

# 2D-IR-Spektroskopie an linearen Wasserstoffbrücken-Netzwerken

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Stephan Knop**

aus Hagen

Bonn 2013

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Vöhringer

2. Gutachter: Prof. Dr. Dirk Schwarzer

Tag der mündlichen Prüfung: 05.03.2014

Erscheinungsjahr: 2014

## Zusammenfassung

Die dynamischen schwingungsspektroskopischen Eigenschaften synthetisch hergestellter eindimensionaler Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke wurden mit Hilfe der zweidimensionalen Pump-Probe Spektroskopie untersucht. Zusätzlich erfolgte eine Beschreibung der erhaltenen experimentellen Ergebnisse unter Verwendung der nichtlinearen Antworttheorie. Als Modellsysteme dienten Poly-Alkohole einer definierten Länge und stereochemischen Orientierung. Ein stabiles Kohlenwasserstoffrückgrat bildet bei diesen Polyolen die Grundlage für die Ausbildung von genau determinierten Wasserstoffbrücken-Netzwerken. Dieses Rückgrat besteht im Wesentlichen aus Bausteinen, die eine Kombination aus 1,3-*anti*-Methylierung und 1,3-*syn* bzw. *anti*-Hydroxylierung aufweisen [1], wie in Abbildung 0-1 dargestellt.

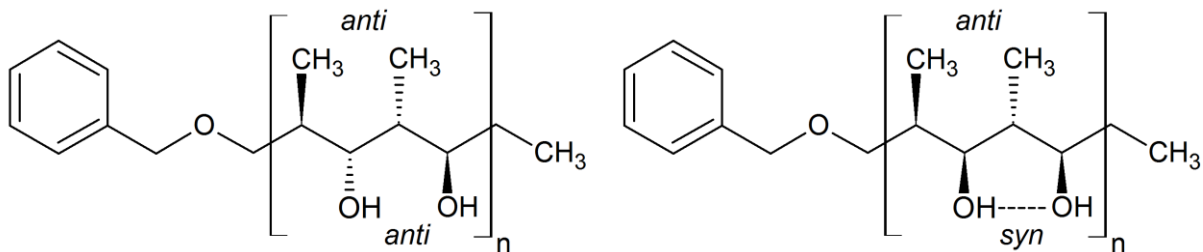


Abbildung 0-1: Schematische Darstellung der untersuchten Polyole.

Im Folgenden werden diejenigen Moleküle deren OH- und Methyl-Gruppen vollständig in einer *anti*-Konformation vorliegen als *anti*-Polyol bezeichnet. Liegt bei den Hydroxyl-Gruppen eine *syn*-Konformation vor, wird von einem *syn*-Polyol gesprochen. Die *syn*-Polyole verfügen, wie durch die gestrichelten Linien angedeutet, über ein ausgedehntes lineares Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, das insbesondere für  $n > 2$  durch eine nahezu perfekte Kopf-Schwanz Anordnung der OH-Dipole begünstigt wird [2]. Molekulardynamische Simulationen zeigen, dass die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen dieses Netzwerks über einen Zeitraum von mehreren 10 Pikosekunden stabil sind [3].

In der *anti*-Konformation liegt eine gänzlich andere räumliche Struktur vor, nur durch starke Verwindungen des Kohlenwasserstoffrückgrats ist es in diesem Fall möglich Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Die Konsequenz ist eine ständige Auflösung und Neuformierung von H-Brücken, deren Lebensdauer im sub-Pikosekunden Bereich liegt [3]. Man kann das Verhalten der *anti*-Polyole am besten mit flüssigem Wasser vergleichen. Die *syn*-Polyole hingegen verhalten sich wie Eis oder Alkohol-Oligomere in unpolaren Lösungsmitteln. Die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass

sich im Fall der längerkettigen *syn*-Polyole vibronische Excitonen [4,5] (sogenannte Vibrons) ausbilden, die eine schnelle Umverteilung von Schwingungsenergie über die Gesamtheit der partizipierenden Oszillatoren ermöglicht. Erkennbar ist dies für die *syn*-Tetrole und Hexole durch eine nahezu anregungsfrequenzunabhängige Lebensdauer des ersten angeregten OH-Streckschwingungszustandes.

Die OH-Streckschwingungen in allen *anti*-Polyolen und im *syn*-Diol zeigen dieses Verhalten nicht. Vielmehr gibt es deutliche Hinweise darauf, dass in diesen Molekülen lokalisierte OH-Oszillatoren vorliegen, die zwar mit anderen OH-Oszillatoren wechselwirken, aber nur in einem begrenzten, durch die Molekülstruktur diktiertem Umfang. Dies zeigt sich in einer stark anregungsfrequenzabhängigen Lebensdauer.

Weiterhin konnten die Zeitskalen, sowie die Fluktuationsbandbreiten, innerhalb derer spektrale Diffusion in den untersuchten Molekülen stattfindet, bestimmt werden. Alle untersuchten Polyole zeigen inhomogene Beiträge zur Linienbreite. Diese sind sowohl abhängig von der Stereochemie als auch von der Kettenlänge. Generell weisen die langkettigen *anti*-Polyole im Vergleich zu ihren diastereomeren Gegenstücken höhere und zusätzlich statisch inhomogene Linienbreiten-Beiträge auf. Man kann davon ausgehen, dass in diesem Fall Subensembles selektiv angeregt werden und die Schwingungsenergie innerhalb der Schwingungsrelaxationszeitskalen auf den einzelnen lokalen OH-Oszillatoren verweilt. Es findet zwar spektrale Diffusion statt, aber nur in einem begrenzten Rahmen. Die Korrelationszeiten sind dabei für das *anti*-Tetrol und *anti*-Hexol am längsten mit 1.67 ps und 1.75 ps. Im Vergleich dazu sind die gebundenen OH-Resonanzen des *syn*-Hexols und Tetrols rein dynamisch inhomogen verbreitert. Dabei verläuft die spektrale Diffusion im *syn*-Hexol mit einer doppelt so hohen Rate wie im korrespondierenden *anti*-Konformer, die Korrelationszeit beträgt 0.82 ps. Etwas langsamer verläuft dieser Prozess im *syn*-Tetrol mit 1.25 ps, auch dies ist schneller als im zugehörigen Diastereomer. Die beiden Diole weisen kurze Korrelationszeiten von 1.1 ps auf, allerdings ist bei diesen Molekülen, wie auch in den längerkettigen *anti*-Polyolen keine vollständige spektrale Diffusion zu beobachten, es verbleibt eine statische Restinhomogenität.

# Inhalt

Zusammenfassung .....	2
1. Einleitung .....	6
2. Grundlagen .....	10
2.1. Wasserstoffbrückenbindungen .....	10
2.2. Molekülschwingungen.....	13
2.3. Grundlagen der zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie .....	20
2.4. Linienbreiten und Linienverbreiterungsmechanismen .....	27
2.5. Störungstheoretische Beschreibung der Spektroskopie.....	35
2.6. Stochastische Betrachtung von Linienverbreiterungen .....	47
2.7. Experimentelle Abschätzung der FFCF aus 2D-IR-Daten .....	52
3. Experimenteller Aufbau und Durchführung .....	58
3.1. Stationäre Absorptions-Messungen.....	58
3.2. Probenpräparation.....	58
3.3. 2D-IR-Experiment .....	58
3.4. Charakterisierung der Pulse .....	61
3.5. Messdaten Erfassung .....	65
4. Ergebnisse .....	68
4.1. Untersuchte Polyole.....	68
4.2. Statische Infrarotspektren der Polyole.....	73
4.3. Konzentrationsabhängige Spektren .....	76
4.4. 2D-IR Spektren.....	78
4.4.1. 2D-Spektren der Diole .....	81
4.4.2. 2D-Spektren der Tetrole.....	87
4.4.3. 2D-Spektren der Hexole.....	96
5. Quantitative Auswertung.....	102
5.1. Lebensdauern des ersten angeregten Zustandes .....	102
5.2. Kinetische Analyse der Populationsdynamik .....	108

5.3.	Simulation der Polyol-2D-Spektren .....	112
5.3.1.	Frequenzunabhängige Relaxationskinetik.....	112
5.3.2.	Beispiel <i>syn</i> -Tetrol .....	122
5.3.3.	Frequenzabhängige Relaxationskinetik.....	132
5.3.4.	Grenzen der Simulationen.....	149
6.	Diskussion .....	153
7.	Literaturverzeichnis.....	156
8.	Publikationsliste .....	164
9.	Lebenslauf .....	165
	Danksagung.....	166
10.	Anhang .....	168
10.1.	Lebensdauer des ersten OH-Streckschwingungszustandes .....	168
10.2.	Übersicht aller Simulationsparameter.....	174

## 1. Einleitung

Die dynamische Struktur und die Nahordnung von Flüssigkeiten sind ein Resultat des komplexen Wechselspiels aus Molekülstruktur und inter- und intramolekularen attraktiven und repulsiven Kräften. In besonderem Maße gilt dies für wasserstoffverbrückte Flüssigkeiten [6]. Der Grund ist, dass die Präsenz von Wasserstoffbrücken (kurz H-Brücken) zu einer starken Ausrichtung der an der H-Brücke teilhabenden Moleküle führt. Das Ergebnis dieser gerichteten Kräfte ist eine Nahordnung innerhalb der wasserstoffverbrückten Flüssigkeit, die in nichtassoziierten Liquiden nicht zu finden ist. Das prominenteste Beispiel, welches die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Klasse von Flüssigkeiten widerspiegelt, ist wohl das Wasser. Viele seiner charakteristischen Eigenschaften sind auf ein komplexes dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk zurückzuführen, dessen Aufklärung bis heute noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Wasserstoffbrücken sind bei Raumtemperatur in Folge der thermischen Anregung einem ständigen Lösen und Neuformieren unterworfen. Herkömmliche strukturaufklärende Methoden wie Neutronen und Röntgenbeugung geben lediglich ein unvollständiges Bild der räumlichen Molekülanordnung wieder, da sie nur ein zeitliches Mittel der Netzwerkstruktur erfassen können [7]. Aus frühen Arbeiten mit depolarisierter Rayleigh-Lichtstreuung (DRS) [8,9], nichtkohärenter Neutronenstreuung (INS) [10] und Kernmagnetischer-Resonanz (NMR) [11] wurde der Zeitrahmen für die Strukturänderungen in der Solvathülle des Wassers auf unter 1 ps abgeschätzt [12]. Um die Dynamik dieses Netzwerkes aufzuklären, sind moderne zeitaufgelöste Methoden, insbesondere die Pump-Probe-Schwingungsspektroskopie im mittleren Infrarot, vielversprechender. Durch die Entwicklung schneller Festkörperlaser in den 1990er Jahren reicht die Zeitauflösung dieser Technik bis hinab auf die Ebene von wenigen Schwingungsperioden der betrachteten Molekülschwingungen. Dadurch ist eine Beobachtung von Bindungsbrüchen und Phänomenen wie beispielsweise des Schwingungsenergie transfers zwischen verschiedenen Vibrationsmoden möglich. Durch die Verwendung der OH-Streckschwingungsmode als bindungsgeometriesensible Sonde kann mit dieser Art der Spektroskopie eine indirekte Strukturaufklärung erfolgen. Dabei macht man sich die Korrelation zwischen Wasserstoffbrückenbindungsstärke und OH-Streckschwingungsfrequenz zu Nutze [13,14,15]. Je stärker eine Wasserstoffbrücke ist, umso schwächer ist die korrespondierende OH-Streckschwingung. In der Infrarotspektroskopie wird dies durch eine Verschiebung der OH-Streckschwingungsresonanz zu niedrigeren Frequenzen bei zunehmender H-Brücken Stärke sichtbar [16].

