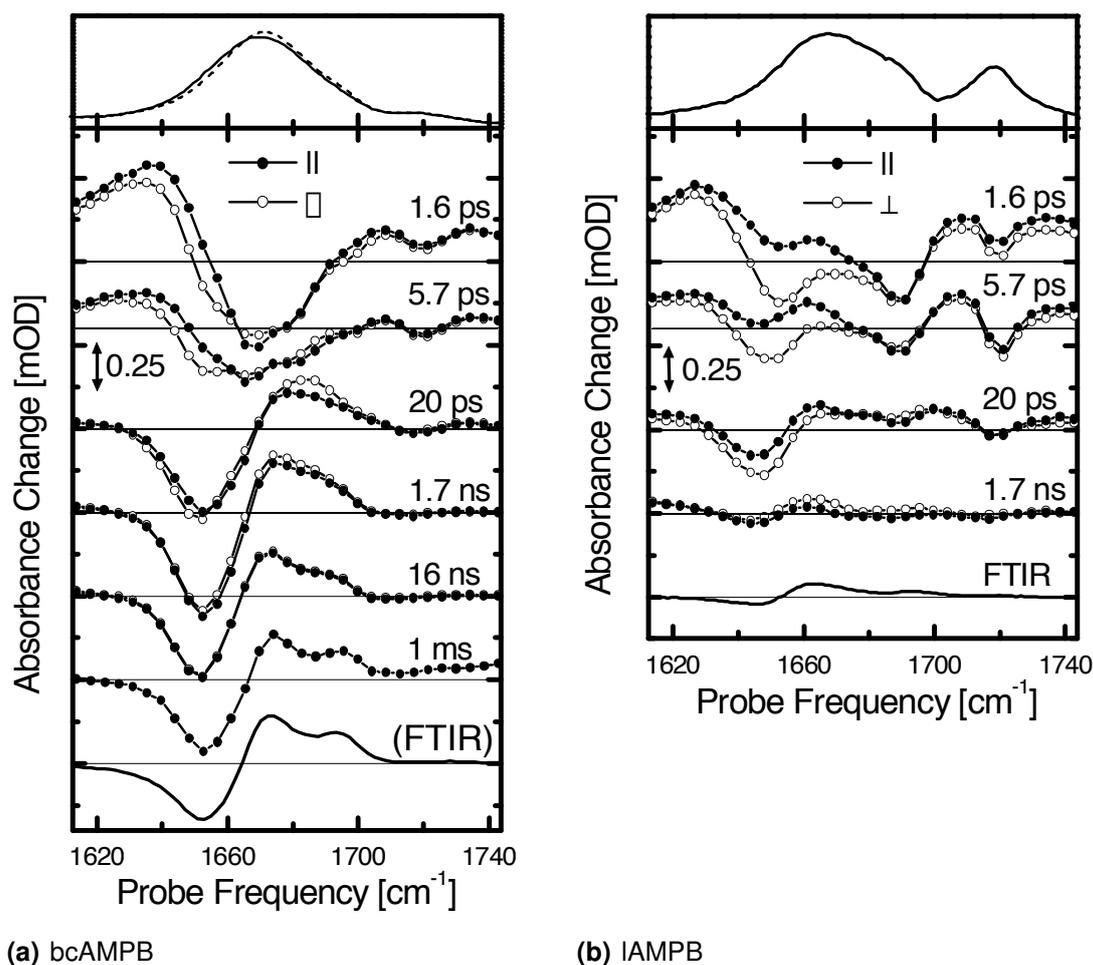


Abb. 5.3: Stationäre Absorptionsspektren (oben), transiente Spektren mit Angabe der Zeitverzögerungsposition (Mitte) und stationäre Differenzspektren (unten) für (a) bcAMPB und (b) IAMPB. Die transienten Spektren von bcAMPB bei 16 ns und 1 ms wurden in getrennten Messungen in Zürich aufgenommen, für Details siehe [Bre03b].

Anisotropie ist dabei ein Maß für die Ausrichtung der Amid I C=O Oszillatoren im Vergleich zur Ausrichtung des Chromophors Azobenzol. Dies lässt den Schluss zu, dass die C=O Oszillatoren anfangs (*cis*-Zustand) weniger und später (*trans*-Zustand) gleichmäßiger ausgerichtet sind. Hier laufen auf der Zeitskala von 100 ps noch Bewegungen ab, bevor im Bereich von 1 ns die Rotation des gesamten Moleküls die Anisotropie verschwinden lässt. NMR-Messungen über die Ausrichtung dieser Oszillatoren für den *cis*- und *trans*-Zustand von bcAMPB führen zu der gleichen Interpretation [Ren00]. Die Reorganisation des Rückgrats ist also nach 20 ps noch nicht abgeschlossen.

Die dynamischen Prozesse nach Anregung von bcAMPB führen zu einer komplexen Hierarchie von Zeitskalen. Gut zu sehen ist dies in Abb. 5.4(c) bei $\tilde{\nu} = 1661 \text{ cm}^{-1}$, die die Dynamik der Veränderungen der Amid I Bande bereits deutlich zeigt. Unsere Analyse der Daten von bcAMPB im magischen Winkel durch globale exponentielle Anpassung ergab Zeitkonstanten von 2,2 ps, 6,2 ps, 17 ps, 430 ps und 1 ns im Zeitfenster von 0-1,7 ns. Eine Singular-

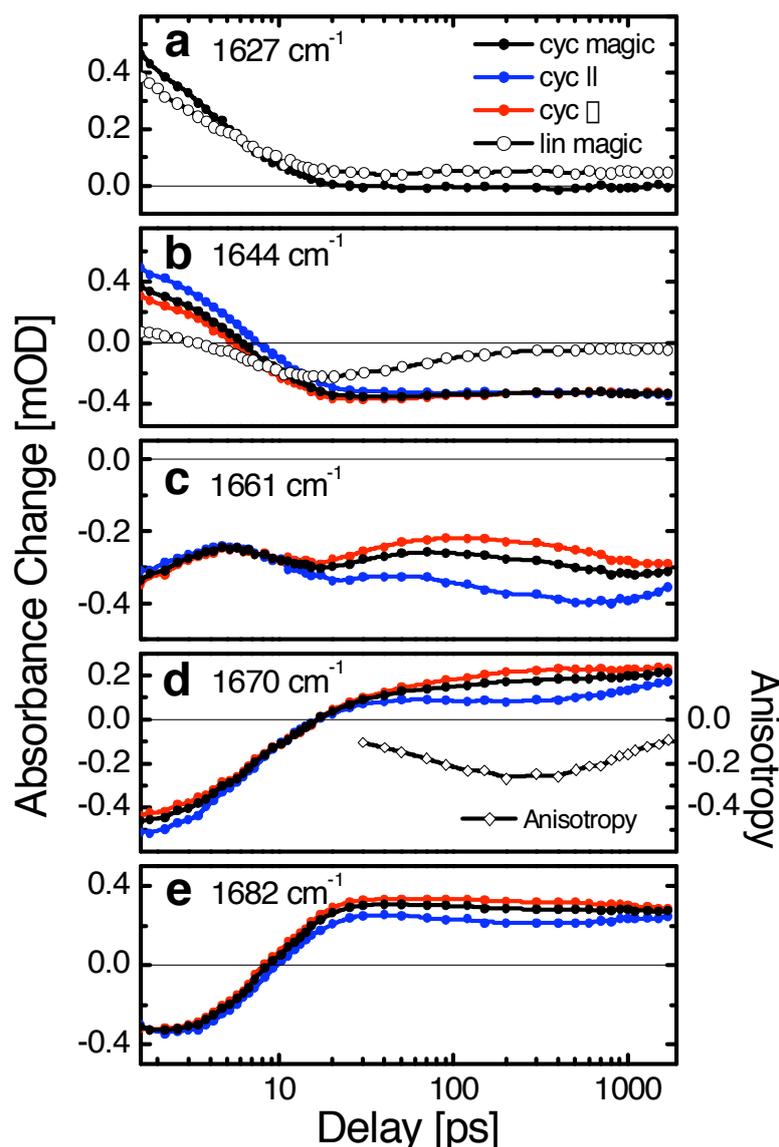


Abb. 5.4: Trajektorien bei verschiedenen Wellenlängen von bcAMPB in (a)-(e) und IAMPB in (a) und (b). (d) Zusätzliche Betrachtung der Anisotropie von bcAMPB

wertzerlegung desselben Datensatzes lässt sogar auf wenigstens 6 Zeitkonstanten schließen. Um die Prozesse im Bereich von 1,7 ns bis zu 1 ms zu beschreiben, werden noch weitere Zeitkonstanten benötigt.

Berücksichtigt werden muss noch, dass die Quantenausbeute für den Schaltvorgang von *cis* nach *trans* bei etwa 50% liegt. Für die nicht-isomerisierenden Moleküle kann man annehmen, dass die aufgenommene Energie innerhalb von etwa 10 ps durch Kühlprozesse an die Umgebung abgegeben wird und diese somit keinen Einfluss auf die beobachteten langsameren Prozesse haben.

5.4 Diskussion

Aus zeitaufgelösten Anreg-Abtast-Messungen an bcAMPB und IAMPB im sichtbaren Spektralbereich [Wac04] konnten Zeitkonstanten bei 200 fs und 2 ps der Isomerisation des Azo-

benzolschalters zugeordnet werden. Im Anschluss daran sind innerhalb von 20 ps die stärksten Änderungen der Absorption in der Amid I Bande beobachtbar (etwa 90 % der Amplitudenänderung). Nach dieser Phase stark getriebener Konformationsänderungen, die nahezu barriereelos ablaufen, befindet sich das Peptidrückgrat in einer im Wesentlichen gestreckten Form. Die Dihedralwinkel des Peptidrückgrats, siehe Kap. 2.4, befinden sich jedoch noch nicht in ihrer finalen Konformation. Die darauf folgenden langsamen Veränderungen zeigen für bcAMPB, dass die endgültigen Dihedralwinkelpositionen erst nach >16 ns erreicht werden. Dabei zeigt sich bei Betrachtung des Zeitverlaufs ein überraschend komplexes Verhalten.

Speziell bei $\tilde{\nu} = 1661 \text{ cm}^{-1}$, einem quasi-isosbestischen Punkt, ist gut erkennbar, dass die Relaxation und die Equilibration auf mehreren Zeitskalen abläuft. Insbesondere ändert sich auch das Vorzeichen mehrfach, was ein Hinweis auf Oszillationen auf einer logarithmischen Zeitskala ist. Dies deutet auf eine Hierarchie von Relaxationsprozessen hin, d.h. auf eine Bewegung auf einer rauen Energielandschaft [Met99].

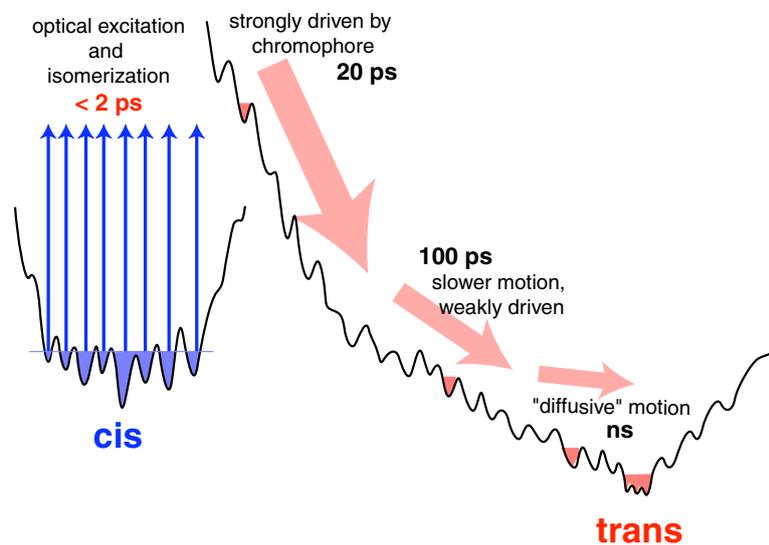


Abb. 5.5: Eine Skizze der Energielandschaften von bcAMPB im *cis*-Zustand und im *trans*-Zustand. Dabei wird die Besetzung innerhalb des *trans*-Zustands nach Lichtanregung bei verschiedenen Verzögerungszeiten dargestellt.

Abschließend kann das Verhalten des lichtschtbaren bizyklischen Azobenzolpeptids bcAMPB nach Photoanregung aus dem *cis*- in den *trans*-Zustand in drei Phasen zusammengefasst werden:

1. Die Lichtanregung löst eine schnelle Isomerisation des Azobenzolschalters von *cis* nach *trans* aus, die auf einer Zeitskala von 200 fs und 2 ps abläuft.
2. Innerhalb von ca. 20 ps reagiert das Peptidrückgrat in einer stark getriebenen Phase auf die neue Struktur des Chromophors.
3. Über einen weiten Bereich an Zeitkonstanten erfolgen schwach gerichtete diffusive Prozesse, die noch zu den endgültigen strukturellen Veränderungen im Peptid führen.

Diese Entwicklung der konformationellen Übergänge bei bcAMPB kann durch eine Skizze der Energielandschaften der Isomerisationszustände verdeutlicht werden, siehe Abb. 5.5.

6 Zusammenfassung

Anreg-Abtast-Laserspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich kann zur Untersuchung elektronischer Übergänge in Molekülen eingesetzt werden. Typischerweise sind Absorptionsquerschnitte elektronischer Übergänge ausreichend groß ($\epsilon \geq 10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), um die Absorptionsänderungen mit erhältlichen Lasersystemen leicht detektieren zu können. Die Spektren bestehen im sichtbaren Spektralbereich im Wesentlichen aus wenigen breiten Absorptionsbanden, die kaum Rückschlüsse auf die Molekülstruktur ermöglichen. Interessiert man sich jedoch speziell für zeitaufgelöste Strukturinformationen, wie z.B. bei der Untersuchung der Peptidfaltung, kann man auf die Raman- oder die Infrarotspektroskopie zurückgreifen, die Schwingungsspektren und damit Strukturinformationen liefern. Leider sind hier die Absorptionsquerschnitte wesentlich kleiner, so dass hoher experimenteller Aufwand notwendig ist, um die gewünschten Informationen zu erhalten.

In dieser Arbeit wurde ein neues, für die Schwingungsspektroskopie geeignetes, Anreg-Abtast-Laserspektrometer zur Messung kleinster Transmissionsänderungen bei hoher Zeitauflösung aufgebaut und charakterisiert. Die Anregungsimpulse liegen im sichtbaren Spektralbereich und die Abtastimpulse im mittleren Infraroten. Da die Absorptionsquerschnitte eines typischen Schwingungsübergangs im infraroten Spektralbereich in der Größenordnung von ϵ ca. 100 bis $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ liegen, mußte dieser Messaufbau höchsten Anforderungen bei der Laserimpulserzeugung und der Detektion genügen. Als Quelle für dieses Spektrometer wurde zur Erzeugung der Laserimpulse ein bestehendes Titan:Saphir-Lasersystem benutzt ($\lambda_{\text{zentral}} = 800 \text{ nm}$, $\Delta_{\text{FWHM}} = 90 \text{ fs}$, Wiederholrate 1 kHz, Energie 0,5 mJ). Die Anregungsimpulse werden durch Erzeugung der zweiten Harmonischen bei 400 nm generiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die Anregungsimpulse bei Bedarf über einen weiten Wellenlängenbereich mit Hilfe eines nichtkollinearen optischen parametrischen Verstärkers (NOPA) durchgestimmt werden. Die Erzeugung der Abtastimpulse im mittleren IR geschieht bei diesem Spektrometer erstmalig über die Kombination von einem nichtkollinearen und einem kollinearen optischen parametrischen Verstärker mit anschließender Differenzfrequenzerzeugung. Neuartig bei dieser Anordnung ist, dass der im sichtbaren Spektralbereich liegende Idler-Impuls des nichtkollinearen optischen parametrischen Verstärkers (gepumpt bei $\lambda = 400 \text{ nm}$) zur einfachen Impulsanalyse der IR-Signal-Impulse dieser Verstärkungsstufe benutzt werden kann. Im Anschluss an den NOPA werden durch einen kollinearen parametrischen Verstärker (gepumpt bei $\lambda = 800 \text{ nm}$) die IR-Signal-Impulse verstärkt und IR-Idler-Impulse erzeugt, die zusammen zur Differenzfrequenzerzeugung eingesetzt werden. Die so erzeugten Abtastimpulse können leicht von 3-10 μm , d.h. $1000\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$, durchgestimmt werden. Dies deckt den zur Strukturanalyse wichtigen „Fingerprint“-Bereich von organischen Molekülen, die charakteristischen Frequenzen von funktionalen Gruppen und den Bereich der Amid I Absorptionsbanden von Proteinen ab. Die Detektion erfolgt spektral aufgelöst mit einer 32-elementigen IR-Diodenzeile. Bei einer Messzeit von einer Minute liegt das Signal-Rausch-Verhältnis unter $10^{-5} \Delta\text{OD}$, was die Untersuchung einer Vielzahl verschiedener organischer

Moleküle und Proteine ermöglicht. Mit diesem Laseraufbau kann eine Zeitauflösung (Kreuzkorrelationsbreite) von $\Delta\tau_{\text{FWHM}} \leq 100$ fs erreicht werden. Diese ist ausreichend, um auch schnellste strukturelle Veränderungen während chemischer Prozesse Reaktionen verfolgen zu können. Die maximal erreichbare Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Abtastimpuls liegt bei 4 ns, was es erlaubt, Reaktionen bis in diesen Zeitbereich hinein, d.h. über 4 Größenordnungen in der Zeit, zu beobachten.

Erste Messungen mit diesem Laserspektrometer wurden erfolgreich an para-Nitroanilin (pNA) durchgeführt. Para-Nitroanilin eignet sich als Modellmolekül zur Untersuchung von Energieumverteilungsprozessen. Diese spielen eine wichtige Rolle bei chemischen Reaktionen, z.B. bei der Stabilisierung des Produkts. Aus der Synthesechemie ist bekannt, dass Reaktionsausbeuten von der Wahl des Lösungsmittels abhängen können. Der Schwerpunkt der Untersuchungen an pNA war deswegen die lösungsmittelabhängige Energierelaxation. Dazu wurde pNA bei seiner Ladungstransferbande bei 400 nm angeregt. In polaren Lösungsmitteln folgt dieser Anregung eine schnelle (< 400 fs) interne Konversion, die einen heißen Grundzustand von pNA präpariert, welcher im Folgenden untersucht wird. Dabei dient eine Schwingungsmoden (symmetrische NO_2 -Streckschwingungsmoden) als Sensor für anharmonisch gekoppelte niederfrequente Moden. Mit Hilfe dieser indirekt beobachteten Moden konnte die Energierelaxation von pNA gezielt untersucht werden. Im Vergleich der drei polaren Lösungsmittel waren die Zeitkonstanten in deuteriertem Dimethylsulfoxid am langsamsten (3,4 ps), in Methanol schneller (1,9 ps) und in Wasser am schnellsten (1,5 ps). Eine lineare Extrapolation der Molekültemperatur auf Basis eines molekulintern thermischen Gleichgewichts lässt auf initiale Temperaturen von 1500 K bis 1600 K (bei $t_D = 0,5$ ps) für pNA in Methanol bzw. deuteriertem Dimethylsulfoxid schließen. Das lösungsmittelabhängige Verhalten der Relaxationszeitkonstanten von pNA korreliert gut mit der makroskopischen Wärmeleitfähigkeit und -kapazität der verwendeten Lösungsmittel. Mikroskopisch vermuten wir einen Zusammenhang mit der Existenz von Wasserstoffbrücken, die die Energieübertragungsprozesse beschleunigen können. Bei den hier durchgeführten Messungen an pNA wurden starke Hinweise darauf gefunden, dass in polaren Lösungsmitteln die molekulinterne Schwingungsenergieumverteilung bereits kurz (< 1 ps) nach der internen Konversion in den Grundzustand erfolgt. Sobald ein molekulinterner Ausgleich der Überschussenergie erreicht ist, ist die Erinnerung an die spezielle Eigenschaft der vorangegangenen Anregung durch Licht ausgelöscht. Da Reaktionsgeschwindigkeiten in der Chemie stark von der internen Temperatur eines Moleküls abhängen, sind Kühlprozesse von großer Bedeutung für unser Verständnis von chemischen Reaktionen in Lösung. Wie auch in dieser Studie gezeigt wurde, sind diese Kühlprozesse stark lösungsmittelabhängig. Die vorgestellten Experimente können daher dazu beitragen, ein vertieftes Verständnis der Einflüsse von Lösungsmitteln auf die Reaktivität zu erhalten.

Mit der gleichen Methode, der ultraschnellen sichtbar-Anreg-IR-Abtast-Spektroskopie wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Hamm in Zürich Experimente zur Proteinfaltungsdynamik durchgeführt. Die untersuchten lichtschtbaren Peptide (Azobenzolpeptide) erlauben die Beobachtung von Konformationsdynamiken mit höchster Zeitauflösung. Die Peptide bestehen aus einer Kette von 8 Aminosäuren, die den aktiven Teil des Proteins Thioredoxin-Reduktase beinhalten, sowie dem Lichtschaltermolekül Azobenzol, welches in die Aminosäurekette eingebaut wurde und sie zu einem Ring schließt. Das Azobenzolmolekül kann einen gewinkelten (*cis*) und einen gestreckten (*trans*) Zustand einnehmen, wobei im Experiment von *cis* nach *trans* umgeschaltet wurde. Dies löste eine Strukturänderung des

Peptides aus einem großen Konformationsraum hin zu einem stark eingeschränkten aus. Die Amid I Bande (im Wesentlichen eine CO-Streckschwingung) wurde als Sensor für die Rückgratstruktur des Peptids benutzt. Der Schaltprozess läuft bei einem Azobenzolschalter mit Zeitkonstanten von 200 fs und 2 ps ab, so dass anschließend die Relaxation und Reorganisation des Peptidrückgrats durch die Amid I Bande beobachtet werden kann. Zunächst reagiert das Peptidrückgrat innerhalb der ersten 20 ps in einer stark getriebenen Phase auf die neue Struktur des Azobenzolschalters. Über einen weiten Bereich an Zeitkonstanten erfolgen dann schwach gerichtete diffusive Prozesse, die zur endgültigen strukturellen Veränderungen führen. Auch wenn das untersuchte Peptid im Vergleich zu einem typischen Protein nur wenige Konformationsfreiheitsgrade besitzt, so hat sich doch gezeigt, dass es sich höchst komplex verhält. Die Messergebnisse ergaben neue Einsichten in die Komplexität der schnellen Proteinfaltung. Sie zeigen erstmalig ultraschnelle Faltungsreaktionen auf der Zeitskala von 20 ps, deuten aber auch auf eine Hierarchie der Zeitskalen hin, wie sie bei Bewegungen auf einer rauen Energielandschaft auftreten.

A Sellmeiergleichungen und Koeffizienten einiger Materialien im mittleren Infraroten

Im Strahlengang befinden sich typische Materialien wie Bariumfluorid (BaF_2), Kalziumfluorid (CaF_2), Germanium, Silizium und Silberthiogalat (AgGaS_2), die für einen Chirp des Impulses sorgen, siehe Kap. 3.3.1. Im Auswerteskript „z20“, siehe Kap. 3.4, wird die Gruppengeschwindigkeitsdispersion berechnet und die Schichtdicke der Materialien angepasst an die gemessene Zeitverzögerung. Der für die Berechnung der Gruppengeschwindigkeit notwendige material- und wellenlängenabhängige Brechungsindex wird mit folgender Sellmeierfunktion und ihrer analytischen Ableitung berechnet:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \lambda^2 \left(\frac{a_0}{\lambda^2 - a_3} + \frac{a_1}{\lambda^2 - a_4} + \frac{a_2}{\lambda^2 - a_5} \right)} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dn(\lambda)}{d\lambda} = \frac{n(\lambda)}{\lambda} - \frac{\left(\frac{1}{\lambda} + \lambda^3 \cdot \left(\frac{a_0}{(\lambda^2 - a_3)^2} + \frac{a_1}{(\lambda^2 - a_4)^2} + \frac{a_2}{(\lambda^2 - a_5)^2} \right) \right)}{n(\lambda)} \quad (\text{A.2})$$

mit c in $[\text{mm ps}^{-1}]$ und λ in $[\mu\text{m}]$. Das Material besitzt eine Dicke x in $[\text{mm}]$, einen Brechungsindex n , der sich aus den Sellmeierkoeffizienten a_i mit $i = 1, \dots, 6$, siehe Tab. A.1, ergibt.

| Material | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 | a_5 |
|---------------------------|------------|-------------|------------|-----------------|----------------|---------------|
| AgGaS_2 n_o | 2.6280 | 2.1686 | 0.1003 | 0.0 | 2.1753 | 950 |
| AgGaS_2 n_{eo} | 3.0172 | 1.5274 | 0.131 | 0.0 | 2.1699 | 950 |
| CaF_2 | 0.5675888 | 0.4710914 | 3.8484723 | 0.050263605^2 | 0.1003909^2 | 34.649040^2 |
| BaF_2 | 0.63356 | 0.506762 | 3.8261 | 0.057789^2 | 0.10968^2 | 46.3864^2 |
| Ge | 8.27552 | 6.73809 | 0.2134894 | 0.0 | 0.4405092 | 3871.63952 |
| Si | 10.6684293 | 0.003043475 | 1.54133408 | 0.301516485^2 | 1.13475115^2 | 1104.0^2 |

Tabelle A.1: Sellmeierkoeffizienten zur wellenlängenabhängigen Berechnung der Brechungsindizes der Materialien im MIR-Strahlengang [Tro95, Haw04, Wil01]. Alle Werte für Raumtemperatur ~ 294 - 298 K, Werte bei AgGaS_2 für ordentliche (n_o) und ausserordentliche (n_{eo}) Polarisation.

B Zeitaufgelöste Absorptionsspektren im Detail: Anpassung der pNA-Daten

Es wurden in Kap. 4.2.2 Absorptionsspektren der zeitaufgelöst gemessenen pNA-Lösungen durch Abzug eines Ausbleichspektrums am Zeitnullpunkt von den gemessenen Differenzspektren zu allen Zeiten größer Null berechnet. Diese Absorptionsspektren werden im Folgenden angepasst mit Modellfunktionen, um sie mit wenigen Parametern zu charakterisieren und vergleichbar zu machen.