In der Regel wird in einem IR-Pump-Probe-Experiment eine Schwingungsmode mit einem Laserpuls angeregt und die spektrale Antwort mit einem weiteren Laserpuls abgefragt. Verschiedene Phänomene wie Schwingungsenergielaxation VER (engl. vibrational energy relaxation), oder interne Schwingungsenergieumverteilung IVR (internal vibrational energy redistribution) können auf diese Weise beobachtet werden [17,18,19,20,21,22,23,24]. Die Auswertung der spektralen Antwort lässt dann Rückschlüsse auf die Bindungseigenschaften und Geometrie des H-Brückennetzwerkes, sowie die Lebensdauer der angeregten Schwingungszustände zu. Der Nachteil dieser indirekten Messmethode besteht darin, dass ein hoher instrumenteller Aufwand betrieben werden muss. Zusätzlich ist die Interpretation der Messdaten sehr komplex und nicht immer eindeutig. Beispielsweise führen im Fall des reinen Wassers Fermi-Resonanzen der fundamentalen OH-Streckschwingung mit dem ersten Oberton der Biegeschwingung und die Kopplungen zwischen symmetrischer und antisymmetrischer OH-Streckschwingung zu weiteren möglichen Schwingungsenergielaxationspfaden, die eine eindeutige Zuordnung der zugrunde liegenden Mechanismen erschweren. Weiterhin führt das Einbringen von Schwingungsenergie in Form von Laserpulsen zu einem schnellen Aufheizen des untersuchten Mediums. Als Folge kommt es im beobachteten Messvolumen zu zusätzlichen spektroskopischen Beiträgen, die aus einer Besetzung höherer Energieniveaus niederfrequenter Moden entstehen, die anharmonisch an die hochfrequente OH-Streckschwingungsmoden koppeln. Dieses Phänomen wird häufig auch als „heating“ bezeichnet.

Um die meisten dieser Probleme zu umgehen, wurde für Untersuchungen an Wasser daher intensiv die Methode der Teildeuterierung verwendet. Die ersten Messungen hatten das Ziel, die Populationslebensdauern  $T_1$  der OH-Streckschwingung zu bestimmen, dazu wurden in  $D_2O$  gelöste HOD Moleküle untersucht. Graener und Mitarbeiter bestimmten  $T_1$  mit 8 ps [25]. Das gleiche System wurde von Vodopyanov verwendet, und die Lebensdauer im Bereich 0.3 bis 0.6 ps angesiedelt [26]. Inzwischen hat sich für die OH-Streckschwingung von HOD in  $D_2O$  eine Lebensdauer zwischen 0.5 und 1.0 ps, je nach Anregungsfrequenz, etabliert [27,28,29,30]. Es wird angenommen, dass der dominierende Relaxationspfad in diesem Fall intramolekular über die OH-Biegeschwingungsmannigfaltigkeit verläuft [17,19,21,31,32,33,34,35]. Die Populationsrelaxation der OH-Streckschwingung ist nur ein kleiner Baustein in der komplexen Dynamik des flüssigen Wassers. Daneben existieren weitere fundamentale molekulardynamische Prozesse, die von verschiedenen Arbeitsgruppen



untersucht wurden, wie beispielsweise Rotationsdiffusion [36,37], Anregungsspringen (engl. excitation hopping) [38] und spektrale Diffusion [39,40,41,42,43,44,45].

Man kann sich leicht vorstellen, dass die Berücksichtigung aller genannten Phänomene in dem hochkomplexen, ungeordneten, dreidimensionalen Netzwerk der Flüssigkeit H<sub>2</sub>O ein beliebig komplexes Problem darstellt. Ein alternativer Ansatz zur Aufklärung und Beschreibung der Eigenschaften von H-Brückennetzwerken besteht darin, einfache Modellsysteme zu verwenden, die sowohl quantenchemisch als auch experimentell besser handhabbar sind. Mögliche Modellsysteme sind zum Beispiel Alkohole, die beim Lösen in unpolaren Lösungsmitteln isolierte kurze H-Brückenaggregate bilden [46,47,48,49,50]. Bei hinreichender Verdünnung lassen sich so gezielt Di-, Tri-, Tetra- und Pentamere des jeweiligen Alkohols herstellen. Beispielsweise führte Graener *et al.* frequenzselektive Pump-Probe-Experimente an wasserstoffverbrückten Ethanol-Oligomeren in CCl<sub>4</sub> durch [51]. Die Untersuchungen hatten vor allem das Ziel, den Schwingungsenergietransfer innerhalb der Ethanol-Oligomere zu untersuchen. Dieser verläuft hierbei intermolekular über die Wasserstoffbrückenbindungen auf Nachbarmoleküle, dabei wird allerdings das H-Brückennetzwerk zerstört. Man spricht in diesem Zusammenhang von prädissoziativem Schwingungsenergietransfer [51]. Weiterhin konnte die anschließende Reorganisation und ein Energietransfer von den CH-Moden in die OH-Streckschwingungsmode beobachtet werden. Die dabei entdeckte Frequenzabhängigkeit der Lebensdauern des ersten OH-Streckschwingungszustandes in Bezug auf die Anregungsfrequenz, kann durch den bereits erwähnten Zusammenhang zwischen OH-Streckschwingungsabsorptionsfrequenz und O-O Bindungsabstand erklärt werden [13]. Diese Experimente wurden von Woutersen *et al.* mit einer besseren Zeitauflösung weitergeführt [49]. Der Gesamtprozess kann durch eine Zeitkonstante für das Brechen der H-Brücken mit  $2 \pm 0,2$  ps und eine Reformierungszeit  $10 \pm 2$  ps beschrieben werden.

Neben den Möglichkeiten der oben beschriebenen Alkohol-Oligomere können künstliche H-Brückennetzwerke synthetisiert werden. Diese chemisch kontrollierten Netzwerke, die eine räumlich genau definierte Struktur aufweisen, wurden bereits mit Hilfe der IR-Pump-Probe-Spektroskopie untersucht [3,52]. Dabei wurden erste kinetische Modelle zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens aufgestellt. Eine tiefere Analyse, vor allem in Bezug auf den stereochemischen Einfluss auf die spektrale Diffusion und die Dipol-Dipol-Kopplungen zwischen den OH-Streckschwingungen gelang noch nicht.

Das Instrument der Wahl ist in diesem Fall die zweidimensionale Pump-Probe-Spektroskopie (2D-IR-Spektroskopie), die es ermöglicht, die daraus resultierende spektrale Entwicklung in Echtzeit zu beobachten. Ausgehend von zwei diastereomeren Bindungsmustern von OH-Oszillatoren bilden die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polyole ideale Prototypen, um H-Brückenbindungseinflüsse auf die OH-Streckschwingung gezielt zu analysieren.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die für diese Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden theoretisch betrachtet werden. Dies beinhaltet vor allem die Wechselwirkungen von Licht mit Materie und die zeitliche Entwicklung der untersuchten Systeme nach Einbringung einer gezielten Störung. Darüber hinaus soll ein kurzer Einblick in die spektroskopischen Eigenschaften wasserstoffverbrückter Systeme gegeben werden.

### 2.1. Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) gehören zu den nicht-kovalenten Wechselwirkungen und können sowohl inter- als auch intramolekular auftreten. Sie erstrecken sich in der Regel über drei Atome A-H...B, wobei A und B stark elektronegative Atome oder Molekülgruppen wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Fluor sind. Die Gruppe A-H ist der H-Brücken Donor, B wird als H-Brücken Akzeptor bezeichnet. Im Bereich der intramolekularen Wechselwirkungen sind H-Brücken im Vergleich zu den kovalenten Bindungen eines Moleküls in der Regel als schwach zu bezeichnen. Im Gegensatz dazu stellen sie die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen dar [53]. Der hohe elektrostatische Charakter dieses Bindungstyps ist das Ergebnis der Partialladungen auf den Wasserstoffatomen, sowie auf den Donor- und Akzeptorgruppen, was häufig zu großen statischen Dipolmomenten führt [54]. Besitzt eine Molekülgruppe A-H nicht nur Donor-, sondern auch Akzeptoreigenschaften, dann kann es zur Bildung von ausgedehnten H-Brücken-Netzwerken kommen.

Die Bindungsstärken von H-Brücken variieren in einem weiten Bereich. Wobei zum Einordnen die isoelektronische Serie  $(\text{FHF})^-$ ,  $\text{HF}\cdots\text{HF}$  und  $\text{Ne}\cdots\text{HF}$  verwendet werden kann [55]. Die Bindungsenergie der starken H-Brücke des Di-Fluor-Wasserstoff Anions beträgt  $167 \text{ kJ mol}^{-1}$  [56], was der Bindungsstärke einer schwachen kovalenten Einfachbindung entspricht. Das Flusssäure-Dimer ist durch eine mittelstarke H-Brücke gebunden, die eine Bindungsenergie von  $19 \text{ kJ mol}^{-1}$  aufweist [57]. Die schwächsten Bindungen betragen etwa  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wie beispielsweise im  $\text{Ne}\cdots\text{HF}$  [58].

Aufgrund der energetischen Nähe zur thermischen Energie ( $k_b T = 2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $T = 300 \text{ K}$ ), stellen schwache bis mittelstarke H-Brücken eine ideale reversible Bindung für biologische Prozesse dar. Auf der einen Seite sind sie stark genug, um die Strukturen von Proteinen [59,60], oder DNA-Strängen zu bestimmen [61], gleichzeitig sind sie auch schwach genug, um die Auflösung der Doppelhelix während der Transkription zu gewährleisten [62].

Welchen Einfluss die Ausbildung von Wasserstoffbrücken auf die spektroskopischen Eigenschaften hat, soll nun zuerst qualitativ anhand des H<sub>2</sub>O-Infrarotspektrums diskutiert werden. Betrachtet man den in Abbildung 2-1 gezeigten OH-Streckschwingungsbereich des Absorptionsspektrums von Wasser in der Gasphase und in der flüssigen Phase, erkennt man einige bemerkenswerte Unterschiede. Das Gasphasenspektrum setzt sich in diesem Frequenzbereich aus der asymmetrischen OH-Streckschwingung bei 3756 cm<sup>-1</sup> und der symmetrischen OH-Streckschwingung 3652 cm<sup>-1</sup> sowie einer ausgeprägten Feinstruktur zusammen. In der flüssigen Phase verschieben sich die Frequenzen beider Streckschwingungen um etwa 350-400 cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen. Die asymmetrische Streckschwingungsfrequenz beträgt 3405 cm<sup>-1</sup>, die symmetrische Streckschwingung ist nur noch als Schulter bei 3250 cm<sup>-1</sup> lokalisiert. Die ausgeprägte Feinstruktur des Gasphasenspektrums ist einer strukturlosen breiten Bande gewichen.

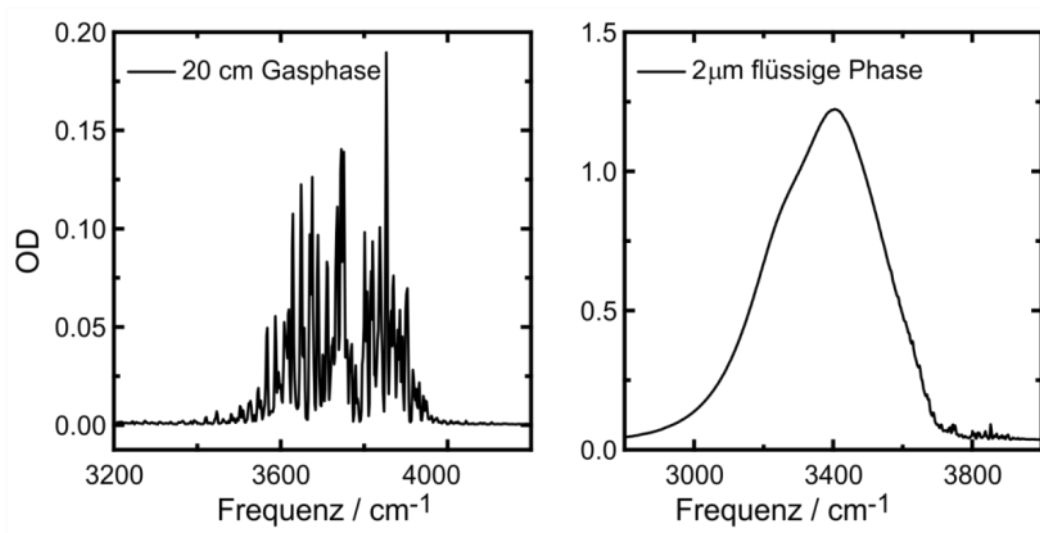


Abbildung 2-1: Infrarot Absorptionsspektren im OH-Streckschwingungsbereich von Wasser in der Gasphase (links) und flüssigen Phase (rechts).