B.1 Anpassung der ausbleichkorrigierten Spektren

Um die Zeitentwicklung der Absorptionsspektren einfacher beschreiben zu können, werden die Daten für jeden gemessenen Zeitpunkt angepasst. Die Anpassung erfolgte bei der Hauptbande, der niederfrequenten Bande mit Maximum im Bereich 1310-1317 cm^{-1} , mit einer asymmetrischen Gauß- (B.2) und bei der Nebenbande, der hochfrequenten Bande mit Maximum im Bereich 1328-1337 cm^{-1} , mit einer einfachen Gaußfunktion (B.1). Es ist kein Zufall, dass hier eine asymmetrische Gaußfunktion eingesetzt wird. Eine Asymmetrie von dynamischen IR-Absorptionsbanden wurde schon früher bei [Ham97b] beobachtet. Als einfache Gaußfunktion wurde benutzt:

$$f_{Gauss}(\tilde{\nu}) = A \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{w^2}\right) \quad (\text{B.1})$$

und als asymmetrische Gaußfunktion:

$$f_{skewedGauss}(\tilde{\nu}) = \begin{cases} A \exp\left\{-\frac{\ln 2}{(\ln S)^2} \left[\ln\left(\frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})(S^2 - 1)}{w S} + 1\right)\right]^2\right\} & \text{für } \tilde{\nu} < \tilde{\nu}_0 + \frac{w S}{S^2 - 1} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

mit der Amplitude A , der zentralen Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$, der Breite (FWHM) w und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Im Falle der asymmetrischen Gaußfunktion ist S ein Maß für den Grad der Asymmetrie, siehe Abb. B.1. Dabei ist eine Fallunterscheidung notwendig, da $S > 1$ vorausgesetzt wird.

Die gesamte Auswertung erfolgt mit einem selbst geschriebenen Skript (in der Sprache IDL [IDL00]). Sämtliche Anpassungen erfolgen nach dem Prinzip der kleinsten quadratischen Abweichung nach einem *Levenberg-Marquardt-Algorithmus* mit einer in IDL implementierten Routine zur Datenanpassung [Mor80]. Eine beispielhafte Anpassung einer asymmetrischen Gaußfunktion an ausbleichkorrigierte Messdaten ist in Abb. 4.14 zu sehen.

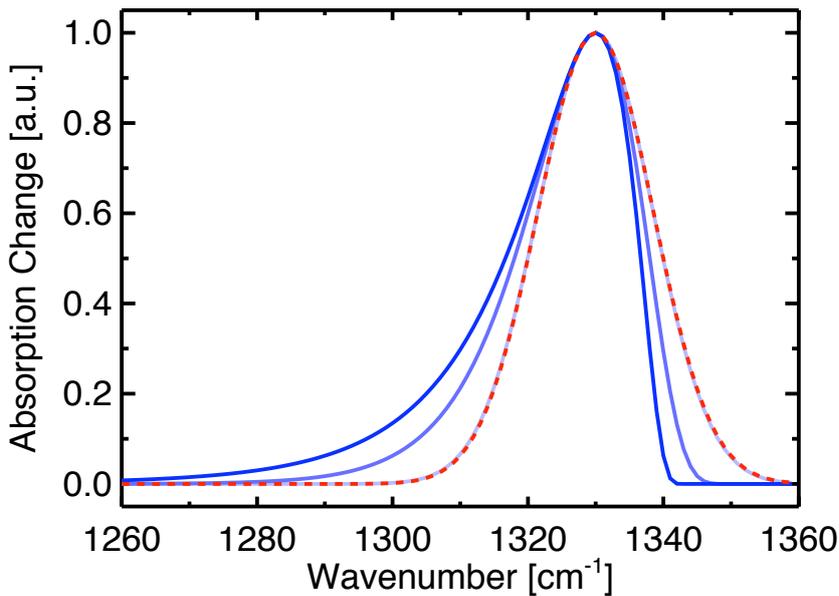


Abb. B.1: Als dunkelgrau bzw. rot gestrichelte Linie ist eine normale Gaußfunktion, als hell-, mittel- und dunkelgraue bzw. -blaue durchgezogene Linien sind jeweils asymmetrische Gaußfunktionen zu sehen, wobei der Asymmetrieparameter von 1,01 über 1,5 auf 2 variiert wird. Alle anderen Parameter sind gleich zwischen den abgebildeten Gaußfunktionen.

B.2 Beurteilung der Qualität der Anpassungen an die Absorptionsspektren

Die Parameter der (asymmetrischen) Gaußanpassungen werden im Folgenden verwendet, um die Entwicklung der transienten Absorptionsspektren zu beurteilen. Um eine Einschätzung der Qualität der Anpassung durch Gaußfunktionen an die transienten Absorptionsspektren zu ermöglichen, werden folgende Gewichte für jeden gemessenen positiven Verzögerungszeitpunkt bestimmt:

Maximum: Wellenzahl des Maximums des transienten Spektrums.

Integral: Das Integral des transienten Spektrums (Moment 0. Ordnung).

$$f_{0.Moment}(t) = \sum_{\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_{min}}^{\tilde{\nu}_{max}} A(\tilde{\nu}, t) \quad (\text{B.3})$$

A ist die Absorption bei Wellenzahl $\tilde{\nu}$ zum Zeitpunkt t .

Schwerpunkt: Der Schwerpunkt des transienten Spektrums (Moment 1. Ordnung).

$$f_{1.Moment}(t) = \sum_{\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_{min}}^{\tilde{\nu}_{max}} \tilde{\nu} \frac{A(\tilde{\nu}, t)}{f_{0.Moment}(t)} \quad (\text{B.4})$$

Ein Vergleich dieser Gewichte in Abb. B.2 zeigt für alle drei pNA-Lösungen jeweils eine gute Übereinstimmung zwischen den transienten Absorptionsspektren und ihren Gaußanpassungen. Beim Schwerpunkt kommt es bei DMSOd6 und Methanol zu kleinen, systematischen Abweichungen (Unstetigkeit nebeneinander liegender spektraler Bereiche verschiedener Messungen) zu frühen Zeiten.

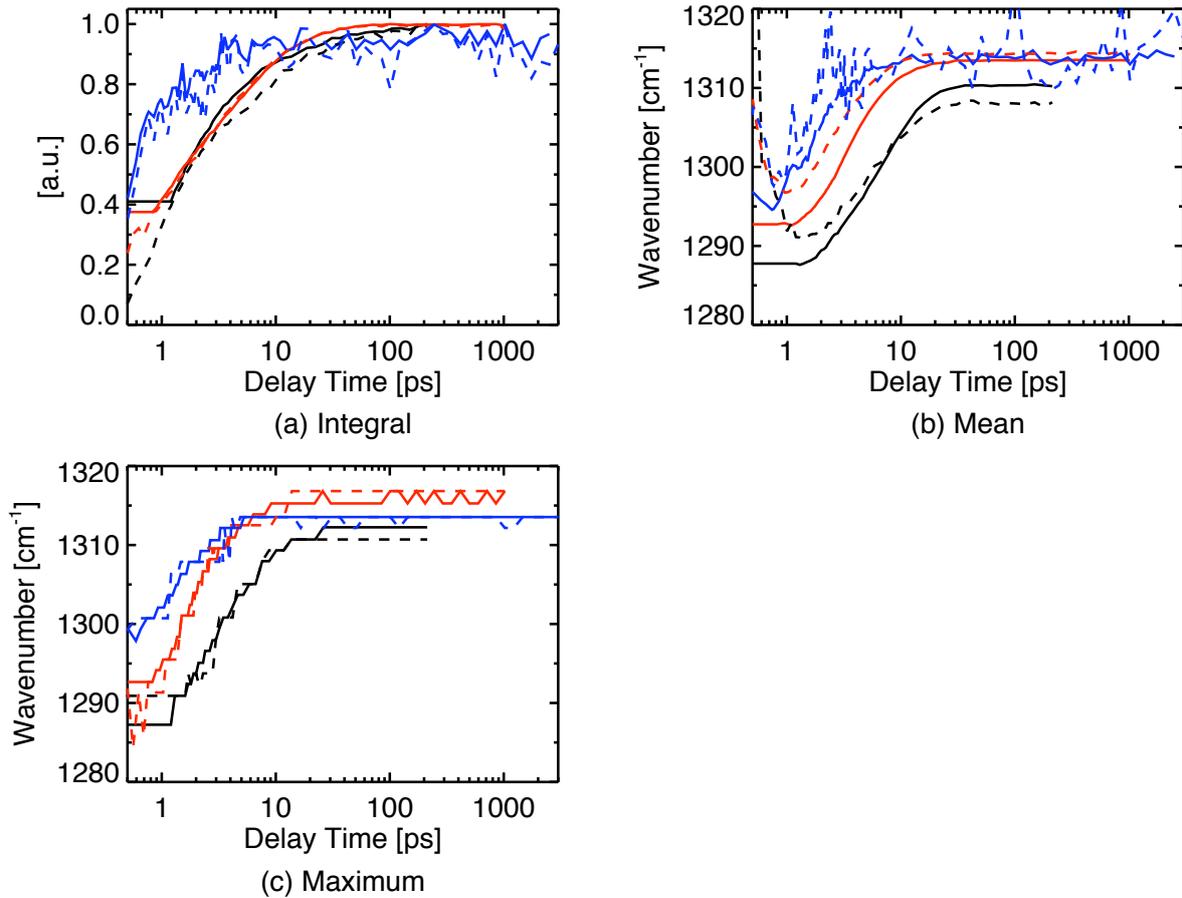


Abb. B.2: Vergleich der Gewichte der ausbleichkorrigierten Daten (gestrichelte Linien) mit ihren Anpassungen (durchgezogene Linien): (a) Integral, (b) Wellenlänge des Schwerpunkts und (c) Verschiebung des Absorptionsmaximums. pNA/DMSO (schwarz), pNA/Methanol (dunkelgrau bzw. rot) und pNA/Wasser (hellgrau bzw. blau). Die logarithmische Zeitachse beginnt bei 0,5 ps und endet bei 3000 ps.

B.3 Zeitliche Entwicklung der angepassten Absorptionsspektren

Die Parameter der obigen Gaußanpassungen an die transienten Absorptionsspektren zeigen die zeitliche Entwicklung der charakteristischen Merkmale der beiden Banden. In diesem Fall sind dies der Verlauf der Amplitude A [OD], des Absorptionsmaximums $\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}] und der spektralen Breite (FWHM) w [cm^{-1}] der Gaußfunktionen und ggf. noch ihrer Asymmetrie S [a.u.]. Um die Ergebnisse der verschiedenen Proben quantitativ vergleichen zu können, werden die Zeitentwicklungen der Parameter der Gaußfunktionen mit Exponentialfunktionen angepasst. Soweit es die Daten gut repräsentiert, wird monoexponentiell angepasst mit

$$f_{exp}(t) = A_0 + A_1 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}}, \quad (\text{B.5})$$

der Amplitude A_1 und der Zerfallszeit τ_1 , ansonsten wird die biexponentielle Funktion

$$f_{bi-exp}(t) = A_0 + A_1 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}} \quad (\text{B.6})$$

verwendet mit einem weiteren Zerfall, d.h. Amplitude A_2 und Zerfallszeit τ_2 .

Die Anpassung der Hauptbande ($1310\text{-}1317\text{ cm}^{-1}$) erfolgt ab einem Startzeitpunkt, an dem die Gaußanpassungen die ausbleichkorrigierten Spektren gut repräsentiert haben, bei der Nebenbande ($1328\text{-}1337\text{ cm}^{-1}$) erfolgte die Anpassung erst ab einem Startzeitpunkt, in dem auch eine genügend große Amplitude der Gaußanpassung zu verzeichnen war. Die Ergebnisse der so gewonnenen exponentiellen Anpassungen an die zeitliche Entwicklung der Gaußfunktionen sind in Tabelle B.1 zu finden.

| pNA / DMSOd6 | A_0 | Startzeit | A_1 | τ_1 | A_2 | τ_2 |
|------------------------|---------|-----------|--------|----------|--------|----------|
| Hauptbande: Amplitude | 57.17 | 1.20 | -49.30 | 7.48 | - | - |
| Verschiebung | 1311.52 | 1.20 | -28.34 | 3.41 | - | - |
| Verschiebung (bi) | 1311.77 | 1.20 | -17.34 | 1.89 | -13.77 | 5.74 |
| Breite | 16.98 | 1.20 | 24.35 | 4.39 | - | - |
| Nebenbande: Amplitude | 3.68 | 3.00 | -4.21 | 2.31 | - | - |
| pNA / MeOH | A_0 | Startzeit | A_1 | τ_1 | A_2 | τ_2 |
| Hauptbande: Amplitude | 66.51 | 1.00 | -60.27 | 4.36 | - | - |
| Verschiebung | 1315.73 | 1.00 | -28.55 | 1.87 | - | - |
| Verschiebung (bi) | 1316.07 | 0.90 | -24.73 | 1.05 | -9.18 | 4.80 |
| Breite | 18.13 | 0.90 | 30.55 | 1.93 | - | - |
| Nebenbande: Amplitude | 10.75 | 3.00 | -11.08 | 2.50 | - | - |
| pNA / H ₂ O | A_0 | Startzeit | A_1 | τ_1 | A_2 | τ_2 |
| Hauptbande: Amplitude | 2.17 | 0.10 | -1.86 | 0.74 | - | - |
| Verschiebung | 1313.48 | 0.10 | -18.18 | 1.47 | - | - |
| Breite | 26.38 | 0.10 | 7.98 | 1.68 | - | - |
| Nebenbande: Amplitude | 0.66 | 2.00 | -0.59 | 1.92 | - | - |

Tabelle B.1: Anpassung der zeitlichen Entwicklung der Amplituden, Verschiebungen des Maximums und der spektralen Breiten der Gaußfunktionen, die die induzierte Absorptionsänderung der Hauptbande ($1310\text{-}1317\text{ cm}^{-1}$) und der Nebenbande ($1328\text{-}1337\text{ cm}^{-1}$) beschreiben in den Proben: pNA/DMSOd6, pNA/Methanol und pNA/Wasser, jeweils lösungsmittelkorrigiert. Bei den ersten beiden Proben wurde die Entwicklung der Verschiebung des Bandenmaximums der Hauptbande zusätzlich zur mono- mit einer biexponentiellen Funktion (bi) angepasst. Die Amplituden A_1 , ggf. A_2 sämtlicher exponentieller Anpassungen der Hauptbande (Nebenbande) beziehen sich auf einen Zeitpunkt t_0 von (B.5). t_0 wurde bei pNA in DMSOd6 auf 0,4 ps (3 ps), in MeOH auf 0,4 ps (2,5 ps) und in Wasser auf 0,2 ps (2 ps) gelegt. Die exponentiellen Anpassungen ignorieren alle Werte vor dem Startzeitpunkt für die Anpassung.