Durch die Überführung in die flüssige Phase kommt es zur Ausbildung eines dreidimensionalen H-Brücken-Netzwerkes. Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch gezeigt wird, existiert innerhalb dieses Netzwerkes eine starke Frequenz-Struktur-Korrelation. Die Schwingungsfrequenz der Hydroxyl-Streckschwingung ist dadurch eine Funktion des Donor-Akzeptor-Abstandes (vgl. Kapitel 2.2). Dieser Umstand macht die OH-Streckschwingung zu einer empfindlichen Sonde, die auf Änderungen in der direkten Umgebung des betrachteten Moleküls reagiert. Der Begriff direkte Umgebung schließt dabei im Falle des reinen Wasser in flüssiger Phase auch die dritt-nächsten-Nachbarn mit ein, bis zu denen noch eine strukturelle Korrelation vorhanden ist [63]. Dabei kann jedes Wassermolekül

bis zu vier Wasserstoffbrücken ausbilden [6,15], die einer ständigen Neuorientierung unterworfen sind. Durch das permanente Brechen und Knüpfen von Wasserstoffbrücken werden die OH-Streckschwingungspotentiale jedes einzelnen H<sub>2</sub>O-Moleküls ununterbrochen deformiert. Man beobachtet in der flüssigen Phase daher eine kontinuierliche Verteilung von OH-Streckschwingungsresonanzen, die auf eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungs-Abständen und Molekülorientierungen zurückzuführen ist. Der formale Zusammenhang zwischen Donor-Akzeptor-Abstand und maximaler Schwingungsfrequenz der Hydroxyl-Streckschwingung des in D<sub>2</sub>O gelösten DOH-Moleküls wurde von Kandratsenka *et al.* beschrieben [13]:

$$\tilde{\nu}_{max}(\langle R_{O\dots O} \rangle) = \tilde{\nu}_{max}(\infty) - 400 \text{ cm}^{-1} \cdot \exp \left\{ \left( - \frac{\langle R_{O\dots O} \rangle - 2.6 \text{ \AA}}{0.05 \text{ \AA}} \right)^{0.85} \right\} \quad 2-1$$

Woutersen und Mitarbeiter fanden für den ersten angeregten OH-Streckschwingungszustand des monodeutierten Wassermoleküls DOH in einer 0.5% igen Lösung HOD in D<sub>2</sub>O, bei einer Anregungsfrequenz von 3420 cm<sup>-1</sup>, eine Lebensdauer von 0.75 ps [27]. Unter der Voraussetzung, dass die Lebensdauer des ersten angeregten OH-Streckschwingungszustandes in reinem Wasser ähnlich ist, ergibt sich eine natürliche Linienbreite von 14.2 cm<sup>-1</sup>. Dies ist um mehr als eine Größenordnung kleiner als die spektrale Breite des gezeigten Absorptionsspektrums. Was letztendlich zu dem in Abbildung 2-1 gezeigten Absorptionsspektrum des reinen Wassers führt, sind verschiedene Linienverbreiterungsmechanismen und Kopplungen, auf die später näher eingegangen wird.

## 2.2. Molekülschwingungen

Eine einfache Beschreibung von Schwingungen in zweiatomigen Molekülen liefert der harmonische Oszillator. Das Potential  $V(r)$  eines harmonischen Oszillators wird durch eine Auslenkung aus der Gleichgewichtslage  $r$  und eine Potentialkonstante  $D$  beschrieben.

$$V(r) = \frac{1}{2}Dr^2 \quad 2-2$$

Mit Hilfe der eindimensionalen ortsabhängigen Schrödingergleichung können die Energieeigenwerte  $E$  des harmonischen Oszillators bestimmt werden:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r). \quad 2-3$$

Hierbei bezeichnet  $\psi(r)$  die eindimensionale Wellenfunktion und  $\hat{H}$  den Hamiltonoperator. Für ein zweiatomiges Molekül mit der reduzierten Masse  $\mu$ , dessen Schwingungen durch den harmonischen Oszillator beschrieben werden können, lautet der Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r). \quad 2-4$$

Einsetzen von Gleichung 2-4 in Gleichung 2-3 führt zu [64]:

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2}Dr^2 \right) = 0. \quad 2-5$$

Bei der Lösung der Differentialgleichung 2-5 führt die Berücksichtigung der Randbedingung  $\psi(r) = 0$  für  $r = \pm\infty$  zum Auftreten einer Quantenzahl (Schwingungsquantenzahl), die im Folgenden mit  $v$  bezeichnet wird. Die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators lassen sich mit Hilfe der hermiteschen Polynome  $H_v(r)$  darstellen. Zusammen mit einem Normierungsfaktor  $N_v$  erhält man:

$$\psi_v(r) = N_v H_v(r) \exp\left(-\frac{\beta r^2}{2}\right) \text{ mit } \beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\mu D}. \quad 2-6$$

Die Lösungen von Gleichung 2-6 ergeben die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators.

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \text{ und } v = 0, 1, 2, \dots \quad 2-7$$

Die Differenz der Energieeigenwerte  $\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_0$  zweier benachbarter Schwingungsniveaus  $v$  ist konstant.

Ein Nachteil des harmonischen Oszillators ist, dass Bindungsbrüche nicht beschrieben werden können. In realen Molekülen verringern sich die energetischen Abstände zwischen benachbarten Schwingungsniveaus mit steigender Schwingungsquantenzahl, bis ein Dissoziationskontinuum erreicht wird. Eine Potentialkurve, die ein solches Verhalten beschreibt, wird als anharmonischer Oszillator bezeichnet. In der Regel werden empirische Ansätze verwendet, um die Potentiale von anharmonischen Oszillatoren zu beschreiben [64]. Als Beispiel soll hier das häufig verwendete Morse-Potential dienen, das im Folgenden als Funktion der Bindungskordinate  $r$  dargestellt wird [65]:

$$V(r) = D_e [1 - \exp(-\beta(r - r_{eq}))]^2. \quad 2-8$$

Der Gleichgewichtsabstand der beiden schwingenden Atome ist  $r_{eq}$ . Der Parameter  $D_e$  beschreibt die Tiefe des Potentials, und die Konstante  $\beta$  hat die Dimension  $1/m$ . Wird  $V(r)$  und  $D_e$  beispielsweise in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben, gilt:

$$\beta = \tilde{\nu}_0 \sqrt{2\pi^2 c \mu / D_e \hbar}. \quad 2-9$$

Hierbei ist  $\tilde{\nu}_0 = \frac{\nu_0}{c}$  die Schwingungsfrequenz in  $\text{cm}^{-1}$ , die der des harmonischen Oszillator entspräche [64]. Die Energieeigenwerte des Potentials erhält man wiederum durch Lösen der Schrödinger-Gleichung. Die analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Morse-Potential führt zu den folgenden Energieniveaus [66]:

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_0 x_e. \quad 2-10$$

$x_e$  wird als Anharmonizitätskonstante bezeichnet. Der quadratische Term von Gleichung 2-10 führt für große  $v$  zu einer Konvergenz der Energieniveaus. Dadurch ist die Anzahl der Vibrationszustände und die erlaubten Quantenzahlen  $v = 0, 1, 2, \dots, v_{max}$  limitiert. Es gilt:

$$v_{max} < \frac{D_e}{h\nu_0} - \frac{1}{2}. \quad 2-11$$

Der energetische Abstand zweier auf der Schwingungsleiter benachbarter Energieniveaus ist gegeben durch:

$$\Delta E = E(v + 1) - E(v). \quad 2-12$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2-10 in Gleichung 2-12 erhält man:

$$\Delta E = h\nu_0 (1 - 2x_e(v + 1)). \quad 2-13$$

Für die Fundamentalanregung beträgt der Energieabstand zwischen Grundzustand  $v = 0$  und erstem angeregtem Zustand  $v = 1$   $\Delta E_{0 \rightarrow 1} = h\nu_0(1 - 2\chi_e)$ . Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird regelmäßig auf die unterschiedlichen Anregungsenergien von Fundamentalanregung  $v = 0 \rightarrow 1$  und der Anregung  $v = 1 \rightarrow 2$  eingegangen. Die Energieabstandsänderung beträgt in diesem Fall  $\Delta\Delta E = \Delta E_{0 \rightarrow 1} - \Delta E_{1 \rightarrow 2} = 2h\nu_0\chi_e$  und wird als diagonale anharmonische Verschiebung  $\Delta$  bezeichnet.

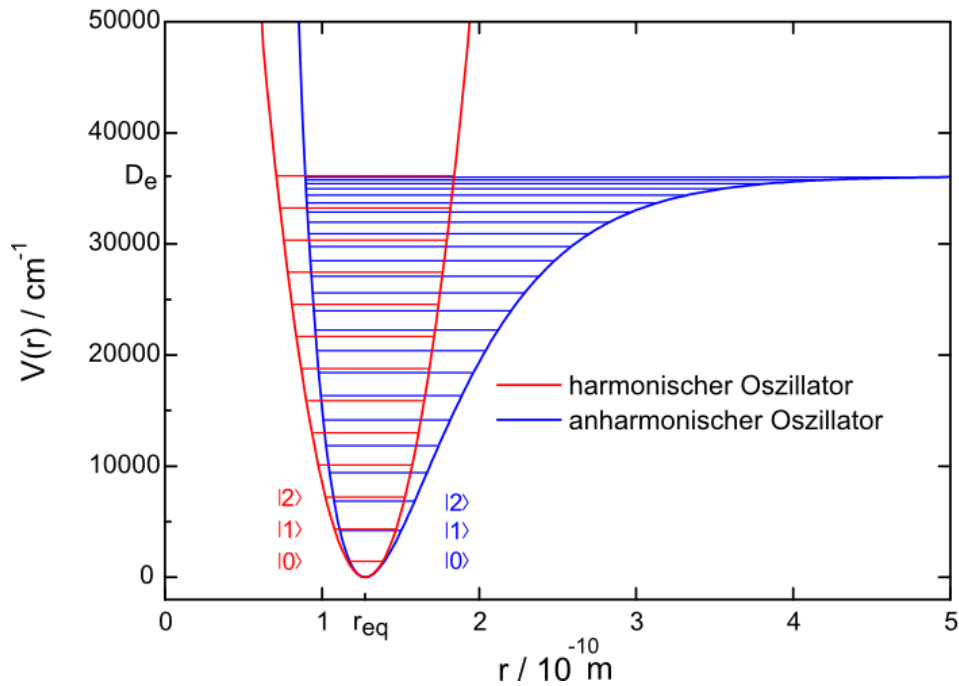


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung von Schwingungspotentialen, rot harmonischer Oszillator, blau anharmonischer Oszillator mit dem Gleichgewichtsabstand  $r_e$  und der Potentialtiefe  $D_e$ . Zusätzlich sind die Eigenenergien beider Oszillatoren in den Potentialkurven als horizontale Linien eingezeichnet.

Abbildung 2-2 zeigt die Potentialkurven des harmonischen und des anharmonischen Morse-Oszillator. Für die Berechnung beider Potentiale wurden die Literaturwerte von HCl verwendet [64]. Deutlich zu erkennen ist der stärker repulsive Verlauf des Morse-Potentials für Auslenkungen kleiner als der Gleichgewichtsabstand  $r_{eq}$ . Für Abstände größer als  $r_{eq}$  ist der Potentialverlauf des anharmonischen Oszillators flacher als es für den harmonischen Oszillator der Fall ist. Die Energieeigenwert des Grundzustandes  $v = 0$  liegen bei beiden dargestellten Oszillatoren dicht beieinander, sind aber nicht identisch. Mit zunehmender Schwingungsquantenzahl wirkt sich die Anharmonizität des anharmonischen Oszillators stärker aus, so dass die Energieunterschiede der Eigenwerte zwischen beiden Oszillatoren immer deutlicher werden.



Gut zu erkennen ist die immer stärkere Annäherung der Energieeigenwerte des Morse-Potentials für große Schwingungsquantenzahlen  $v$ , bis das Dissoziationskontinuum bei der Energie  $D_e$  erreicht ist.

Die anharmonischen Oszillatoren sind eine gute Näherung für „ungestörte“ Molekülschwingungen, wie sie in der Gasphase oder bei niedrigen Dichten in superkritischen Flüssigkeiten zu beobachten sind. Für die Beschreibung der Schwingungen der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle, sind sie allerdings nicht ausreichend, da Lösungsmittelleffekte und die Wasserstoffverbrückung berücksichtigt werden müssen. Lippincott und Schroeder entwickelten ein Potential, das den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung auf die OH-Streckschwingung beschreibt [67,68]. Im Folgenden wird dieses Potential als Lippincott-Schroeder-Potential oder kurz LS-Potential bezeichnet. Das Modell von Lippincott und Schroeder in seiner ursprünglichen Form ist ein eindimensionales (lineares) Modell, das die beiden wichtigsten Freiheitsgrade einer Wasserstoffbrücke berücksichtigt. Im Detail sind dies der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand  $R_{O...O}$  von Donor und Akzeptor, der oft auch als Wasserstoffbrückenbindungslänge interpretiert wird, sowie der OH-Bindungsabstand  $r_{OH}$ . Diese beiden Bindungslängen sind schwingungsmechanisch sehr stark aneinander gekoppelt, anders als zum Beispiel die Biegeschwingung [69,70]. Im Folgenden wird nicht die ursprüngliche Form des LS-Potentials verwendet, sondern eine etwas vereinfachte Variante, die auch von Nienhuys *et al.* [71] sowie Perakis *et al.* verwendet wurde [70]. Die funktionale Form lautet:

$$V(r_{OH}, R_{O...O}) = V_{Ia} + V_{Ib} + V_{II}. \quad 2-14$$

Der Potentialterm  $V_{Ia}$  beschreibt hierbei eine kovalente Bindung zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatom, repräsentiert durch Bindung 1 in Abbildung 2-3. Das Sauerstoffatom dieser Bindung ist im Bild der Wasserstoffbrücke ein Wasserstoff-Donor. Parametrisiert wird das Potential  $V_{Ia}$  durch die Bindungsenergie  $D_{Ia}$ , den OH-Abstand in der Gasphase  $r_0$  (ohne Wasserstoffbrücke) und  $n_{Ia}$ . Letzterer Parameter entspricht einer Dämpfungskonstanten mit der Einheit  $1/\text{Å}$ .

$$V_{Ia} = D_{Ia} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{n_{Ia}(r_{OH} - r_0)^2}{2r_{OH}} \right) \right] \quad 2-15$$

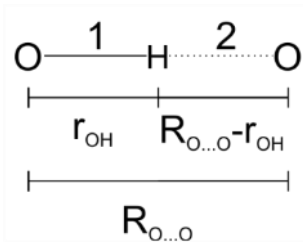


Abbildung 2-3: Lineares Modell einer Wasserstoff-Brückenbindung vom Typ O-H--O.

Demgegenüber beschreibt das Potential  $V_{Ib}$  die nicht-kovalente Bindung 2, die in Abbildung 2-3 durch eine gestrichelte Linie dargestellt ist. Das Sauerstoffatom der nicht-kovalenten Bindung ist der Wasserstoff-Akzeptor. Die Bindungsenergie wird in diesem Fall mit  $D_{Ib}$  bezeichnet und ist kleiner als  $D_{Ia}$ . Darüber hinaus ist die nicht-kovalente Bindung 2 eine Funktion des Sauerstoff-Sauerstoff-Abstands  $R_{O...O}$ .

$$V_{Ib} = D_{Ib} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{n_{Ib} (R_{O...O} - r_{OH} - r_0)^2}{2(R_{O...O} - r_{OH})} \right) \right] \quad 2-16$$

Die Wechselwirkung der beiden Sauerstoffatome wird über ein Morse-Potential  $V_{II}$  beschrieben, mit einem Gleichgewichtsabstand  $R_0$  und der bindungsenergieanalogen Größe  $D_{II}$ . Die Bezeichnung bindungsenergieanalog wird verwendet, da es sich bei der OO-Wechselwirkung streng genommen nicht um eine Bindung handelt.

$$V_{II} = D_{II} [1 - \exp(-n_{II}(R_{O...O} - R_0))]^2 \quad 2-17$$

Ursprünglich wurde das LS-Potential entwickelt, um die besonderen spektroskopischen Eigenschaften von Wasserstoffbrückenbindungskomplexen zu beschreiben. Insbesondere die Frequenzverschiebung der OH-Streckschwingung als Funktion des OO-Abstandes, über die Rundle und Parasol [72] sowie Lord und Merrifield [73] berichteten. Diese Frequenzverschiebung korreliert mit der Stärke der H-Brücke. Basierend auf Lippincott-Schröder-Potentialen entwickelten Staib *et al.* [69] ein Modell zur Beschreibung schwingungsfrequenzabhängiger Lebensdauern als Funktion der Anregungsfrequenz des ersten angeregten OH-Streckschwingungszustandes und wendeten dieses Modell zur Beschreibung von Ethanol-Dimeren an. Nach diesem Ansatz findet nach der Anregung der OH-Streckschwingung ein Schwingungsenergie transfer in die OO-Koordinate statt, der einen prädissoziativen H-Brückenbindungsbruch auslöst. Abhängig vom Abstand der Sauerstoffatome im angeregten Dimer konnten so Prädissoziationsraten berechnet werden. Bei diesem so genannten adiabatischen Ansatz nutzt man den großen Zeitskalenunterschied zwischen OO-Streckschwingung und OH-Streckschwingung aus.

Aufgrund der um mehr als eine Größenordnung höheren Schwingungsfrequenz der OH-Streckschwingung ( $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber der OO-Streckschwingung (etwa  $200\text{ cm}^{-1}$ ) kann man eine zur Born-Oppenheimer-Approximation analoge Näherung durchführen [74,69]. Man nimmt an, dass während einer Schwingungsperiode der OH-Schwingung der Abstand zwischen den beiden Sauerstoff Atomen konstant bleibt. Die adiabatische Eigenfunktion  $\phi_{\nu_{OH}}(r_{OH}, R_{O\dots O})$  der hochfrequenten OH-Mode hängt dann nur noch parametrisch von der Koordinate  $R_{O\dots O}$  der niederfrequenten OO-Mode ab. Es kann dadurch die eindimensionale Schrödinger-Gleichung für einen gegebenen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand  $R_{O-O}$  gelöst werden, die dann die adiabatischen Zustände der OH-Streckschwingung ergibt. Führt man dies für alle mögliche OO-Bindungsabstände durch, erhält man eine Potentialenergiefläche für jeden OH Streckschwingungszustand als Funktion von  $R_{O\dots O}$ .

Bakker und Mitarbeiter verwendeten diesen Ansatz, um die transienten Spektren von Infrarot-Pump-Probe-Messungen an flüssigem Wasser zu beschreiben [71,75]. Es gelang, die großen Unterschiede in den spektralen Bandbreiten der beiden Übergänge  $\nu_{OH} = 0 \rightarrow 1$  und  $\nu_{OH} = 1 \rightarrow 2$  und deren asymmetrische Bandenform zu erklären. Weiterhin konnten Perakis *et al.* mit diesem Modell 2D-Spektren von isotoopenmarkiertem Eis qualitativ reproduzieren [70].

Abbildung 2-4 (A) zeigt die adiabatischen Repräsentationen eines LS-Potentials für zwei verschiedene Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände  $R_{O\dots O} = 2.66\text{ \AA}$  (blau) und  $R_{O\dots O} = 2.76\text{ \AA}$  (schwarz).

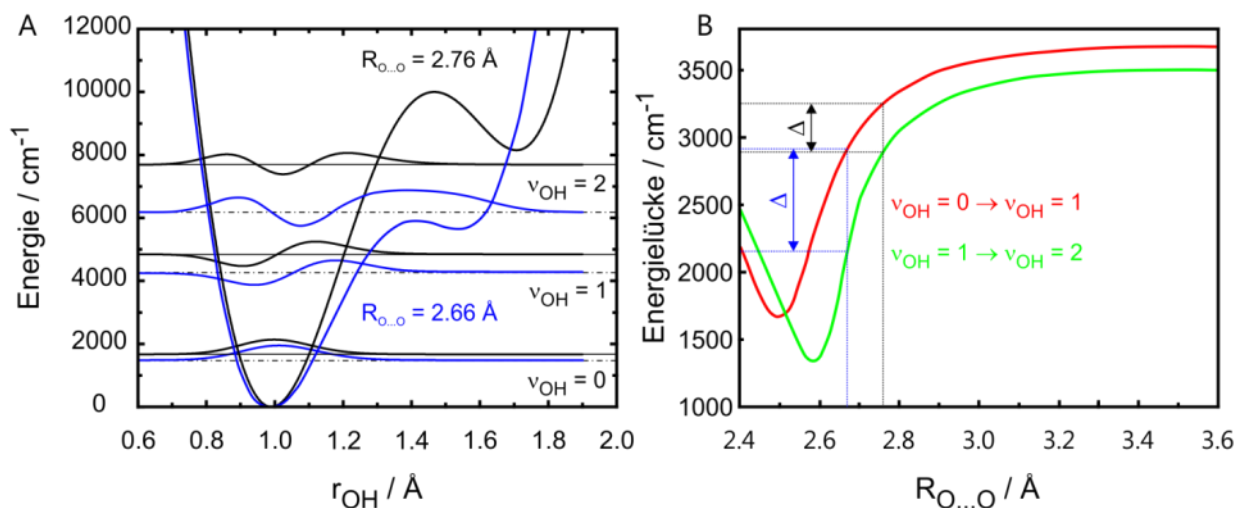


Abbildung 2-4: (A) Adiabatische Repräsentationen eines LS-Potential  $V(r_{OH})$  einer wasserstoffverbrückten OH-Bindung bei den beiden OO-Abständen  $R_{O\dots O} = 2.76\text{ \AA}$  (schwarz) und  $R_{O\dots O} = 2.66\text{ \AA}$  (blau). Zusätzlich sind die Energieeigenwerte mit den zugehörigen Wellenfunktionen der ersten drei OH-Streckschwingungsniveaus dargestellt. (B) Übergangsfrequenzen für die OH-Streckschwingungsübergänge  $\nu_{OH} = 0 \rightarrow 1$  (grüne Kurve) und  $\nu_{OH} = 1 \rightarrow 2$  (rote Kurve) als Funktion des OO-Abstandes.

Die Parameter für die Berechnung des LS-Potentials wurden für die gezeigte Darstellung aus den Referenzen [70,71] entnommen. Im Detail sind dies:  $D_{Ia} = 38750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_{Ib} = 25000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_{II} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $n_{Ia} = 10 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $n_{Ib} = 16.5 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $n_{II} = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $r_0 = 0.97 \text{ \AA}$  und  $R_0 = 2.88 \text{ \AA}$ . Zusätzlich sind in dieser Abbildung die adiabatischen Eigenfunktionen  $\phi_{v_{OH}}(r_{OH}, R_{O\dots O})$  und Eigenenergien des OH-Streckschwingungsgrundzustandes und der ersten beiden angeregten Streckschwingungszustände für diese beiden OO-Abstände eingezeichnet. Es existiert keine analytische Lösung für die eindimensionale Schrödinger-Gleichung des LS-Potentials. Man kann aber zur Berechnung der Schwingungseigenfunktionen und Eigenenergien numerische Verfahren wie die Numerov-Methode verwenden [76,77].

Abbildung 2-4 (B) stellt alle berechneten adiabatischen Übergangsenergien für die Übergänge  $v_{OH} = 0 \rightarrow 1$  und  $v_{OH} = 1 \rightarrow 2$  als Funktion des Donor-Akzeptor-Abstandes dar. Weiterhin sind die in Abbildung 2-4 (A) genannten Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in Abbildung 2-4 (B) durch gestrichelte farbige Linien markiert. Im gezeigten Fall ergibt sich bei einem Abstand  $R_{O\dots O} = 2.76 \text{ \AA}$  eine Energielücke zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand von  $3250 \text{ cm}^{-1}$ . Der Energieabstand zwischen  $v_{OH} = 1$  und  $v_{OH} = 2$  beträgt  $2800 \text{ cm}^{-1}$ . Die Anharmonizität  $\Delta$  ist demnach  $450 \text{ cm}^{-1}$ . Schon eine relativ geringe Abstandsänderung von Donor und Akzeptor hin zu einem  $R_{O\dots O}$  von  $2.66 \text{ \AA}$  führt zu einer erheblichen Verringerung der Energielücke für die Fundamentalanregung ( $2900 \text{ cm}^{-1}$ ) und den Übergang  $v_{OH} = 1 \rightarrow 2$  ( $2200 \text{ cm}^{-1}$ ). Die diagonal anharmonische Verschiebung  $\Delta$  nimmt mit  $700 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $450 \text{ cm}^{-1}$  erheblich zu. Die Ursache für die starke Zunahme von  $\Delta$  beim kleineren der beiden OO-Abstände liegt in der energetischen Absenkung des zweiten Potentialminimums bei einem  $r_{OH}$  von  $1.55 \text{ \AA}$ , siehe Abbildung 2-4 (A). Dadurch ist das LS-Potential für Energien über  $6000 \text{ cm}^{-1}$  erheblich breiter als es für  $R_{O\dots O} = 2.76 \text{ \AA}$  der Fall ist.

Die Folge ist eine deutliche Verringerung des Energieeigenwerts des zweiten OH-Streckschwingungszustands  $v_{OH} = 2$  bei einem OO-Abstand von  $2.66 \text{ \AA}$ . Das Ergebnis dieser Modellrechnung demonstriert noch einmal, wie empfindlich die OH-Streckschwingungsfrequenz auf Änderungen der OO-Bindungscoordinate reagiert. Weiterhin unterstreicht es die besondere Eignung der Hydroxyl-Streckschwingung als indirekte Messsonde zur Strukturaufklärung in wasserstoffverbrückten Systemen zu dienen.