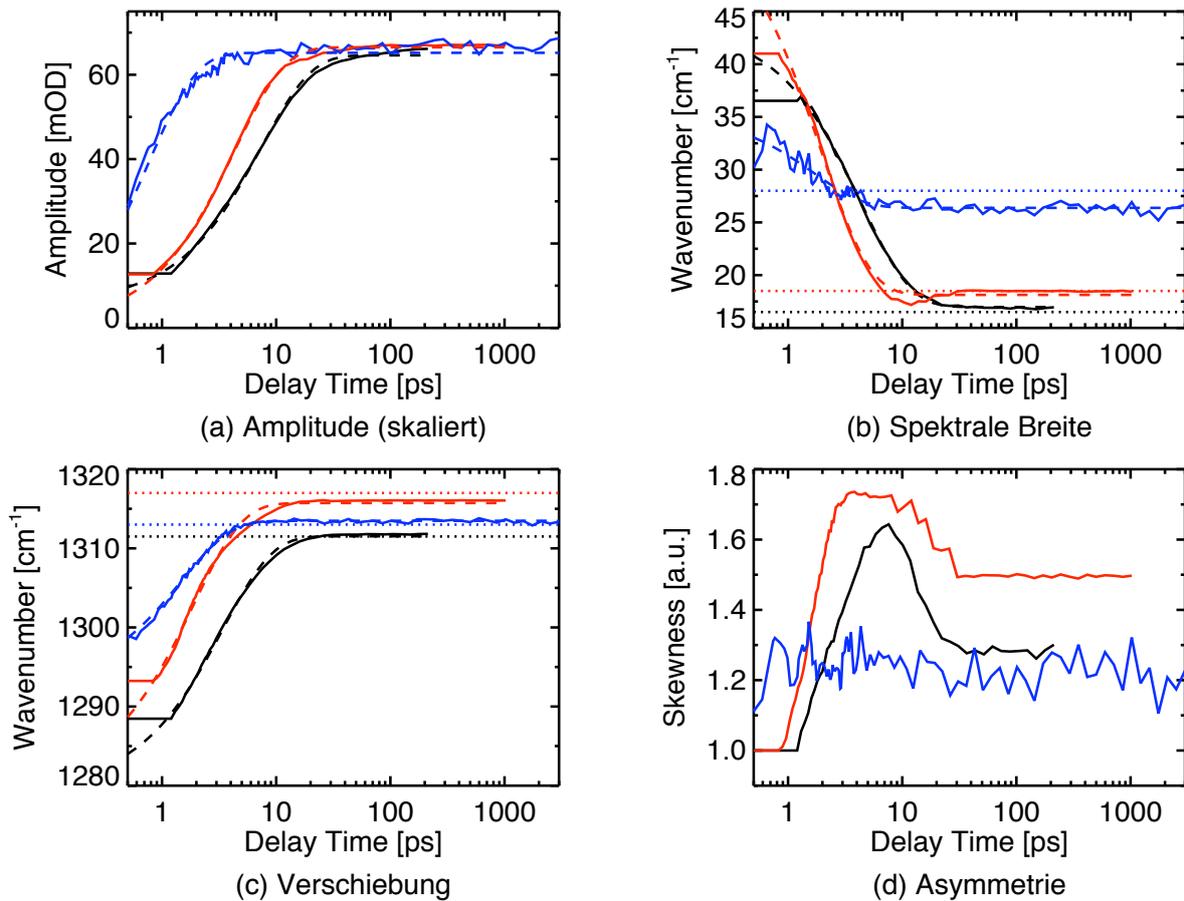


Abb. B.3: Vergleich der ausbleichkorrigierten Daten (durchgezogene Linien) mit ihren monoexponentiellen Anpassungen (gestrichelte Linien) Bande 1310-1317 cm^{-1} in pNA/DMSO (schwarz), pNA/Methanol (dunkelgrau bzw. rot) und pNA/Wasser (hellgrau bzw. blau): (a) Amplitude, skaliert auf pNA/MeOH, d.h. pNA/DMSO mit dem Faktor 1,13 und pNA/Wasser mit dem Faktor 30, (b) spektrale Breite (FWHM), (c) Verschiebung des Maximums und (d) Asymmetrie. Die logarithmische Zeitachse beginnt bei 0,5 ps und endet bei 3000 ps.

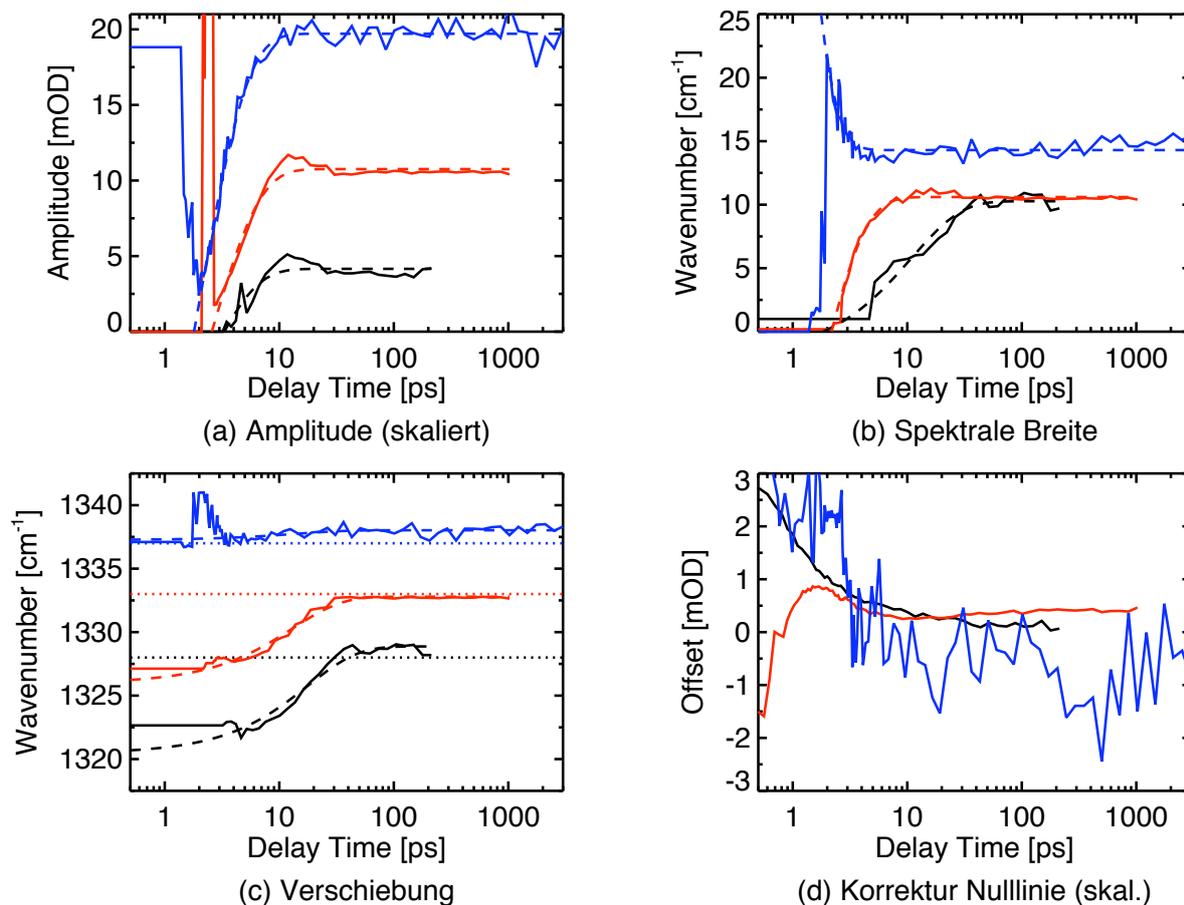


Abb. B.4: Vergleich der ausbleichkorrigierten Daten (durchgezogene Linien) mit ihren monoexponentiellen Anpassungen (gestrichelte Linien), mit pNA/DMSO (schwarz), pNA/Methanol (dunkelgrau bzw. rot) und pNA/Wasser (hellgrau bzw. blau), bei Bande 1328-1337 cm^{-1} : (a) Amplitude, skaliert wie in B.3(a), (b) spektrale Breite (FWHM), (c) Verschiebung des Maximums und (d) Korrektur der Nulllinien (für beide Banden), skaliert wie in B.3(a). Die logarithmische Zeitachse beginnt bei 0,5 ps und endet bei 3000 ps.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Absorption eines Photons | 7 |
| 2.2 | Absorption von Photonen durch Moleküle | 7 |
| 2.3 | Franck-Condon-Prinzip | 9 |
| 2.4 | Fermiresonanz | 11 |
| | (a) Einfachste Fermiresonanz | 11 |
| | (b) Fermiaufspaltung | 11 |
| 2.5 | Fermiresonanz | 12 |
| | (a) Oberton | 12 |
| | (b) Summenfrequenz | 12 |
| 2.6 | Vibronische und reine Schwingungszustandsänderung | 14 |
| | (a) Infrarot | 14 |
| | (b) Raman (Stokes-Signal) | 14 |
| | (c) Elektronisch bzw. vibronisch | 14 |
| 2.7 | Anti-Stokes-Raman- und IR-Signale bei verschiedenen Potentialen | 15 |
| 2.8 | Energierelaxationsprozesse nach Anregung im sichtbaren Spektralbereich | 17 |
| | (a) IC | 17 |
| | (b) ISC | 17 |
| | (c) Isomerisation | 17 |
| 2.9 | Peptidbindung und Torsionswinkel | 18 |
| 2.10 | Amid I und II Schwingungsmoden | 19 |
| 2.11 | cw-IR-Spektrum von überwiegend α -Helix und β -Faltblatt | 20 |
| 2.12 | Zeitskalen molekularer Vorgänge | 20 |
| 2.13 | Schema unseres CPA | 24 |
| 2.14 | Schema der Frequenzkonversionen | 27 |
| | (a) SHG | 27 |
| | (b) SFG | 27 |
| | (c) DFG | 27 |
| 2.15 | Schema der Frequenzverstärkungen | 27 |
| | (a) OPA | 27 |
| | (b) NOPA-VIS | 27 |
| | (c) NOPA-NIR | 27 |
| 3.1 | Schema des Experimentaufbaus | 29 |
| 3.2 | Skizze des Experimentaufbaus | 30 |
| 3.3 | Skizze des Experimentaufbaus des Anregungsimpulses | 31 |
| 3.4 | Abstimmbarkeit im mittleren Infraroten in Abhängigkeit der erzeugenden Wellenlängen | 32 |
| 3.5 | Weißlichterzeugung im VIS und NIR in einem Saphirkristall | 34 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.6 | Bündelprofil der Weißlichterzeugung in einem Saphirkristall | 34 |
| | (a) Niedrigere Intensität | 34 |
| | (b) Höhere Intensität | 34 |
| 3.7 | Skizze des Experimentaufbaus der 1. Nahinfrarotverstärkung | 35 |
| 3.8 | Skizze des Experimentaufbaus der 2. Nahinfrarotverstärkung | 36 |
| 3.9 | Skizze des Experimentaufbaus der Mittelinfraroterzeugung | 36 |
| 3.10 | Strahlengang mit Referenz am Messplatz | 38 |
| 3.11 | Einfacher Strahlengang am Messplatz | 38 |
| 3.12 | Probenkreislauf und -küvette | 39 |
| 3.13 | Spektren der Impulse im mittleren Infraroten | 42 |
| 3.14 | Detektorempfindlichkeit und Gitterreflektivität | 43 |
| 3.15 | Wellenzahlabhängiger Zeitnullpunkt bei transienter IR-Messung an Ge-Halbleiter | 44 |
| 3.16 | Bestimmung der Kreuzkorrelationszeit bei transienter IR-Messung mit kurzem Anregungsimpuls | 45 |
| | (a) Absorptionsänderung im MIR durch VIS-Impuls | 45 |
| | (b) Spektrum des MIR-Impulses | 45 |
| | (c) Autokorrelation des VIS-Impulses | 45 |
| | (d) Spektrum des VIS-Impulses | 45 |
| 3.17 | Interferenzen bei transienter IR-Messung an Ge-Halbleiter | 46 |
| 3.18 | Absorptionsänderung in Germanium | 47 |
| 3.19 | Spektrum des Abtastimpulses. | 48 |
| 3.20 | Wellenlängenabhängige Zeitverzögerung verschiedener Materialien | 49 |
| | (a) Materialdicke 1 mm | 49 |
| | (b) Materialkombinationen | 49 |
| 3.21 | Anpassung des Chirp an Messdaten | 49 |
| 3.22 | Kreuzphasenmodulation Korrektur | 51 |
| 3.23 | Gestörter freier Induktionszerfall als Schema | 52 |
| 3.24 | Gestörter freier Induktionszerfall bei pNA/DMSO und einer daran angepassten Modellfunktion | 52 |
| 4.1 | pNA Chemische Struktur | 56 |
| 4.2 | Einfluss der Umgebung auf die Triplettbildungsrate in pNA | 57 |
| | (a) ISC erlaubt, schnell (unpolare Umgebung) | 57 |
| | (b) ISC verboten, langsam (polare Umgebung) | 57 |
| 4.3 | Normalmoden von pNA | 59 |
| | (a) Theoretisches IR- und Ramanspektrum für pNA | 59 |
| | (b) Symmetrische NO ₂ -Streckschwingung in pNA | 59 |
| 4.4 | IR-Absorptionsspektrum von pNA in KBr | 60 |
| 4.5 | Strukturen (3D) von DMSO, MeOH, H ₂ O und Toluol | 61 |
| 4.6 | Optische Absorptionsspektren von pNA in 4 Lösungsmitteln | 62 |
| 4.7 | cw-IR-Spektrum von pNA und DMSOd6 | 64 |
| 4.8 | cw-IR-Spektrum von pNA und Methanol | 64 |
| 4.9 | cw-IR-Spektrum von pNA und Wasser | 65 |
| 4.10 | cw-IR-Spektrum von pNA und Toluol | 65 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.11 | Stationäre IR-Spektren von pNA in 4 Lösungsmitteln bei 1260-1360cm ⁻¹ . . . | 66 |
| 4.12 | Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie von pNA in 4 Lösungsmitteln | 69 |
| 4.13 | Absorptionsspektren aus Differenzspektren berechnen | 71 |
| | (a) FTIR und Differenzspektrum bei ~0 ps | 71 |
| | (b) Differenzspektren bei ~0 ps und 2,5 ps | 71 |
| 4.14 | Anpassung der Daten mit einer asymmetrischen Gaußfunktion | 71 |
| 4.15 | Zeitaufgelöste IR-Absorptionsspektren von pNA in polaren Lösungsmitteln als Kontur | 72 |
| 4.16 | Anpassungen der zeitaufgelösten IR-Absorptionsspektren von pNA in polaren Lösungsmitteln als Kontur | 73 |
| 4.17 | Ergebnisse der zeitaufgelösten IR-Spektroskopie von pNA in polaren Lö- sungsmitteln | 74 |
| 4.18 | Temperaturabhängigkeit bei pNA in DMSOd6 - Differenzspektren | 78 |
| 4.19 | Temperaturabhängigkeit bei pNA in DMSOd6 - Absorptionsspektren | 78 |
| 4.20 | Temperaturabhängigkeit bei pNA in Methanol - Differenzspektren | 79 |
| 4.21 | Temperaturabhängigkeit bei pNA in Methanol - Absorptionsspektren | 79 |
| 4.22 | Extrapolation der temperaturabhängigen spektralen Verschiebung bei pNA in DMSOd6 und in Methanol | 81 |
| 4.23 | Ergebnisse der nichtres. anti-Stokes-Ramanmessung von pNA in MeOH | 82 |
| 4.24 | Vergleich der anti-Stokes-Raman- und der IR-Messung von pNA in MeOH | 82 |
| 4.25 | pNA in Toluol transiente IR-Spektren im Vgl. zum cw-IR-Spektrum | 85 |
| 4.26 | Vermutete Abhängigkeit des Potentials der symmetrischen NO ₂ -Streckschwin- gung von einer niederfrequenteren Mode | 87 |
| 4.27 | Spektren einer Modellfunktion | 89 |
| 4.28 | IR-Differenzspektrum bei 0,95 ps von pNA in Methanol | 89 |
| 4.29 | Absorptionsspektren einer Modellfunktion in Abhängigkeit der Temperatur | 90 |
| 5.1 | Strukturformel des zyklischen und linearen Azobenzolpeptides | 94 |
| 5.2 | 3D-Plot der zeitaufgelösten Messungen an bcAMPB und IAMPB | 97 |
| 5.3 | Transiente und stationäre IR-Spektren von bcAMPB und IAMPB | 98 |
| 5.4 | Trajektorien bei verschiedenen Wellenlängen von bc- und IAMPB | 99 |
| 5.5 | Skizze der Energielandschaft von bcAMPB | 100 |
| B.1 | Asymmetrische im Vergleich zu normaler Gaußfunktion | 110 |
| B.2 | Gewichte der Anpassungen und der ausbleichkorrigierten Spektren | 111 |
| B.3 | Anpassungen der ausbleichkorrigierten Spektren bei 1310-1317 cm ⁻¹ | 113 |
| B.4 | Anpassungen der ausbleichkorrigierten Spektren bei 1328-1337 cm ⁻¹ | 114 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 2.1 | Vergleich der technischen Daten von CPA-Systemen | 25 |
| 3.1 | Transmission, Reflektivität oder Absorption wichtiger Bauteile im MIR-Spektralbereich | 42 |
| 3.2 | Erreichte Spektren und korrespondierende kürzeste Impulsdauern | 46 |
| 4.1 | Eigenschaften der Lösungsmittel DMSO _{d6} , Methanol, Wasser und Toluol . . . | 61 |
| 4.2 | Optische Eigenschaften der pNA-Lösungen | 63 |
| 4.3 | Präparation der pNA-Lösungen und Einstellungen des Experimentes. | 69 |
| 4.4 | Ermittelte Zeitkonstanten der untersuchten pNA-Proben | 76 |
| 4.5 | Kopplungen niederfrequenter Moden an die sym. NO ₂ -Streckschwingung . . . | 87 |
| A.1 | Sellmeierkoeffizienten | 107 |
| B.1 | Alle Ergebnisse zur Zeitentwicklung bei gelöstem pNA im mittleren IR | 112 |

Literaturverzeichnis

- [Akh96] B. AKHREMITCHEV, C. WANG, G. C. WALKER. *A femtosecond absorption spectrometer tunable from 50 000 to 800 cm⁻¹: Nonlinear optics and pump/probe geometries*. Rev. Sci. Instrum. 67(11):3799–3805, November 1996. [31](#)
- [An02] Q. AN, P. GILCH. *Cooling of hot para-nitroaniline probed by non-resonant Raman scattering*. Chem. Phys. Lett. 363:397–403, September 2002. [81](#), [82](#), [86](#)
- [Atk97] P. W. ATKINS, R. S. FRIEDMAN. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Oxford New York Tokyo, 3. Auflage, 1997. [5](#), [8](#)
- [Bai04] E. BAIGAR. *Femtosekundenspektroskopie an Farbstofflösungen: Dynamischer Stokes-Shift, Elektrontransfer und Wellenpaketbewegungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, February 2004.
URL <http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00001846/> [24](#), [46](#)
- [Bal96] R. M. BALLEW, J. SABELKO, M. GRUEBELE. *Observation of distinct nanosecond and microsecond protein folding events*. Nat. Struct. Biol. 3:923–926, November 1996. [20](#)
- [Bar94] P. F. BARBARA, W. H. KNOX, G. A. MOUROU, A. H. ZEWAIL, Herausgeber. *Ultrafast phenomena IX*. Chemical Physics. Springer, Berlin Heidelberg New-York, 1994. [2](#)
- [Bar01] W. BARTKOWIAK, K. STRASBURGER, J. LESZCZYNSKI. *Studies of molecular hyperpolarizabilities (β, γ) for 4-nitroaniline (PNA). The application of quantum mechanical/Langevin dipoles/Monte Carlo (QM/LD/MC) and sum-over-orbitals (SOO) methods*. J. Mol. Struct. 549(1-2):159–163, August 2001. [55](#)
- [Bar02] A. BARTH, C. ZSCHERP. *What vibrations tell us about proteins*. Q. Rev. Biophys. 35(4):369–430, 2002. [19](#)
- [Bau02] P. BAUM, S. LOCHBRUNNER, L. GALLMANN, G. STEINMEYER, U. KELLER, E. RIEDLE. *Real-time characterization and optimal phase control of tunable visible pulses with a flexible compressor*. Appl. Phys. B 74:S219–S224, 2002. [22](#)
- [Ber93] BERGMANN. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Optik*, Band 3. Walter de Gruyter, 9. Auflage, 1993. [25](#)
- [Ber03] J. L. BERG, J. L. TYMOCZKO, L. STRYER. *Biochemie*. Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg Berlin, 5. Auflage, 2003. [18](#), [19](#)

- [Bie99] O. BIERI, J. WIRZ, HELLRUNG, M. B., SCHUTKOWSKI, M. DREWELLO, T. KIEFHABER. *The speed limit for protein folding measured by triplet–triplet energy transfer*. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 96:9597–9601, August 1999. 20
- [Boy92] R. W. BOYD. *Nonlinear Optics*. Academic Press Inc., New York, 1992. 27, 28
- [Bre03a] J. BREDENBECK, P. HAMM. *Versatile small volume closed-cycle flow cell system for transient spectroscopy at high repetition rates*. Rev. Sci. Instrum. 74(6):3188–3199, Juni 2003. 39, 95
- [Bre03b] J. BREDENBECK, J. HELBING, A. SIEG, T. SCHRADER, W. ZINTH, C. RENNEN, R. BEHRENDT, L. MORODER, J. WACHTVEITL, P. HAMM. *Picosecond conformational transition and equilibration of a cyclic peptide*. Proc. Nat. Acad. Sci. 100(11+18):6452–6457+10580, Mai 2003. 3, 22, 93, 96, 98
- [Bur01] C. BURDA, S. LINK, M. MOHAMED, M. EL-SAYED. *The relaxation pathways of CdSe nanoparticles monitored with femtosecond time-resolution from the visible to the IR: Assignment of the transient features by carrier quenching*. J. Phys. Chem. B 105(49):12286–12292, 2001. 43
- [Cam03] R. CAMMI, L. FREDIANI, B. MENNUCCI, K. RUUD. *Multiconfigurational self-consistent field linear response for the polarizable continuum model: Theory and application to ground and excited-state polarizabilities of para-nitroaniline in solution*. J. Chem. Phys. 119(12):5818–5827, September 2003. 55, 56, 57
- [Car79] T. P. CARSEY, G. L. FINDLEY, S. P. MCGLYNN. *Systematics in the electronic spectra of polar molecules. 1. Para-disubstituted benzenes*. J. Am. Chem. Soc. 101(16):4502, 4510 1979. 55
- [CB00] S. CUSSAT-BLANC, I. A., D. LUPINSKI, E. FREYSZ. *KTiOPO₄, KTiOAsO₄, and KNbO₃ crystals for mid infrared femtosecond optical parametric amplifiers: analysis and comparison*. Appl. Phys. B 70(7):247, Juni 2000. 31
- [Cer97] G. CERULLO, M. NISOLI, S. DE SILVESTRI. *Generation of 11 fs pulses across the visible by optical parametric amplification*. Appl. Phys. Lett. 71:3616–3618, 1997. 28
- [Cer03] G. CERULLO, S. DE SILVESTRI. *Ultrafast optical parametric amplifiers*. Rev. Sci. Instrum. 74(1):1–18, Januar 2003. 31, 36, 46
- [Cha97] C.-K. CHAN, Y. HU, S. TAKAHASHI, D. ROUSSEAU, W. EATON, J. HOFRICHTER. *Submillisecond protein folding kinetics studied by ultrarapid mixing*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA Seiten 1779–1784, 1997. 21
- [Ché01] G. CHÉRIAUX, J.-P. CHAMBARET. *Ultra-short high-intensity laser pulse generation and amplification*. Meas. Sci. Technol. 12:1769–1776, 2001. 23
- [CM04] CLARK-MXR. *Dexter, Michigan 48130 USA*, 2004.
URL <http://www.cmxr.com/> 25