### 2.3. Grundlagen der zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie

Die bisher beschriebenen Schwingungszustände sind experimentell über die Wechselwirkung von Licht und Materie zugänglich. Insbesondere ist es das elektrische Dipolmoment  $\vec{\mu}$  eines Moleküls, das eine entscheidende Rolle bei der Absorption von Licht (Photonen) spielt [64]. Damit ein Schwingungsübergang zwischen den Schwingungszuständen  $n$  und  $m$ , beschrieben durch die Wellenfunktionen  $\psi_n(r)$  und  $\psi_m(r)$ , stattfinden kann, muss die folgende Auswahlregel erfüllt sein [64]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m(r) \vec{\mu} \psi_n(r) dr = \langle \psi_m(r) | \vec{\mu} | \psi_n(r) \rangle \neq 0. \quad 2-18$$

Gleichung 2-18 wird auch als Übergangsdipolmoment  $\mu_{nm}$  bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit, dass der oben genannte Übergang stattfindet ist proportional zum Amplitudenquadrat der eingestrahlten elektromagnetischen Welle und dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmomentes  $|\langle \psi_m(r) | \vec{\mu} | \psi_n(r) \rangle|^2$  [64].

An dieser Stelle soll nun auf eine experimentelle Technik eingegangen werden, die es ermöglicht, zeitabhängige Relaxationsprozesse und die Schwingungsdynamik von Vibrationszuständen zu untersuchen: Die Infrarot-Pump-Probe-Spektroskopie. Das Prinzip besteht in der Anregung (engl. pump) einer Schwingungsresonanz mit der Anregungsfrequenz  $\omega_{pump}$  gefolgt von einer verzögerten Abfrage (engl. probe) mit der Abfragefrequenz  $\omega_{probe}$ . Der Zeitpunkt, an dem der Anregungspuls mit dem Messvolumen wechselwirkt, wird als  $T=0$  definiert. Für eine hinreichende Zeitauflösung erfolgen Anregung und Abfrage in der Regel mit ultrakurzen Lichtimpulsen ( $< 10^{-12}$  s). Die experimentelle Messgröße ist die pumpinduzierte Änderung der optischen Dichte  $\Delta OD$  der untersuchten Substanz. Die Größe  $\Delta OD$  als Funktion von Verzögerungszeit  $T$  und Kreisfrequenz  $\omega$  ist wie folgt definiert:

$$\Delta OD(\omega, T) = OD_{mp}(\omega, T) - OD_{op}(\omega) = -\log\left(\frac{I_{mp}(\omega, T)}{I_0(\omega)}\right) + \log\left(\frac{I_{op}(\omega)}{I_0(\omega)}\right). \quad 2-19$$

Die Intensität des transmittierten Lichtes hinter dem Messvolumen wird in Anwesenheit des Anregungspulses  $I_{mp}(\omega, T)$  und einmal ohne Anregung  $I_{op}(\omega)$  detektiert. Auf die genaue apparative Realisierung wird in Kapitel 3 eingegangen.

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, kann die Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls durch ein Morse-Potential approximiert werden. Die Schwingungsenergieniveaus ergeben sich dann aus den Energieeigenwerten des Morse-Potentials.

Zunächst wird nun ein Modellmolekül definiert, das über drei Schwingungszustände  $v = 0$ ,  $v = 1$  und  $v = 2$  verfügt, die alternativ auch als  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  bezeichnet werden. Abbildung 2-5 (A) zeigt das Morse-Potential und die energetische Lage der Energieeigenwerte für dieses Beispiel.

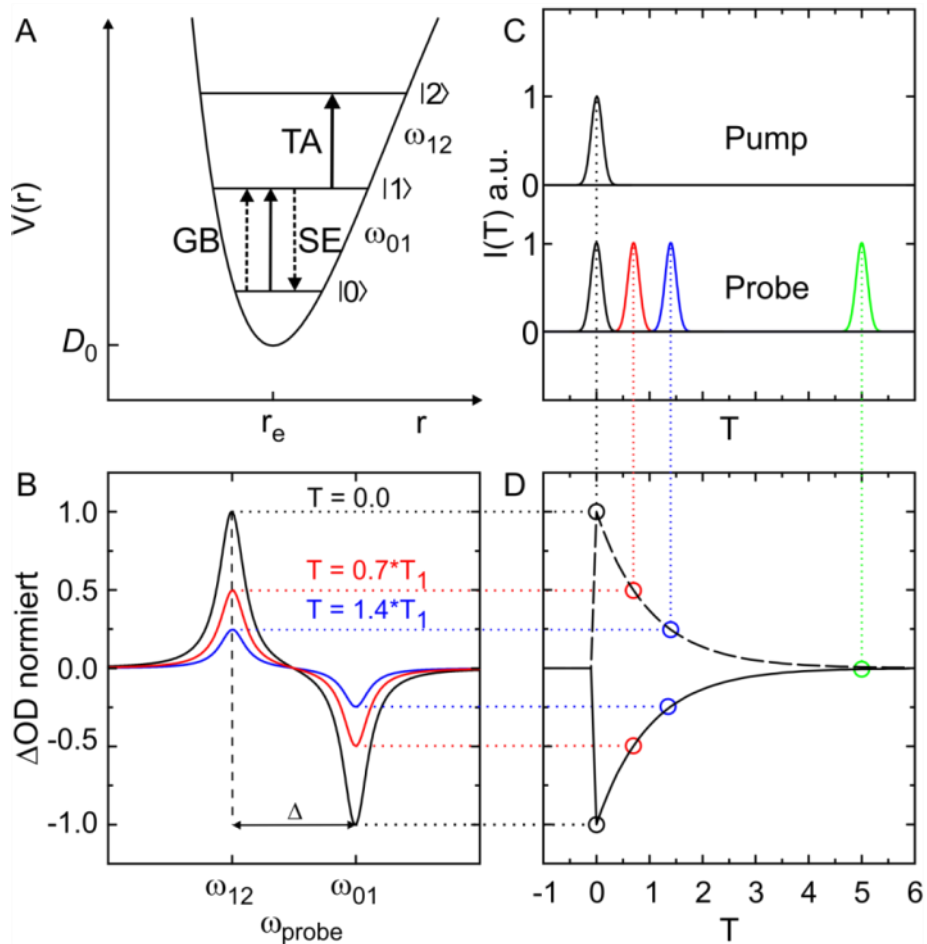


Abbildung 2-5: (A) Energieniveauschema eines anharmonischen Oszillators mit den Vibrations-Übergängen  $v = 0$  nach  $v = 1$  und  $v = 1$  nach  $v = 2$ . Die durchgezogenen schwarzen Pfeile symbolisieren die Anregung durch den Pump-puls und die transiente Absorption, die gestrichelten Pfeile das Ausbleichen des Grundzustandes sowie die stimulierte Emission. (B) Transientes Spektrum für das in (A) dargestellte Drei-Niveau-System bei drei unterschiedlichen Verzögerungszeiten  $T$ . Die Größe  $T_1$  ist die Populations-Relaxationszeit des ersten angeregten Zustandes, die diagonale anharmonische Verschiebung  $\Delta$  wird durch einen Doppelpfeil verdeutlicht. (C) Zeitliche Folge von Pump- und Probepulsen zur Verdeutlichung der Verzögerungszeiten. (D) Änderung der optischen Dichte als Funktion der Zeit, jeweils im Maximum von TA (gestrichelte Linie) und GB/SE (durchgezogene Linie). Der zeitliche Verlauf entspricht einer monoexponentiellen Abklingkurve nach Gleichung 2-14.

Bestrahlt man nun ein Ensemble solcher Moleküle unter der Resonanzbedingung  $\omega_{pump} = \omega_{01}$  mit einem Laserpuls, führt dies dazu, dass zum Zeitpunkt  $T = 0$  eine bestimmte Anzahl von Molekülen im Laserfokus aus dem Grundzustand  $|0\rangle$  in den ersten angeregten Zustand  $|1\rangle$  überführt wird [78].

Ist die Mittenfrequenz des Abfragepulses gleich der des Anregungspulses, erfährt der Abfragepuls eine geringere Absorption im untersuchten Medium als es ohne den Anregungspuls der Fall wäre, da sich nun weniger Moleküle im Grundzustand  $|0\rangle$  befinden. Aufgrund der geringeren Abschwächung des Abfragepulses wird vom Detektor folglich eine höhere Lichtintensität  $I_{mp}(\omega_{pump}, T)$  detektiert, als es ohne den Anregungspuls der Fall wäre. Man betrachtet also einen teilweise entvölkerten (ausgeblichenen) Grundzustand, weswegen dieser Prozess auch als Grundzustandsausbleichen (engl. ground state bleach (GB)) bezeichnet wird. Das Vorzeichen der differentiellen optischen Dichte dieses Vorgangs ist negativ. Zusätzlich wird durch den Probepuls auch die Abregung von Molekülen, die sich im ersten angeregten Zustand  $|1\rangle$  befinden, eingeleitet. Dadurch wird die Emission von Photonen stimuliert. Dieser Prozess wird im Folgenden mit dem Begriff stimulierte Emission (engl. stimulated emission (SE)) benannt. Auch dieser Vorgang führt zu einer Erhöhung des detektierten Probelichtes in Anwesenheit des Anregungspulses, und folglich entspricht das Vorzeichen der differentiellen optischen Dichte der stimulierten Emission dem des GB.

Verstellt man die Frequenz des Abfragepulses auf die des Überganges  $v = 1$  nach  $v = 2$ , also  $\omega_{probe} = \omega_{12}$ , detektiert man bei Anwesenheit des Anregungspulses eine Abnahme an Probelichtintensität  $I_{mp}(\omega_{probe}, T)$ . Da sich als Folge des Anregungsereignisses nun mehr Moleküle im ersten angeregten Schwingungszustand  $|1\rangle$  befinden, als es ohne den Pumpuls der Fall wäre, wird mehr Licht des Abfragepulses absorbiert. Diese Absorption ist durch den Anregungspuls induziert, und man nennt sie induzierte Absorption oder auch transiente Absorption (TA). Das Vorzeichen der differentiellen optischen Dichte für diesen zusätzlichen Beitrag ist positiv. Die Frequenzverschiebung, die die transiente Absorption dabei aufweist, ist die bereits beschriebene diagonale anharmonische Verschiebung  $\Delta$ .

Unmittelbar nach der Anregung zum Zeitpunkt  $T = 0$  entsprechen die Zustandsbesetzungen des Molekülensembles nicht mehr denjenigen, die man aufgrund einer Boltzmann-Verteilung erwarten würde. Um diese Aussage zu verdeutlichen, sind in Abbildung 2-5 B sogenannte transiente Spektren dieses Modellsystems für drei Verzögerungszeiten dargestellt. Diese geben bei einer festgehaltenen Verzögerungszeit  $T$  die differentielle optische Dichte als Funktion der Abfragefrequenz wieder. Deutlich zu erkennen ist die Summe aus GB und SE bei der Probefrequenz  $\omega_{probe} = \omega_{01}$  und die um  $\Delta$  verschobene transiente Absorption bei  $\omega_{probe} = \omega_{12}$ . Wie aus dieser Auftragung ersichtlich ist, besitzen sowohl GB/SE als auch die transiente Absorption eine gewisse spektrale Breite.

Diese ist im gezeigten Fall allein durch die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes bestimmt und wird homogene Linienbreite genannt. Andere Linienverbreiterungen, die beispielsweise durch die spektrale Breite des elektrischen Feldes hervorgerufen wird, sind in dieser Darstellung nicht berücksichtigt. Eine ausführlichere Beschreibung von Linienverbreiterungsmechanismen enthält Kapitel 2.4. In der Regel sind die verwendeten Lichtpulse eines Pump-Probe-Experimentes spektral breit genug, um die gesamte Resonanz des Übergangs  $v = 0$  nach  $v = 1$  abzudecken. Idealerweise ist die Halbwertsbreite des Probepulses darüber hinaus so groß, dass alle oben beschriebenen Prozesse, also GB/SE und TA, simultan zu erfassen sind.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sowohl transiente Absorption als auch das Ausbleichen des Grundzustandes und die stimulierte Emission nur detektierbar sind, da die Schwingung anharmonisch ist. Im harmonischen Fall ist das Dipolmoment für den Übergang  $v = 1$  zu  $v = 2$  um den Faktor  $\sqrt{2}$  größer als das für den Übergang  $v = 0$  nach  $v = 1$ . Berücksichtigt man die Beiträge des Grundzustandsausbleichens und der stimulierten Emission, so ist wegen  $\omega_{01} = \omega_{12}$  und  $\Delta OD = -\mu_{01}^2 - \mu_{01}^2 + \mu_{12}^2$  kein Signal detektierbar. Im gezeigten Fall gilt für die Übergangsdipolmomente  $\mu_{12} = \mu_{01}\sqrt{2}$ .