- [Coh04] COHERENT. *Santa Clara, California 95054 USA*, 2004.
URL <http://www.cohr.com/> 25
- [Col82] M. COLAPIETRO, A. DOMENICANO, C. MARCIANTE, G. PORTALONE. *Effects of through-conjugation on the molecular-structure of para-nitroaniline*. *Zeitschrift für Naturforschung SECTION B - A journal of chemical sciences* 37(10):1309–1311, 1982. 56
- [Dau98] X. DAURA, B. JAUN, D. SEEBACH, W. VAN GUNSTEREN, A. MARK. *Reversible peptide folding in solution by molecular dynamics simulation*. *J. Mol. Biol.* 280:925–932, 1998. 20
- [dB93] M. R. X. DE BARROS, P. C. BECKER. *Two-color synchronously mode-locked femtosecond Ti:sapphire laser*. *Opt. Lett.* 18(8):831–833, April 1993. 31
- [Dem00] W. DEMTRÖDER. *Laserspektroskopie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 4 Auflage, 2000. 2, 26
- [Dem02] N. DEMIRDÖVEN, M. KHALIL, O. GOLONZKA, A. TOKMAKOFF. *Dispersion compensation with optical materials for compression of intense sub-100-fs mid-infrared pulses*. *Opt. Lett.* 27(6):433–435, March 2002. 49
- [Dua98] Y. DUAN, P. A. KOLLMAN. *Pathways to a protein folding intermediate observed in a 1-microsecond simulation in aqueous solution*. *Science* 282:740–744, Oktober 1998. 20
- [Eic99] M. EICHINGER, P. TAVAN, J. HUTTER, M. PARRINELLO. *A hybrid method for solutes in complex solvents: Density functional theory combined with empirical force fields*. *J. Chem. Phys.* 110:10452–10467, 1999. 58
- [Ekv00] K. EKVAL, P. VAN DER MEULEN, C. DHOLLANDE, L.-E. BERG, S. POMMRET, R. NASRECKI, J.-C. MIALOCQ. *Cross phase modulation artifact in liquid phase transient absorption spectroscopy*. *J. Appl. Phys.* 87(5):2340–2352, März 2000. 50
- [Els98] T. ELSAESSER, J. G. FUJIMOTO, D. A. WIERSMA, W. ZINTH, Herausgeber. *Ultrafast phenomena XI*. *Chemical Physics*. Springer, Berlin Heidelberg New-York, 1998. 2
- [ES68] M. A. EL-SAYED. *The Triplet State: Its Radiative and Nonradiative Properties*. *Acc. Chem. Res.* 1:8–16, 1968. 56, 85
- [Ess91] A. ESSER, A. EWERTZ, T. ZETTLER, W. KÜTT, H. KURZ. *Femtosecond spectroscopic study of free carrier induced optical nonlinearities in crystalline silicon*. In A. LAUBEREAU, A. SEILMEIER, Herausgeber, *Institute of physics conference series 126: Ultrafast Processes in Spectroscopy*, Seiten 299–302. Institute of physics conference series, IOP Publishing LTD, Oktober 1991. 43

- [Far00] V. M. FARZTDINOV, R. SCHANZ, S. A. KOVALENKO, N. P. ERNSTING. *Relaxation of optically excited p-nitroaniline: Semiempirical quantum-chemical calculations compared to femtosecond experimental results.* J. Phys. Chem. A 104(49):11486–11496, 2000. 56, 62
- [Fis03] C. FISCHER, M. W. SIGRIST. *Mid-IR difference frequency generation*, Band 89 von *Topics in Applied Physics*, Kapitel 3, Seiten 97–140. Springer-Verlag, Heidelberg, 2003. 31
- [For81] R. L. FORK, C. V. SHANK. *Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking.* Appl. Phys. Lett. 38(9):671–672, Mai 1981. 23
- [For83] R. L. FORK, C. V. SHANK, C. HIRLIMANN, R. YEN. *Femtosecond and white-light continuum pulses.* Opt. Lett. 9(1):1–3, Januar 1983. 32
- [Fri98] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, J. A. MONTGOMERY, JR., R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, J. M. MILLAM, A. D. DANIELS, K. N. KUDIN, M. C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, A. G. BABOUL, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. ALLAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, C. GONZALEZ, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, J. L. ANDRES, C. GONZALEZ, M. HEAD-GORDON, E. S. REPLOGLÉ, J. A. POPLE. *Gaussian 98, Revision A.7*, 1998.
URL <http://www.gaussian.com/> 11, 58
- [Gae00] A. GAETA. *Catastrophic collapse of ultrashort pulses.* Phys. Rev. Lett. 84(16):3582–3585, April 2000. 33
- [Gil97] R. GILMANSHIN, S. WILLIAMS, R. H. CALLENDER, W. H. WOODRUFF, R. DYER. *Fast events in protein folding: Relaxation dynamics of secondary and tertiary structure in native apomyoglobin.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA 94:3709–3713, April 1997. 20, 21
- [Gil02] P. GILCH, I. HARTL, Q. AN, W. ZINTH. *Photolysis of triiodide studied by femtosecond pump-probe spectroscopy with emission detection.* J. Phys. Chem. A 106(9):1647–1653, 2002. 22
- [Gil04] P. GILCH. *Schwingungsrelaxation nach ultraschnellen photophysikalischen und photochemischen Prozessen.* Habilitationsschrift, 2004. 87
- [Gol91] H. GOLDSTEIN. *Klassische Mechanik - classical mechanics (dt.).* Aula-Verlag, Wiesbaden, 11. Auflage, 1991. 5, 10

- [Gol98] B. GOLUBOVIC, M. K. REED. *All-solid-state generation of 100-kHz tunable mid-infrared 50-fs pulses in type I and type II AgGaS₂*. *Opt. Lett.* 23(22):1760–1762, November 1998. [31](#)
- [Gre95] J. E. GREIVENKAMP. *Interference*, Band I, Kapitel 2, Seiten 2.34–2.36. MacGraw-Hill, New York, 2. Auflage, 1995. [47](#)
- [Gru02] J. A. GRUETZMACHER, N. F. SCHERER. *Few-cycle mid-infrared pulse generation, characterization, and coherent propagation in optically dense media*. *Rev. Sci. Instrum.* 73(6):2227–2236, Juni 2002. [31](#)
- [Gün96] H. GÜNZLER, H. M. HEISE. *IR-Spektroskopie*. VCH, Weinheim, 3. Auflage, 1996. [59](#)
- [Gun05] T. GUNARATNE, J. R. CHALLA, M. C. SIMPSON. *Energy flow in push–pull chromophores: Vibrational dynamics in para-nitroaniline*. *Chem. Phys. Chem.* 6(6):1157–1163, Juni 2005. [55](#), [83](#)
- [Hak98] H. HAKEN, H. C. WOLF. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 3. Auflage, 1998. [1](#), [7](#), [8](#), [13](#), [14](#), [15](#), [16](#)
- [Ham93] P. HAMM, C. LAUTERWASSER, W. ZINTH. *Generation of tunable subpicosecond light pulses in the midinfrared between 4.5 and 11.5 μm* . *Opt. Lett.* 18(22):1943–1945, November 1993. [29](#), [31](#)
- [Ham94a] P. HAMM. *Femtosekunden Infrarotspektroskopie an bakteriellen Reaktionszentren von Rhodobacter sphaeroides*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, November 1994. [24](#), [29](#)
- [Ham94b] P. HAMM, S. WIEMANN, M. ZUREK, W. ZINTH. *Highly sensitive multichannel spectrometer for subpicosecond spectroscopy in the midinfrared*. *Opt. Lett.* 19(20):1642–1644, Oktober 1994. [29](#), [31](#), [39](#), [47](#)
- [Ham95] P. HAMM. *Coherent effects in femtosecond infrared spectroscopy*. *Chem. Phys.* 200:415–429, 1995. [51](#), [52](#)
- [Ham97a] P. HAMM, M. LIM, R. HOCHSTRASSER. *Vibrational energy relaxation of the cyanide ion in water*. *J. Chem. Phys.* 107(24):10523–10531, Dezember 1997. [47](#)
- [Ham97b] P. HAMM, S. OHLINE, W. ZINTH. *Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene by femtosecond infrared spectroscopy*. *J. Chem. Phys.* 106(2):519–529, 1997. [22](#), [88](#), [96](#), [109](#)
- [Ham98] P. HAMM, M. H. LIM, R. M. HOCHSTRASSER. *Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy*. *J. Phys. Chem. B* 102(31):6123–6138, Juli 1998. [19](#)

- [Ham00a] P. HAMM, A. KAINDL, J. STENGER. *Noise suppression in femtosecond mid-infrared light sources*. Opt. Lett. 25(24):1798–1800, Dezember 2000. [31](#), [46](#), [47](#), [95](#)
- [Ham00b] P. HAMM, M. LIM, W. DEGRADO, R. HOCHSTRASSER. *Pump/probe self heterodyned 2D spectroscopy of vibrational transitions of a small globular peptide*. J. Chem. Phys. 112(4):1907–1916, Januar 2000. [47](#)
- [Ham02] P. HAMM, S. WOUTERSEN. *Coupling of the amide I modes of the glycine dipeptide*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 75:985–988, 2002. [95](#)
- [Har92] P. I. HARIS, D. CHAPMAN. *Does Fourier-transform infrared spectroscopy provide useful information on protein structures?*. Trends in Biochemical Sciences 173(9):328–333, September 1992.
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0968-0004\(92\)90305-S](http://dx.doi.org/10.1016/0968-0004(92)90305-S) [20](#)
- [Har99a] I. HARTL. *Sub-Pikosekunden-Spektroskopie*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, February 1999.
URL <http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00000314/> [23](#)
- [Har99b] I. HARTL, W. ZINTH. *A novel spectrometer system for the investigation of vibrational energy relaxation with sub-picosecond time resolution*. Opt. Commun. 160:184–190, 1999. [22](#), [23](#)
- [Haw04] G. HAWKINS, R. HUNNEMAN. *The temperature-dependent spectral properties of filter substrate materials in the far-infrared (6-40 μm)*. Infrared Phys. Techn. 45:69–79, 2004. [107](#)
- [Her45] G. HERZBERG. *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Band II von Molecular spectra and molecular structure. Krieger Publishing Company, Malibar, Florida, Reprint edition 1991 w. corrections Auflage, 1945. [11](#)
- [Her02] J. HERBST, K. HEYNE, R. DILLER. *Femtosecond infrared spectroscopy of Bacteriorhodopsin chromophore isomerization*. Science 297:822–825, August 2002.
URL <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/297/5582/822> [22](#)
- [Hir98] C. HIRLIMANN. *Pulsed optics in femtosecond laser pulses principles and experiments*, Kapitel 2, Seiten 25–52. C. Rulliere (Editor), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998. [6](#)
- [Hoc96] R. HOCHÉ. *Aufbau einer Vielkanaldetektion zur Messung transientser Absorptionsänderungen im Femtosekundenbereich und erste Anwendungen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1996. [39](#)
- [Hol95] J. M. HOLLAS. *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg, Braunschweig, 1995. [9](#)

- [Hua02] C.-Y. HUANG, Z. GETAHUN, Y. ZHU, J. W. KLEMKE, W. F. DEGRADO, F. GAI. *Helix formation via conformation diffusion search*. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 99(5):2788–2793, März 2002. 20
- [Hub01] R. HUBER, H. SATZGER, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF₂*. Opt. Commun. 194:443–448, Juli 2001. 22, 28
- [Hub02] R. A. HUBER. *Elektronentransfer an Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Juni 2002.
URL <http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00000093/> 24
- [Hun04] H. HUNDERTMARK, D. KRACHT, M. ENGELBRECHT, D. WANDT, C. FALLNICH. *Stable sub-85 fs passively mode-locked Erbium-fiber oscillator with tunable repetition rate*. Opt. Express 12(14):3178–3183, Juli 2004. 23
- [Huy98a] F. HUYSKENS, H. MORISSEN, P. HUYSKENS. *Solubilities of p-nitroanilines in various classes of solvents. Specific solute-solvent interactions*. J. Mol. Struct. 441(1):17–25, 1998. 67, 92
- [Huy98b] F. L. HUYSKENS, P. L. HUYSKENS, A. PERSOONS. *Influence of solvent-solute H-bonds of p-nitroanilines on the hyper-Rayleigh scattering in solutions. Preferential environment for non-linear optically active molecules in binary solvent mixtures*. J. Mol. Struct. 448(2-3):161–170, Juli 1998. 67, 92
- [Huy98c] F. L. HUYSKENS, P. L. HUYSKENS, A. P. PERSOONS. *Solvent dependence of the first hyperpolarizability of p-nitroanilines: Differences between nonspecific dipole-dipole interactions and solute-solvent H-bonds*. J. Chem. Phys. 108(19):8161–8171, Mai 1998. 67, 92
- [IDL00] IDL. *Interactive Data Language (version 5.4, Research Systems Inc., Boulder, CO.)*, 2000.
URL <http://www.rsinc.com/> 53, 109
- [IMR04] IMRA AMERICA. *Femtolute Ultra: Erbium doped fiber-based femtosecond oscillator and amplifier*, 2004.
URL <http://www.imra.com/lasers-prod-femultra.html> 23
- [Jac00] M. JACOBSON, U. BANIN. *Size dependence of second harmonic generation in CdSe nanocrystal quantum dots*. J. Phys. Chem. B 104(1):1–5, Januar 2000. 55
- [Jed87] T. M. JEDJU, L. J. ROTHENBERG. *Picosecond time-resolved absorption in the mid-infrared by seeded optical parametric generation*. Appl. Opt. 26(14):2877–2880, 1987. 28, 32, 33
- [Jed88] T. M. JEDJU, L. J. ROTHENBERG. *Tunable femtosecond radiation in the mid-infrared for time-resolved absorption in semiconductors*. Appl. Opt. 27(3):615–618, February 1988. 43

- [Kai00] R. A. KAINDL, M. WURM, K. REIMANN, P. HAMM, A. M. WEINER, M. WOERNER. *Generation, shaping and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μm* . J. Opt. Soc. Am. B 17(12):2086–2094, Dezember 2000. [31](#), [46](#), [95](#)
- [Kam73] M. J. KAMLET, E. G. KAYSER, J. W. EASTES, W. H. GILLIGAN. *Hydrogen bonding by protic solvents to nitro oxygens. Effects on electronic spectra of nitroaniline derivatives*. J. Am. Chem. Soc. 95(16):5210–5214, August 1973. [67](#), [92](#)
- [Kel02] A. KELLEY. *Frequency-dependent first hyperpolarizabilities from linear absorption spectra*. J. Opt. Soc. Am. B 19(8):1890–1900, August 2002. [55](#)
- [Kim04] H. S. KIM, S. M. LEE, K. HA, C. JUNG, Y.-J. LEE, Y. S. CHUN, D. KIM, B. K. RHEE, K. B. YOON. *Aligned inclusion of hemicyanine dyes into silica zeolite films for second harmonic generation*. J. Am. Chem. Soc. 126(2):673–682, 2004. [55](#)
- [Kob02] T. KOBAYASHI, A. BALTUSKA. *Sub-5 fs pulse generation from a noncollinear optical parametric amplifier*. Meas. Sci. Technol. 13:1671–1682, Oktober 2002. [22](#)
- [Kob05] T. KOBAYASHI, T. OKADA, K. A. NELSON, S. DE SILVESTRI, Herausgeber. *Ultrafast phenomena XIV*. Chemical Physics. Springer, Berlin Heidelberg New-York, 2005. [2](#)
- [Kol03] F. KOLLER. *Zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie an Azobenzolderivaten im Zeitbereich von Pikosekunden*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Dezember 2003. [39](#), [77](#)
- [Kov99] S. A. KOVALENKO, A. L. DOBRYAKOV, J. RUTHMANN, N. P. ERNSTING. *Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing*. Phys. Rev. A 59(3):2369–2384, März 1999. [50](#)
- [Kov00] S. A. KOVALENKO, R. SCHANZ, V. M. FARZTDINOV, H. HENNING, N. P. ERNSTING. *Femtosecond relaxation of photoexcited para-nitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling*. Chem. Phys. Lett. 323:312–322, Juni 2000. [56](#), [57](#), [62](#), [90](#), [91](#)
- [Kov01] S. A. KOVALENKO, R. SCHANZ, H. HENNIG, N. P. ERNSTING. *Cooling dynamics of an optically excited molecular probe in solution from femtosecond broadband transient absorption spectroscopy*. J. Chem. Phys. 115(7):3256–3273, August 2001. [55](#), [58](#), [62](#), [73](#), [76](#), [91](#)
- [Koz02] V. KOZICH, W. WERNCKE, J. DREYER, K.-W. BRZEZINKA, M. RINI, A. KUMMROW, T. ELSAESSER. *Vibrational excitation and energy redistribution after ultrafast internal conversion in 4-nitroaniline*. J. Chem. Phys. 117(2):719–726, 2002. [58](#), [60](#), [62](#), [63](#), [66](#), [81](#), [83](#), [87](#)

- [Koz03] V. KOZICH, W. WERNCKE, A. I. VODCHITS, J. DREYER. *Ultrafast excitation of out-of-plane vibrations and vibrational energy redistribution after internal conversion of 4-nitroaniline*. J. Chem. Phys. 118(4):1808–1814, Januar 2003. 55, 58, 60, 63, 66, 91
- [Koz04] V. KOZICH, J. DREYER, W. WERNCKE. *Vibrational excitation after ultrafast intramolecular proton transfer of TINUVIN: a time-resolved resonance Raman study*. Chem. Phys. Lett. 399(4-6):484–489, Dezember 2004. 80, 83
- [Koz05] V. KOZICH, W. WERNCKE. *Influence of vibrational cooling on the time-dependence of stokes and anti-stokes resonance raman scattering*. J. Mol. Struct. 735-736:145–151, Februar 2005. 80, 83
- [Kri86] S. KRIMM, J. BANDEKAR. *Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides, and proteins*, Band 38. Academic Press Inc., San Diego, Ca., USA, 1986.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/bookseries/00653233/> 19, 95
- [Kui05] M. K. KUIMOVA, J. DYER, M. W. GEORGE, D. C. GRILLS, J. M. KELLY, P. MATOUSEK, A. W. PARKER, X. Z. SUN, M. TOWRIE, A. M. WHELAN. *Monitoring the effect of ultrafast deactivation of the electronic excited states of DNA bases and polynucleotides following 267 nm laser excitation using picosecond time-resolved infrared spectroscopy*. Chem. Commun. Seiten 1182–1184, 2005. 75
- [Kuk04] P. KUKURA, D. W. MCCAMANT, R. A. MATHIES. *Femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy of the S_2 ($1B_u^+$) excited state of β -carotene*. J. Phys. Chem. A 108(28):5921–5925, Juli 2004. 22
- [Kwo04] Y. KWON, K. WELSH, A. R. MITCHELL, J. A. CAMARERO. *Preparation of peptide p-nitroanilides using an aryl hydrazine resin*. Org. Lett. 6(21):3801–3804, Oktober 2004. 55
- [Lee00] D. T. LEESON, F. GAI, RODRIGUEZ, G. H. M., L. M., R. B. DYER. *Protein folding and unfolding on a complex energy landscape*. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 97(6):2527–2532, März 2000. 20
- [Lev68] C. LEVINTHAL. *Are there pathways for protein folding?*. J. Chim. Phys. 65(1):44–45, 1968.
URL <http://www.edpsciences.org/jcp> 19
- [Lor02] M. LORENC, M. ZIOLEK, R. NASKRECKI, J. KAOLCZAK, J. KUBICKI, A. MACIEJEWSKI. *Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy*. Appl. Phys. B 74:19–27, 2002. 50
- [Lut01] I. LUTZ. *Vielkanal-Femtosekunden Spektroskopie der Primärreaktionen von archaebakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Oktober 2001.

- URL <http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00000345/> 24, 53
- [Met99] R. METZLER, J. KLAFTER, J. JORTNER. *Hierarchies and logarithmic oscillations in the temporal relaxation patterns of proteins and other complex systems*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96:11085–11089, 1999. 100
- [Mik94] K. V. MIKKELSON, Y. LUO, H. ÅGREN, P. JØRGENSEN. *Solvent induced polarizabilities and hyperpolarizabilities of para-nitroaniline studied by reaction field linear response theory*. J. Chem. Phys. 100(11):8240–8250, Juni 1994. 55
- [Mol98] V. MOLINER, P. ESCRIBANO, E. PERIS. *Intermolecular hydrogen bonding in NLO. Theoretical analysis of the nitroaniline and HF cases*. New J. Chem. 22(4):387–392, März 1998. 67, 92
- [Mor80] J. J. MORÉ, B. S. GARBOW, K. E. HILLSTROM. *User Guide for MINPACK-1*. Technischer Bericht ANL-80-74, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA, 1980.
URL <http://www.netlib.org/minpack/> 109
- [Mor01] A. M. MORAN, A. M. KELLEY. *Solvent effects on ground and excited electronic state structures of p-nitroaniline*. J. Chem. Phys. 115(2):912–923, Juli 2001. 56, 58, 60, 62, 63, 66, 81
- [Mor03] A. M. MORAN, A. M. KELLEY, S. TRETIAK. *Excited state molecular dynamics simulations of nonlinear push-pull chromophores*. Chem. Phys. Lett. 367:293–307, 2003. 56, 57
- [Mou86] P. F. MOULTON. *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃*. J. Opt. Soc. Am. B 3(1):125–133, Januar 1986. 23
- [Mun97] V. MUNOZ, P. A. THOMPSON, J. HOFRICHTER, W. A. EATON. *Folding dynamics and mechanism of β -hairpin formation*. Nature 390:196–199, November 1997. 20
- [Nak90] M. NAKAZAWA, K. KUROKAWA, H. KUBOTA, K. SUZUKI, Y. KIMURA. *Femtosecond Erbium-doped optical fiber amplifier*. Appl. Phys. Lett. 57(7):653–655, August 1990. 23
- [Neu03] J. NEUGEBAUER, B. A. HESS. *Fundamental vibrational frequencies of small polyatomic molecules from density-functional calculations and vibrational perturbation theory*. J. Chem. Phys. 118:7215–7225, 2003. 12
- [Nie51] H. H. NIELSEN. *The vibration-rotation energies of molecules*. Rev. Mod. Phys. 23(2):90–136, April 1951. 11
- [Nis97] M. NISOLI, S. DE SILVESTRI, O. SVELTO, R. SZIPÖCS, K. FERENCZ, C. SPIELMANN, S. SARTANIA, F. KRAUSZ. *Compression of high-energy laser pulses below 5 fs*. Optics Letters 22(8):522–524, 1997. 33

- [Non95] M. NONELLA, P. TAVAN. *An unscaled quantum mechanical harmonic force field for p-benzoquinone*. Chem. Phys. 199:19–32, 1995. 58
- [Oka03] H. OKA, O. KAJIMOTO. *UV absorption solvatochromic shift of 4-nitroaniline in supercritical water*. Phys. Chem. Chem. Phys. 5:2535–2540, 2003. 67, 92
- [Pie00] J. PIEL, M. BEUTTER, E. RIEDLE. *20 to 50 fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*. Opt. Lett. 25(3):180–182, February 2000. 28
- [Ran00] J. RANKA, R. WINDELER, A. STENTZ. *Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm*. Optics Letters 25(1):25–27, 2000. 33
- [Ree95] M. K. REED, M. K. STEINER-SHEPARD, M. S. ARMAS, D. K. NEGUS. *Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers*. J. Opt. Soc. Am. B 12(11):2229–2236, November 1995. 28, 32, 36
- [Ren00] C. RENNER, J. CRAMER, R. BEHRENDT, L. MORODER. *Photomodulation of conformational states. II. Mono- and bicyclic peptides with (4-Aminomethyl)-phenylazobenzoic acid as backbone constituent*. Biopolymers 54:501–514, 2000. 2, 93, 94, 95, 98
- [Rie00] E. RIEDLE, M. BEUTTER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPÖRLEIN, W. ZINTH. *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*. Appl. Phys. B 71:457–465, 2000. 22, 28, 35
- [Rot99] F. ROTERMUND, V. PETROV, F. NOACK. *Femtosecond noncollinear parametric amplification in the mid-infrared*. Opt. Commun. 169:183–188, Oktober 1999. 31
- [San04] SANDIA NATIONAL LABORATORIES. *SNLO is a Windows based program with several functions to assist you in selecting a nonlinear crystal and in modeling nonlinear frequency conversion processes in those crystals (Version 36)*, 2004.
URL <http://www.sandia.gov/imr1/X1118/xxtal.htm> 26
- [Sch86] E. D. SCHMID, M. MOSCHALLSKI, W. L. PETICOLAS. *Solvent Effects on the Absorption and Raman Spectra of Aromatic Nitro Compounds. I. Calculation of Preresonance Raman Intensities*. J. Phys. Chem. 90:2340–2346, 1986. 56, 62, 63, 84
- [Sch96] W. SCHUDEBOOM, J. M. WARMAN, H. A. M. BIEMANS, E. W. MEIJER. *Dipolar Triplet States of p-Nitroaniline and N-Alkyl Derivatives with One-, Two-, and Three-Fold Symmetry*. J. Phys. Chem. 100(30):12369–12373, 1996. 55, 56, 57, 58, 85
- [Sch02] W. SCHREIER. *Aufbau eines Systems zur Untersuchung von Femtosekunden infrarot Absorptionsänderungen in Chromopeptiden*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Juli 2002. 33

- [Sch04a] J. SCHIRMER, A. B. TROFIMOV. *Intermediate state representation approach to physical properties of electronically excited molecules.* J. Chem. Phys. 120(24):11449–11464, Juni 2004. [56](#), [57](#)
- [Sch04b] T. SCHRADER, A. SIEG, F. KOLLER, W. SCHREIER, W. ZINTH, P. GILCH. *Vibrational relaxation following ultrafast internal conversion: comparing IR and Raman probing.* Chem. Phys. Lett. 392:358–364, 2004. [2](#), [22](#), [29](#), [82](#), [86](#)
- [See97] M. SEEL, E. WILDERMUTH, W. ZINTH. *A multichannel detection system for application in ultra-fast spectroscopy.* Meas. Sci. Technol. Seiten 449–452, 1997. [39](#)
- [Sei94] F. SEIFERT, V. PETROV, M. WOERNER. *Solid-state laser system for the generation of midinfrared femtosecond pulses tunable from 3.3 to 10 μm .* Opt. Lett. 19(23):2009–2011, 1994. [31](#)
- [She84] Y. R. SHEN. *Principles of Nonlinear Optics.* Wiley, New York, 1984. [28](#)
- [Shi98] A. SHIRAKAWA, I. SAKANE, T. KOBAYASHI. *Pulse-front-matched optical parametric amplification for sub-10-fs pulse generation tunable in the visible and near infrared.* Opt. Lett. 23(16), 1998. [28](#)
- [Sim93] F. SIM, S. CHIN, M. DUPUIS, J. E. RICE. *Electron correlation effects in hyperpolarizabilities of p-nitroaniline.* J. Phys. Chem. 97(6):1158–1163, Februar 1993. [55](#)
- [Sin89] K. D. SINGER, J. E. SOHN, L. A. KING, H. M. GORDON, H. E. KATZ, C. W. DIRK. *Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds.* J. Opt. Soc. Am. B 6(7):1339–1350, Juli 1989. [68](#)
- [Sor03] I. T. SOROKINA, K. L. VODOPYANOV. *Solid-state mid-infrared laser sources,* Band 89 von *Topics in Applied Physics.* Springer-Verlag, Heidelberg, Januar 2003. [28](#), [31](#)
- [Spe04] SPECTRA PHYSICS. *Mountain View, California 94043 USA,* 2004.
URL <http://www.spectra-physics.com/> [25](#)
- [Spö01] S. SPÖRLEIN. *Femtosekunden-Spektroskopie schnellster Strukturänderungen in Peptid-Chromophor-Komplexen.* Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Juni 2001.
URL <http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00000456/> [24](#), [53](#), [93](#)
- [Spö02] S. SPÖRLEIN, H. CARSTENS, H. SATZGER, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Ultrafast spectroscopy reveals subnanosecond peptide conformational dynamics and validates molecular dynamics simulation.* Proc. Nat. Acad. Sci. 99(12):7998–8002, Juni 2002. [2](#)