Weiterhin wurden die Lebensdauern der angeregten Zustände  $v = 1$  und  $v = 2$  gleichgesetzt, so dass gilt:  $T_1(v = 1) = T_2(v = 2)$ . Die diagonale anharmonische Verschiebung  $\Delta$  wurde so gewählt, dass sie genau der doppelten Halbwertsbreite (FWHM) des gezeigten Lorentz-Profiles entspricht. Dadurch sind transiente Absorption sowie die Summe aus Grundzustandsausbleichen und stimulierter Emission im gezeigten Beispiel spektral genügend voneinander separiert, um nur wenig zu überlagern. Für den Fall einer kleineren anharmonischen Verschiebung würde man ein transientes Spektrum sehen, das im Übergangsbereich der Summe aus TA und GB/SE entspricht. Dadurch verschieben sich die Maxima deutlich im Verhältnis zur Linienbreite der Übergänge  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  und  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ . Die anharmonische Verschiebung ist dann nicht mehr direkt aus dem transienten Spektrum ablesbar, anders als es in Abbildung 2-5 (B) der Fall ist.

Durch Schwingungsrelaxation wird mit fortschreitender Zeit der erste angeregte Zustand  $|1\rangle$  wieder entvölkert und der Grundzustand  $|0\rangle$  bevölkert, bis die Gleichgewichtsbesetzung wieder erreicht ist. Durch Variation der Verzögerungszeit können die Populationen der beiden Schwingungszustände  $v = 1$  und  $v = 0$  verfolgt werden.



Wie die transienten Spektren aus Abbildung 2-5 (B) verdeutlichen, verringern sich die differentiellen optischen Dichten mit fortschreitender Verzögerungszeit.

Eine Auftragung von  $\Delta OD$  bei festgehaltener Abfragefrequenz  $\omega_{probe} = \omega_{12}$  und  $\omega_{probe} = \omega_{01}$  als Funktion der Zeit  $T$  liefert die Populationsdynamik der Zustände  $|1\rangle$  und  $|0\rangle$ , wie es in Abbildung 2-5 (D) dargestellt ist. Die vier Verzögerungszeiten  $T$  des Abfragepulses, die zu den durch Kreise markierten differentiellen optischen Dichten in Abbildung 2-5 (D) führen, sind schematisch als farbige Gaußprofile in Abbildung 2-5 (C) dargestellt. Die Zeitachse von Abbildung 2-5 (C) entspricht Vielfachen der Populationslebensdauer  $T_1$  des ersten angeregten Zustandes  $|1\rangle$ . Die Populationsdynamik kann für dieses einfache Beispiel mit einem monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden.

$$\Delta OD(T) \propto \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) \quad 2-20$$

Da es sich um einen zweiatomigen Oszillator handelt und im gewählten Modell nur Schwingungsrelaxation als Relaxationspfad zur Verfügung steht, entspricht die Entvölkerungsrate des ersten angeregten Zustandes der Wiederbevölkerungsrate des Grundzustandes. Zu späten Verzögerungszeiten  $T$  ist die Gleichgewichtslage wieder erreicht und alle differentiellen optischen Dichten betragen Null.

Wird nicht mit einem breitbandigen Anregungspuls, sondern frequenzselektiv mit einem Puls, der eine im Vergleich zur Absorptionsbande geringe Bandbreite aufweist, angeregt, kann man zweidimensionale Pump-Probe-Spektroskopie (2D-IR-Spektroskopie) durchführen. Die erste Dimension ist dabei die Abfragefrequenz, die zweite Dimension stellt bei dieser Methode die Frequenz der Anregungspulse dar. Für den Fall des bereits beschriebenen anharmonischen Oszillators mit drei Schwingungsniveaus würde man dann für eine gegebene Verzögerungszeit  $T$  ein Konturdiagramm, wie in Abbildung 2-6 B gezeigt, erhalten.

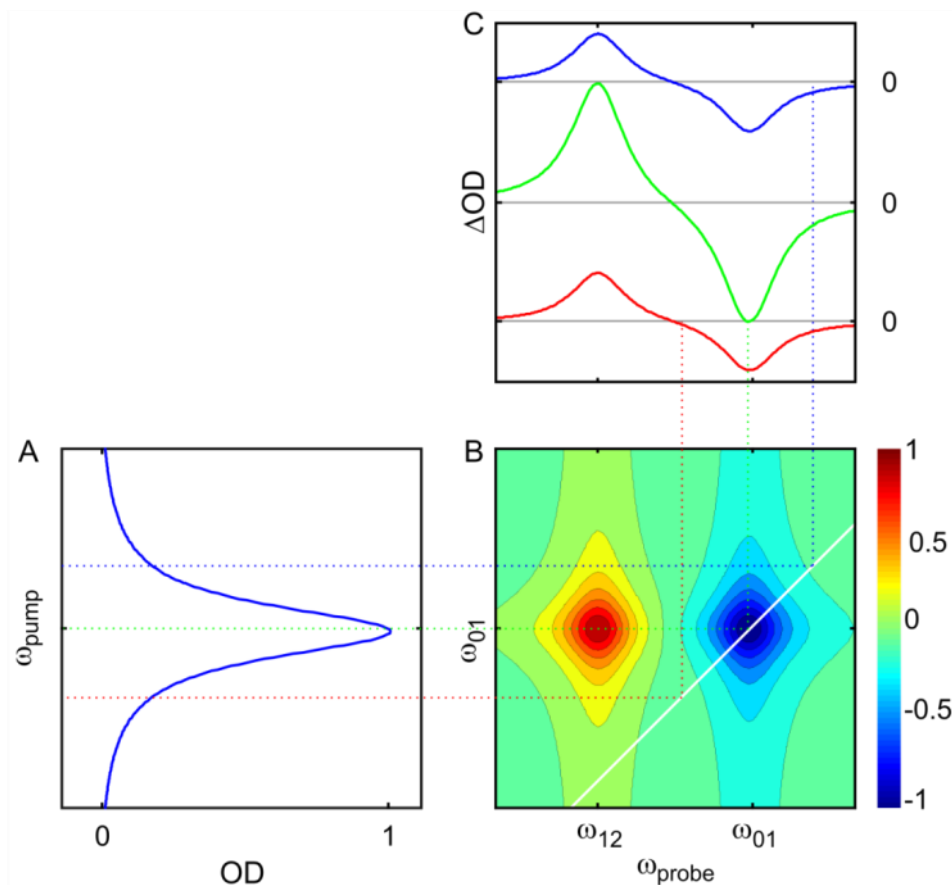


Abbildung 2-6: (A) Lineares Absorptionsspektrum eines hypothetischen isolierten anharmonischen Oszillators. (B) Zweidimensionales Kontur-Diagramm für eine Verzögerungszeit  $T$ , die weiße Linie repräsentiert hierbei die Diagonale, welche alle Punkte im Spektrum verbindet, für die  $\omega_{pump} = \omega_{probe}$  Detektionsfrequenz ist. (C) Transiente Spektren für verschiedene Anregungsfrequenzen, die gestrichelten Linien deuten dabei an, bei welcher Anregung welches transiente Spektrum erhalten wird.

In diesem sind negative Signalbeiträge (GB/SE) blau und positive Signale (TA) rot dargestellt. Exemplarisch zeigt Abbildung 2-6 (C) transiente Spektren für drei unterschiedliche Anregungsfrequenzen. Farbliche gestrichelte Linien deuten hierbei an, an welcher spektralen Position des Absorptionsspektrums aus Abbildung 2-6 (A) angeregt wird.

Das Konturdiagramm setzt sich aus sämtlichen transienten Spektren der jeweiligen Pumpfrequenzen zu einer bestimmten Verzögerungszeit zusammen. Im gezeigten Fall weisen sowohl die Summe aus Grundzustandausbleichen und stimulierter Emission eine rein homogene Linienform auf. Wie bereits zuvor erwähnt ist der einzige hier wirksame Linienverbreiterungsmechanismus die Lebensdauererweiterung. Wegen der gewählten Parameter ist diese für TA und GB/SE identisch ( $T_1 = T_2$ ). Die Signalamplituden sind dabei proportional zur optischen Dichte im Absorptionsspektrum des Oszillators aus Abbildung 2-6 (A). Mit dem höheren experimentellen Aufwand der 2D-IR-Spektroskopie erzielt man im beschriebenen einfachen Beispiel keinen zusätzlichen Informationsgewinn. Die Stärken dieser Methode können jedoch in komplexeren Systemen ausgespielt werden, wie der folgende Abschnitt zeigen soll.

## 2.4. Linienbreiten und Linienverbreiterungsmechanismen

Wie das transiente Spektrum aus Abbildung 2-5 (B) aus Kapitel 2.3 gezeigt hat, besitzen spektroskopische Übergänge eine gewisse Frequenzbandbreite. Diese setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen, einer wurde bereits in Kapitel 2.3 genannt: Die Lebensdauererweiterung. Dieser Beitrag wird auch als natürliche Linienbreite bezeichnet und entsteht aufgrund der Energieunschärfe eines Zustandes mit endlicher Lebensdauer. Der Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Energieunschärfe ist durch die Heisenbergsche Unschärferelation beschrieben. Die natürliche Lebensdauer zählt zu den homogenen Linienverbreiterungsmechanismen und wird auch oft mit dem Synonym homogene Linienbreite [78] verwendet. Dabei deutet der Zusatz homogen darauf hin, dass diese Linienbreite für alle beobachteten Spezies (Moleküle) ununterscheidbar ist. Nach Demtröder [79] entspricht die natürliche Linienform eines spektroskopischen Übergangs einem Lorentz-Profil mit der Halbwertsbreite  $\gamma = \frac{1}{\pi c T_1}$  und der Zentralfrequenz  $\nu_0$  in Wellenzahlen. Das Absorptionsspektrum ist dann gegeben durch:

$$A(\nu) = \frac{\gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}. \quad 2-21$$

Betrachtet man hingegen ein Ensemble aus gleichen Molekülen, die über identische natürliche Linienbreiten verfügen, deren Resonanzfrequenzen jedoch einer zeitlich invarianten Verteilung entspricht, so liegt eine statisch inhomogene Verteilung von Frequenzen vor [78]. Anhand von Abbildung 2-7 soll eine solche Verteilung nun veranschaulicht werden.

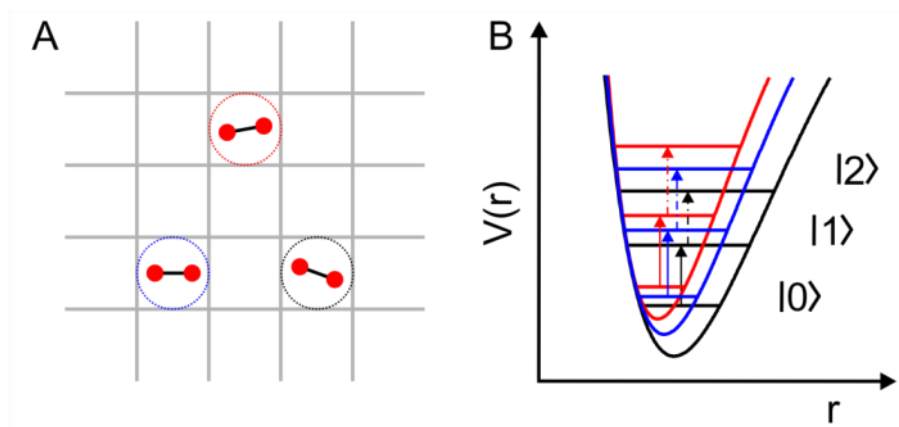


Abbildung 2-7 (A) Schematische Darstellung von Molekülen, die innerhalb eines Gitters angeordnet sind. (B) Hypothetische Morse-Potentiale der in Bild (A) dargestellten Moleküle als Funktion der Bindungslänge  $r$ .

Ausgangspunkt ist ein Ensemble aus identischen zweiatomigen Molekülen, die innerhalb eines Gitters angeordnet sind, siehe Abbildung 2-7 (A).

Jeder Gitterplatz ist dabei unterschiedlich, was durch die geringfügig anderen Orientierungen der Molekülachsen innerhalb der Gitterplätze und die farbigen gestrichelten Kreise symbolisiert wird. Jedes Molekül besitzt eine Streckschwingung, deren Potentialenergiefläche durch ein Morse-Potential beschrieben werden kann, siehe Abbildung 2-7 (B). Durch die verschiedenen Gitterplätze sind diese Morse-Potentiale für jedes der dargestellten Moleküle unterschiedlich, die Farben der Potentialkurven korrespondieren dabei zu den Farben der Kreise in Abbildung 2-7 (A). Wie anhand der in Abbildung 2-7 (B) eingezeichneten Schwingungsenergieniveaus und den Pfeilen verdeutlicht wird, variieren die Übergangsfrequenzen der Fundamentalanregungen  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ , als auch der Übergänge  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  für alle drei gezeigten Fälle. Jeder der Übergänge verfügt dabei über eine homogene Linienbreite. Aus diesem Umstand folgt eine Verteilung von Resonanzfrequenzen, die bei einem hinreichend großen Ensemble als durchgängige Absorptionsbande im Spektrum auftauchen würde. Ein Wechsel der Gitterplätze ist für die Moleküle nicht möglich, daher verbleiben sie in ihrer ursprünglichen Umgebung und ändern die Resonanzfrequenz ihrer Streckschwingung mit der Zeit nicht. Die beobachtete Absorptionsbande ist die Summe aller individuellen Absorptionen mit ihren eigenen natürlichen Linienbreiten. Man spricht auch von einer (statisch) inhomogen verbreiterten Bande.

Als Beispiel für eine solche Bande dient die asymmetrische Streckschwingungsabsorption von in ionischen Gläsern eingebetteten Azidionen [78,80]. Zwischen den Azidionen und der Festkörper-Matrix bestehen starke elektrostatische Kräfte, die die Potentialenergiekurve der antisymmetrischen Azid-Streckschwingung und damit die Schwingungsfrequenz verändern. Durch die strukturelle Heterogenität befindet sich jedes Azidion in seiner einzigartigen Umgebung mit einer ganz charakteristischen antisymmetrischen Streckschwingungsfrequenz. Diese Verteilung führt im linearen Absorptionsspektrum zu einer nahezu gaußförmigen Absorptionsbande. Aufgrund der Fixierung in der Glasmatrix können sich die Ionen nicht frei bewegen und ihre Umgebung sowie ihre Resonanzfrequenz bleibt zeitlich invariant. Wird nun ein schmalbandiger Anregungspuls verwendet, dessen Zentralfrequenz im Bereich der gaußförmigen antisymmetrischen Streckschwingungsbande der Azidionen liegt, würden zum Zeitpunkt  $T = 0$  einige der Ionen Infrarotphotonen absorbieren und in den ersten angeregten Streckschwingungszustand  $\nu = 1$  überführt. Da die Anregung schmalbandig erfolgt, erfüllen nur Azidionen mit einer bestimmten Glasionenumgebung die Resonanzbedingung. Es wird anschaulich eine Unterverteilung aus der breiten inhomogenen Verteilung schwingungsmarkiert.

An der spektralen Position dieser Unterverteilung entsteht ein spektrales Loch, das durch den Anregungspuls in die Absorptionsbande „hineingebrannt“ wurde. Die Summe der GB- und SE-Signale (vgl. Kapitel 2.3) führt zu einer verminderten Absorption, die der zeitlich verzögerte Abfragepuls erfährt. Dadurch ist das spektrale Loch detektierbar. Die spektrale Bandbreite dieses Loches spiegelt bei genügend schmaler Anregungsbandbreite die homogene Linienbreite einer bestimmten Azidionen-Geometrie wieder. Gleichzeitig führt die Besetzung von  $\nu = 1$  dazu, dass eine anharmonisch verschobene transiente Absorption entsteht. Variiert man nun die Anregungsfrequenz des Pumpimpulses, erhält man weitere spektrale Löcher, deren Mittenfrequenz der Frequenz der Anregung folgt. Abbildung 2-8 zeigt die Konturdiagramme für ein solches System bei zwei verschiedenen Verzögerungszeiten  $T$ . Die gezeigten 2D-IR-Spektren wurden für ein fiktives 3-Niveausystem simuliert, das über eine statisch inhomogen verbreiterte Resonanzverteilung von Schwingungsübergängen verfügt und als zusätzlichem Prozess nur einer Populationsrelaxation unterworfen ist. Details der Simulationen werden in Kapitel 2.5 und Kapitel 5 ff. erläutert.

Charakteristisch für eine inhomogen verbreiterte Absorptionsbande sind elliptische Konturen des GB/SE-Signalbeitrags, die entlang der Diagonalen ausgedehnt sind, siehe Abbildung 2-8. Unter der Voraussetzung, dass die Anharmonizität im betrachteten Drei-Niveausystem nicht anregungsfrequenzabhängig ist, zeigen auch die Konturlinien der transienten Absorption eine solche Form und Ausdehnung. Die Parallelverschiebung entlang der Probeachse entsteht durch den anharmonischen Charakter der Schwingung.

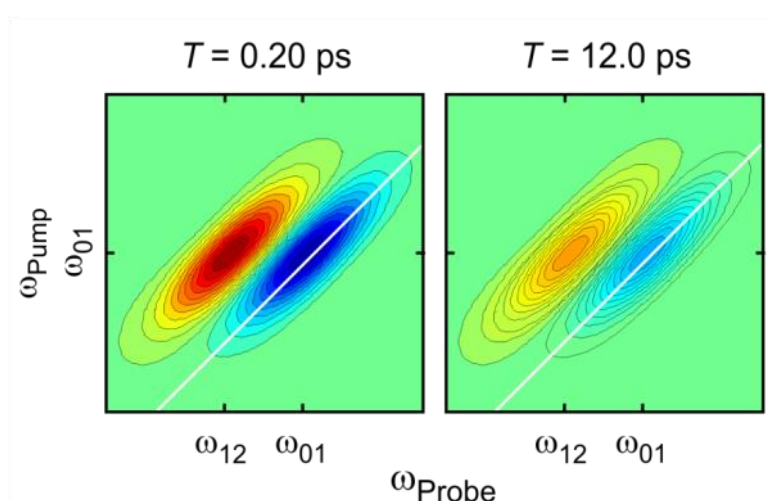


Abbildung 2-8: 2D-IR-Spektren eines Systems mit statisch inhomogener Linienverbreiterung für zwei Verzögerungszeiten  $T$ .

Wie im rechten Diagramm von Abbildung 2-8 zu erkennen ist, verändert sich die generelle Form des 2D-Spektrums mit fortschreitender Verzögerungszeit nicht.

Es ist allerdings eine Verringerung der differentiellen optischen Dichte erkennbar. Diese ist auf die Entvölkerung des ersten angeregten Zustandes  $v = 1$  und die damit einhergehende Wiederbevölkerung des Grundzustandes  $v = 0$  zurückzuführen. Beide Prozesse werden durch Populationsrelaxation verursacht.

Ein anderer Fall liegt vor, wenn sich die anharmonischen Potentiale der untersuchten Schwingungen mit der Zeit ändern. Verwendet man erneut das Bild von zweiatomigen Molekülen in einem Gitter, so wäre in diesem Fall ein Wandern der einzelnen Moleküle innerhalb der Gitterstruktur möglich, wie in Abbildung 2-9 (A) dargestellt. Jeder individuelle Gitterplatz ist dabei mit einer ganz charakteristischen Molekül-Matrix-Wechselwirkung verknüpft und führt zu einer ganz spezifischen Molekülfrequenz. Sobald ein Molekül seinen Platz wechselt, ändert sich auch dessen Resonanzfrequenz, siehe Abbildung 2-9 (B).

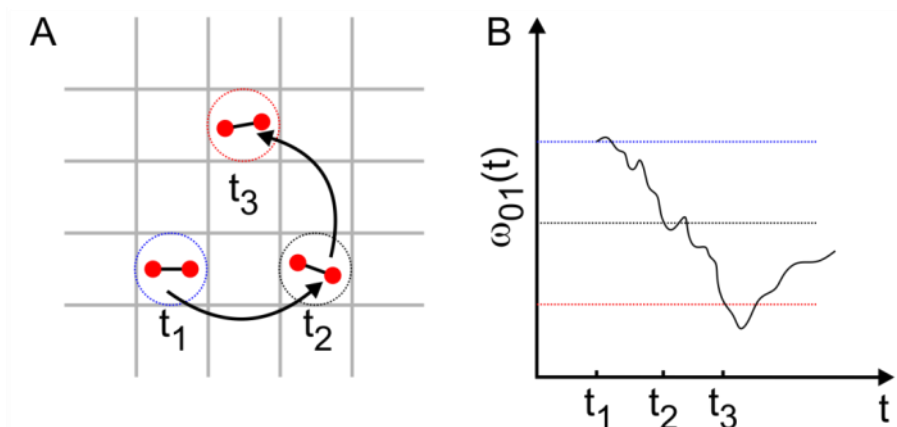


Abbildung 2-9 (A) Schematische Darstellung eines Moleküls, das seine Gitterplätze mit der Zeit ändert. (B) Hypothetischer Verlauf der Fundamentalangeregungsfrequenz des in (A) dargestellten Moleküls als Funktion der Zeit.

Die Schwingungsresonanzen sind nun von der Zeit abhängig und damit dynamisch. Auch in diesem System wäre die mit einem linearen Absorptionsspektrometer beobachtete Absorptionsbande breiter als die homogene Linienbreite eines einzelnen Moleküls. Man spricht jedoch nun von einer dynamisch inhomogen verbreiterten Bande. Würde man an einem solchen System ein wie oben beschriebenes Lochbrennexperiment durchführen, einen bestimmten Oszillator zum Zeitpunkt  $T = 0$  markieren und seine Streckschwingungsfrequenz als Funktion der Zeit verfolgen, so würde sich diese mit fortschreitender Zeit innerhalb des Frequenzbereichs der dynamisch inhomogenen Verteilung zufällig ändern. Dieser Vorgang wird auch als spektrale Diffusion bezeichnet [78].

Die OH-Streckschwingung von flüssigem Wasser zeigt ein solches dynamisches Verhalten, denn die einzelnen Wassermoleküle sind nicht starr in einer Matrix eingebettet, sondern ändern ihre individuelle Umgebung auf einer Pikosekunden Zeitskala. Dies führt zu einer zeitabhängigen Modulation insbesondere der OO-Koordinaten innerhalb des H-Brückennetzwerks und damit letztendlich auch zu einer ebenso zeitabhängigen Deformation der OH-Streckschwingungspotentiale. Die Korrelation zwischen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand und Hydroxyl-Streckschwingungsfrequenz wurde bereits anhand der qualitativen Beschreibung einer wasserstoffverbrückten OH-Streckschwingung mit Hilfe der LS-Potentiale verdeutlicht. Jeder einzelne OH-Streckschwingungsübergang von  $\nu = 0$  nach  $\nu = 1$  verfügt dabei über eine eigene Linienbreite, deren untere Grenze durch die Lebensdauer des ersten angeregten OH-Streckschwingungszustandes  $\nu = 1$  bestimmt ist, die homogene Linienbreite.

Die Auswirkung der spektralen Diffusion einer dynamisch inhomogen verbreiterten Bandenform auf ein zeitabhängige Pump-Probe-Spektrum soll nun anhand eines Zwei-Niveausystems verdeutlicht werden. Abbildung 2-10 (A-C) stellt schematisch eine inhomogen verbreiterte Absorptionsbande dar, welche die Summe aller  $0 \rightarrow 1$  Übergänge eines Ensembles widerspiegelt (schwarze durchgezogene Linie). Das Maximum der Absorptionsbande, das anschaulich der wahrscheinlichsten Resonanzfrequenz des Ensembles entspricht, ist im gezeigten Fall mit  $\omega_{01}$  bezeichnet. Für die Simulation dieser Spektren wurde nur spektrale Diffusion als Prozess berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.5 und 5 ff.), Populationsrelaxation findet nicht statt. Regt nun ein schmalbandiger Laserpuls, repräsentiert durch die gestrichelten farbigen Linien, ein Subensemble aus der Resonanzverteilung an, detektiert der Probe-Puls ein „spektrales“ Loch. Dieses entspricht zum Zeitpunkt  $T = 0$  näherungsweise der Faltung von Anregungspuls mit der homogenen Linienbreite des Übergangs. Die auf diese Weise markierten Moleküle verändern nun ihre Resonanzfrequenz als Folge der spektralen Diffusion. Wie durch die grüne durchgezogene Linie in Abbildung 2-10 (E) gezeigt, entwickelt sich das anfangs schmale Lorentz-förmige spektrale Loch über ein Voigt-Profil hin zu einem Gauß-Profil, dessen Form und Bandbreite dem des Absorptionsspektrums entspricht. Die Fläche unterhalb der Kurven bleibt dabei konstant, denn im gezeigten Fall ist keine Populationsrelaxation berücksichtigt. Die Anzahl an beobachtbaren Teilchen bleibt daher gleich.