- [Squ91] J. SQUIER, F. SALIN, G. MOUROU, D. HARTER. *100 fs pulse generation and amplification in Ti:Al₂O₃*. Opt. Lett. 16(5):324–326, March 1991. [23](#)
- [Ste03] G. STEINMEYER. *A review of ultrafast optics and optoelectronics*. J. Opt. A 5:R1–R15, 2003. [23](#)
- [Tam93] K. TAMURA, J. JACOBSON, E. P. IPPEN, H. A. HAUS, J. G. FUJIMOTO. *Unidirectional ring resonators for self-starting passively mode-locked lasers*. Opt. Lett. 18(3):220–222, Februar 1993. [23](#)
- [Tau03] F. TAUSER, A. LEITENSCHORFER, W. ZINTH. *Amplified femtosecond pulses from an Er:fiber system: Nonlinear pulse shortening and selfreferencing detection of the carrier-envelope phase evolution*. Opt. Express 11(6):594–600, März 2003. [23](#)
- [Tho98] C. L. THOMSEN, J. THOGERSEN, S. R. KEIDING. *Ultrafast charge-transfer dynamics: Studies of p-nitroaniline in water and dioxane*. J. Phys. Chem. A 102(7):1062–1067, 1998. [55](#), [57](#), [58](#), [62](#), [85](#)
- [Tho00] P. A. THOMPSON, V. MUNOZ, G. S. JAS, E. R. HENRY, W. A. EATON, J. HOF-
RICHTER. *The helix-coil kinetics of a heteropeptide*. J. Phys. Chem. B 104(2):378–
389, 2000. [20](#)
- [Tip94] P. TIPLER. *Physik*. Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg Berlin, 1. Auflage, 1994. [5](#)
- [Ton93] M. TONOGAKI, T. KAWATA, S. OHBA, Y. IWATA, I. SHIBUYA. *Electron-density distribution in crystals of p-nitrobenzene derivatives*. Acta Cryst. B49:1031–1039, 1993. [56](#)
- [Tor92] H. TORII, M. TASUMI. *Model calculations on the amide-I infrared bands of globular proteins*. J. Chem. Phys. 96(5):3379–3387, März 1992. [95](#)
- [Tor98] H. TORII, M. TASUMI. *Ab initio molecular orbital study of the amide I vibrational interactions between the peptide groups in di- and tripeptides and considerations on the conformation of the extended helix*. J. Raman Spectrosc. 29(1):81–86, 1998. [95](#)
- [Tow03] M. TOWRIE, D. C. GRILLS, J. DYER, J. A. WEINSTEIN, P. MATOUSEK, R. BAR-
TON, P. D. BAILEY, N. SUBRAMANIAM, W. M. KWOK, C. MA, D. PHILLIPS,
A. W. PARKER, M. W. GEORGE. *Development of a broadband picosecond infra-
red spectrometer and its incorporation into an existing ultrafast time-resolved reso-
nance Raman, UV/visible, and fluorescence spectroscopic apparatus*. Appl. Spec-
trosc. 57(4):367–380, 2003. [31](#), [47](#)
- [Tre69] E. B. TREACY. *Optical pulse compression with diffraction gratings*. IEEE J. Quan-
tum Elect. QE-5(9):454–458, 1969. [23](#)
- [Tro95] W. J. TROPF, M. E. THOMAS, T. J. HARRIS. *Handbook of optics*, Band II, Kapi-
tel 33, Seiten 33.61–33.72. McGraw-Hill, New York, 2 Auflage, 1995. [107](#)

- [Uhm91] W. UHMANN, A. BECKER, C. TARAN, F. SIEBERT. *Time-resolved FT-IR absorption-spectroscopy using a step-scan interferometer*. Appl. Spectrosc. 45(3):390–397, 1991. [21](#)
- [Var69] G. VARSANYI. *Vibrational spectra of benzene derivatives*. Academic, New York, 1969. [87](#)
- [Vol97] M. VOLK, Y. KHOLODENKO, H. S. M. LU, E. A. GOODING, W. F. DE GRADO, R. M. HOCHSTRASSER. *Peptide conformational dynamics and vibrational stark effects following photoinitiated disulfide cleavage*. J. Phys. Chem. B 101(42):8607–8616, 1997. [95](#)
- [Wac04] J. WACHTVEITL, S. SPÖRLEIN, H. SATZGER, B. FONROBERT, C. RENNER, R. BEHRENDT, D. OESTERHELT, L. MORODER, W. ZINTH. *Ultrafast conformational dynamics in cyclic azobenzene peptides of increased flexibility*. Biophys. J. 86:2350–2362, April 2004. [99](#)
- [Wer02] J. H. WERNER, R. B. DYER, R. M. FESINMEYER, N. H. ANDERSEN. *Dynamics of the primary processes of protein folding: Helix nucleation*. J. Phys. Chem. B 106(2):487–494, 2002. [20](#)
- [Wil55] E. B. WILSON, J. DECIUS, P. CROSS. *Molecular vibrations: The theory of infrared and Raman vibrational spectra*. McGraw-Hill, London, 1955. [10](#)
- [Wil92] A. WILLETS, J. E. RICE, D. M. BURLAND, D. P. SHELTON. *Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities*. J. Chem. Phys. 97(10):7590–7599, November 1992. [55](#)
- [Wil96] S. WILLIAMS, T. CAUSGROVE, R. GILMANSHIN, K. FANG, R. CALLENDER, W. WOODRUFF, R. DYER. *Fast events in protein folding: Helix melting and formation in a small peptide*. Biochemistry 35(3):691–697, 1996. [20](#), [21](#)
- [Wil97] T. WILHELM, J. PIEL, E. RIEDLE. *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*. Opt. Lett. 22(19):1494–1496, Oktober 1997. [28](#), [35](#)
- [Wil98] T. WILHELM. *Spektroskopie auf der 10 fs Zeitskala*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1998. [24](#)
- [Wil01] U. WILLER, T. BLANKE, W. SCHADE. *Difference frequency generation in AgGaS₂: Sellmeier and temperature-dispersion equations*. Appl. Opt. 40(30):5439–5445, Oktober 2001. [107](#)
- [Wol77] J. WOLLEBEN, A. C. TESTA. *Charge transfer triplet state of p-nitroaniline*. J. Phys. Chem. 81(50):429–431, 1977. [55](#), [85](#)
- [Wyn95] K. WYNNE, R. M. HOCHSTRASSER. *The theory of ultrafast vibrational spectroscopy*. Chem. Phys. 193:211–236, 1995. [51](#)

- [Xue96] Z. XUEFENG, S. J. MOLE, L. RUIFENG. *Density functional theory study of vibrational spectra. 4. Comparison of experimental and calculated frequencies of all-trans-1,3,5,7-octatetraene - The end of normal coordinate analysis?*. Vib. Spectrosc. 12:73–79, 1996. 58
- [Yar88] A. YARIV. *Quantum Electronics*. John Wiley and Sons, New York, 3 Auflage, 1988. 8
- [Zew99] A. ZEWAİL. *Nobelpreis für Chemie, 1999*.
URL <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1999/> 2
- [Zho99] Y. ZHOU, M. KARPLUS. *Interpreting the folding kinetics of helical proteins*. Nature 401:400–403, September 1999. 20
- [Zin03] W. ZINTH. *Höchstgeschwindigkeit für höchste Effizienz: Primärreaktion der Photosynthese*. aviso 4:46–50, 2003. 1
- [Zur92] M. ZUREK. *Entwicklung und Charakterisierung eines Meßsystems zur präzisen Detektion kurzer Lichtimpulse*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1992. 39
- [Zwa92] R. ZWANZIG, A. SZABO, B. BAGGHI. *Levinthal's paradox*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 89(1):20–22, January 1992. 19

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Wolfgang Zinth für die große Begeisterung und das Engagement für das Infrarotexperiment, viel Freiheit bei der Umsetzung, dem Verständnis für meine zeitaufwändige Zusatzaufgabe, ein leistungsfähiges Computernetz bereitzustellen, und nicht zuletzt für die Motivation und Möglichkeit zur Dissertation.

Priv. Doz. Dr. Peter Gilch für die ausgezeichnete Zusammenarbeit beim IR-pNA-Projekt. Ich wünsche ihm schon bald die verdiente eigene Professur.

Tobias Schrader für die „Laborehe“ mit langen gemeinsamen Justiernächten, dem Suchen nach Rauschquellen, Impulsüberlappungen, kürzesten IR-Impulsen und anderen Messwerten.

Wolfgang Schreier und Florian Koller für ihr Engagement als meine Diplomanden und die Fortsetzung der sehr guten Zusammenarbeit als Doktoranden am IR-Projekt.

den Gruppen in Martinsried, Zürich und Frankfurt für die gute Zusammenarbeit am Azopeptid-Projekt.

Prof. Dr. Luis Moroder, Dr. Christian Renner, Dr. Raymond Behrendt für die Herstellung und NMR-Analyse der Azopeptide.

Prof. Dr. Peter Hamm, Dr. Jens Bredenbeck, Dr. Jan Helbing für die Möglichkeit, zusammen in den Züricher Labors die Azopeptide zu messen und die Ergebnisse zu diskutieren.

Prof. Dr. Josef Wachtveitl für die Beiträge zur Interpretation der Daten.

der Sysadmin-Gruppe für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, besonders bei Dr. Karl-Heinz Mantel und Dr. Bernhard Schmidt bei der Administration der Linux-Systeme, sowie den Windows-Admins Dr. Robert Huber, Dr. Peter Baum und Constanze Sobotta und den Theoretiker-Cluster-Admins Dr. Gerald Mathias, Dr. Paul Strodel und Thomas Hirschberger.

allen am BMO für eine ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre über die Arbeitsgruppen hinweg und besonders noch bei folgenden Personen:

Der Laborgemeinschaft Z20 für die gemeinsame Wartung der zentralen Komponenten bei Tobias Schrader, Wolfgang Schreier, Florian Koller, Dr. Helmut Satzger und Christopher Root. Bei meinen Vorgängern im Labor Z20, d.h. Dr. Ingo Lutz, Dr. Sebastian Spörlein und Dr. Robert Huber, für ihre Tipps, besonders zum CPA, die mir in der Anfangsphase viel Arbeit erspart haben.

Für die reibungslose Zusammenarbeit bei allen feinmechanischen, chemischen und optischen Problemen in der Werkstatt bei Rudi Schwarz, Alfons Stork, Christian Hausmann, Jörg Krebs und Harald Hoppe.

Bei Barbara Podolski, Alexandra Michaelis und Nicole Klemradt, einem Sekretariats-team, das mir freundlich und effektiv administrative Arbeit abgenommen hat.

Für das Korrekturlesen des einen oder anderen Abschnitts dieser Arbeit bei Dr. Peter Gilch, Tobias Schrader, Wolfgang Schreier, Florian Koller, Dr. Matthias Schmitz und Simone Draxler.

Bei Dr. Markus Braun und Constanze Sobotta für die Möglichkeit, kurzfristig im Labor Z18 noch einmal BR-D85T zeit- und spektralaufgelöst im sichtbaren Spektralbereich mit mir zu messen - ein Projekt, welches noch auf meine Diplomarbeit zurückging.

Der Schwimmgruppe zum ausgiebigen Plantschen und Diskutieren beim Essen danach mit Dr. Erik Baigar, Dr. Sebastian Spörlein, Jörg Krebs, Dr. Raimund Gleixner und Thomas Blankenhorn.

Für viele, insbesondere außerphysikalische, gemeinsame Aktionen bei Dr. Kai Stock, Birgit von Holt, Dr. Bernhard Schmidt, Verena Schultheis und Simone Draxler.

Meiner Mutter für ihr Vertrauen in mich, ihre Zuversicht und Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Arne Sieg

geboren am 26.1.1972 in Hannover

ledig

Ausbildung und Tätigkeiten

| | |
|---------------------|--|
| 9/1979 bis 8/1983 | Grundschule Berner Straße, München |
| 9/1983 bis 8/1985 | Orientierungsstufe Martensplatz, Hannover |
| 9/1985 bis 7/1992 | Thomas-Mann-Gymnasium, München |
| 7/1992 | Allgemeine Hochschulreife |
| 10/1992 bis 10/1999 | Studium der Physik mit Nebenfach Informatik an der Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU) |
| 5/1993 | C-Trainer Lizenz des deutschen Sportbundes als Übungsleiter Tischtennis |
| 4/1996 bis 6/1999 | Studentischer Mitarbeiter am Informatik-LS Prof. M. Wirsing, LMU: Systemadministration |
| 10/1998 bis 10/1999 | Diplomarbeit am Physik-LS Prof. W. Zinth, LMU: "Femtosekunden-spektroskopie an retinalhaltigen Chromoproteinen". |
| 12/1998 bis 5/1999 | Studentischer Mitarbeiter am Physik-LS Prof. W. Zinth, LMU: Systemadministration |
| 2/2000 bis heute | Dissertationsstudium / Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physik-LS Prof. W. Zinth, LMU, Nebenaufgabe: Systemadministration |