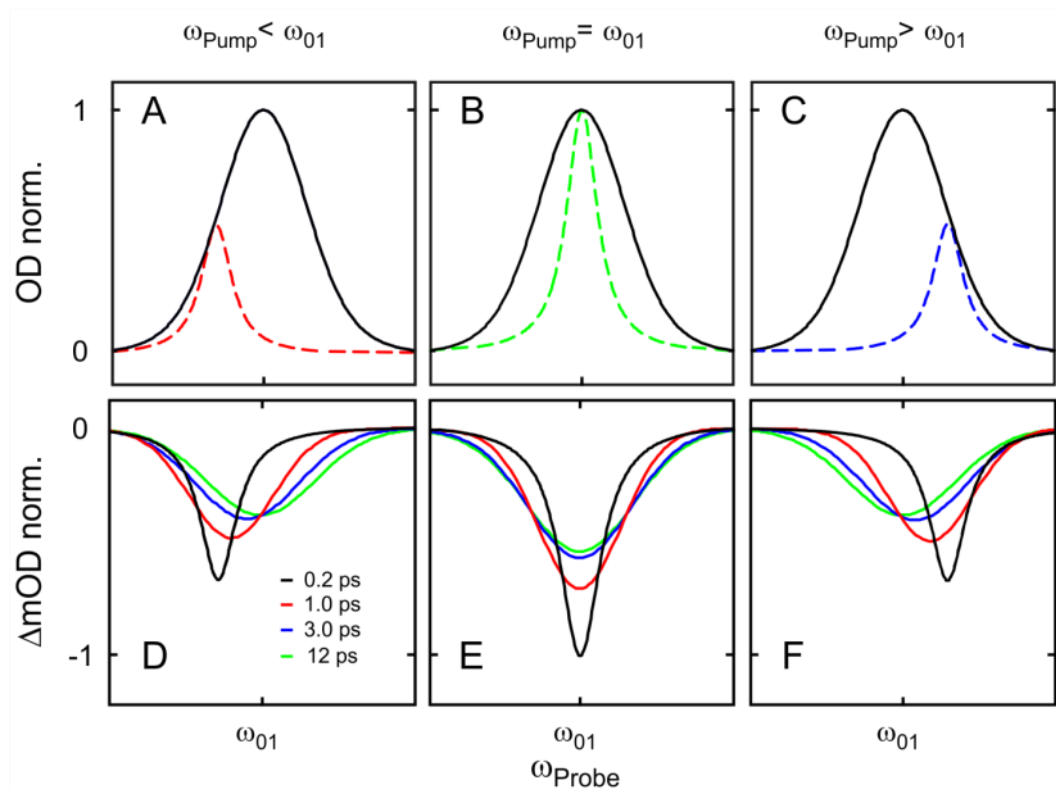


Abbildung 2-10: (A-C) Schematische Darstellung einer dynamisch inhomogen verbreiterten Linienform (durchgezogene schwarze Linie), die bei drei unterschiedlichen Frequenzen angeregt wird (farbige gestrichelte Linien). (D-F) Entwicklung des spektralen Loches als Funktion der Verzögerungszeit bei drei verschiedenen Anregungsfrequenzen.

Entspricht die Anregungsfrequenz nicht dem Maximum der Fundamentalanregung, also  $\omega_{\text{pump}} \neq \omega_{01}$ , folgt das spektrale Loch zum Zeitpunkt  $T = 0$  der Anregungsfrequenz, genau wie es bei einer statisch inhomogenen Bande der Fall ist. Allerdings wandert der Peak des spektralen Loches mit fortschreitender Zeit entlang der Probeachse hin zur Mittenfrequenz der Gesamtverteilung. Gleichzeitig findet eine Linienverbreiterung statt. Das beobachtete Signal zu späten Verzögerungszeiten entspricht hier ebenfalls dem Absorptionsspektrum des  $0 \rightarrow 1$  Übergangs.

Besser lassen sich diese Phänomene mit Hilfe der bereits bekannten Konturliniendiagramme (2D-Spektren) beschreiben und verfolgen, wie in Abbildung 2-11 (B und D) dargestellt. Man beachte, dass bei dieser Abbildung erneut ein Drei-Niveausystem vorliegt. Aus diesem Grund ist neben den Signalbeiträgen von GB und SE (blaue Konturen) eine anharmonisch verschobene transiente Absorption (rote Konturen) vorhanden. Abbildung 2-11 A zeigt das lineare Absorptionsspektrum des betrachteten Ensembles als schwarze durchgezogene Linie in Form eines Gauß-Profiles.

Zum Zeitpunkt  $T = 0$  findet die Anregung statt, und es wird im übertragenen Sinn ein Schnappschuss des momentanen Molekülensembles und dessen Resonanzfrequenzverteilung gemacht siehe Abbildung 2-11 (A und B). Die Moleküle sind durch die Anregung schwingungsmarkiert, und ihre Resonanzfrequenz ist determiniert durch die jeweilige individuelle Molekülumgebung, wie sie zum Zeitpunkt  $T = 0$  vorliegt. Drei Lorentz-förmige Subensembles mit unterschiedlichen Mittenfrequenzen sind durch gestrichelte farbige Linien gekennzeichnet und sollen solcherart schwingungsmarkierte Unterverteilungen von Molekülen repräsentieren. Dabei kennzeichnet die grüne Linie ein Subensemble, dessen Mittenfrequenz der spektralen Lage des Absorptionsmaximums entspricht. Das blaue Lorentz-Profil ist zu höheren, das rote zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

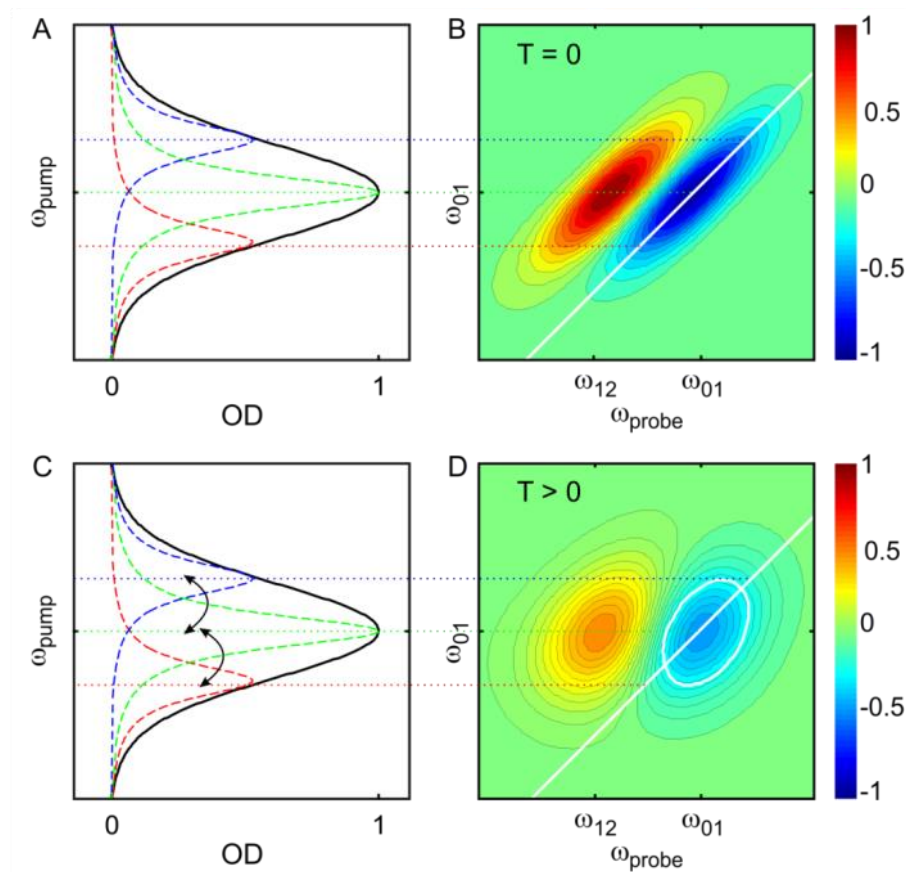


Abbildung 2-11: (A) Lineares Absorptionsspektrum eines Molekülensembles, das inhomogen verbreitert ist. (B) 2D-Spektrum des Ensembles zur Verzögerungszeit  $T = 0$ . (C) Spektrale Umwandlung der einzelnen Molekülgeometrien ist durch die schwarzen Pfeile symbolisiert. (D) 2D-Spektrum nach einer gewissen Entwicklungszeit.

Die Mittenfrequenzen aller Subensembles sind durch horizontale Geraden mit der weißen Diagonalen im 2D-Spektrum Abbildung 2-11 B verbunden, um die spektrale Lage ersterer im Konturdiagramm zu markieren. Genau wie bei den Konturdiagrammen des statisch

inhomogen verbreiterten Modellsystems aus Abbildung 2-8, befinden sich die maximalen Signalbeiträge von GB und SE für alle Anregungsfrequenzen zum Zeitpunkt  $T = 0$  auf der Diagonalen. Die Form der Konturlinien von GB und SE entspricht annähernd einer entlang der Diagonalen gestreckten Ellipse, genau wie die Form der transienten Absorption. Letztere ist dabei um den Betrag der Anharmonizität parallel verschoben. Aus den Konturdiagrammen lassen sich zwei wichtige Größen ablesen, die diagonale Linienbreite und die antidiagonale Linienbreite. Erstere erhält man aus einem Schnitt durch das Konturdiagramm entlang der Hauptdiagonalen (weiße Linie). Diese Linienbreite entspricht zum Zeitpunkt  $T = 0$  der Gesamtlinienbreite der betrachteten Verteilung. Ein Schnitt senkrecht zur Diagonalen ergibt die antidiagonale Linienbreite. Zum Zeitpunkt der Anregung ( $T = 0$ ) entspricht diese näherungsweise der homogenen Linienbreite.

Mit fortschreitender Zeit ändern sich die Umgebungen der anfangs markierten Spezies. Schematisch ist dies durch die doppelseitigen Pfeile in Abbildung 2-11 C dargestellt, die eine spektrale Diffusion der drei Subensembles innerhalb der Resonanzverteilung symbolisieren sollen. Wie im Konturdiagramm (D) zu sehen ist, führt dies zu einer Verbreiterung von transienter Absorption und GB/SE entlang der Probeachse, sowie einer Drehung der Bandenformen von GB/SE und TA, in eine Ausrichtung parallel zur Pump-Achse. Für genügend große Anharmonizitäten würden sich nach einer vollständigen spektralen Diffusion für die Übergänge  $0 \rightarrow 1$  und  $1 \rightarrow 2$  kreisförmige Konturlinien ergeben.

Dieser Prozess ist nur zu sehen, wenn die Zeitskala der Diffusion langsamer ist als die Dauer der eingesetzten Laserpulse. Es ist also eine Frage der Zeitauflösung, ob eine Verteilung als homogen oder inhomogen wahrgenommen wird [78]. Die Analyse der Zeitskalen, auf der die spektrale Diffusion abläuft, ist eine herausfordernde Aufgabe, und es existiert eine große Anzahl an Methoden, um diese aus den experimentellen Daten abzulesen. Auf einige Verfahren wird in Kapitel 2.7 ausführlich eingegangen.

## 2.5. Störungstheoretische Beschreibung der Spektroskopie

Eine mathematische Basis für die zuvor phänomenologisch beschriebenen spektroskopischen Prozesse liefert die nichtlineare Antworttheorie (engl. nonlinear response theory). Eine Einführung in die theoretische Betrachtung der mehrdimensionalen Spektroskopie geben zum Beispiel Hamm und Zanni [78]. Ergänzende und/oder alternative Herangehensweisen sind bei Mukamel [81] und Cho [82] zu finden.

Betrachtet man eine Probe, die aus vielen Molekülen besteht, so sind die Molekülschwingungen der individuellen Moleküle willkürlich und unabhängig voneinander. Bestrahlt man eine solche Probe mit einem elektrischen Feld, zum Beispiel dem eines Lasers, so synchronisieren sich die Schwingungen mit der Phase des Laserpulses. Man spricht in diesem Fall von einer makroskopischen Polarisation  $P(t)$ . Die makroskopische Polarisation selbst emittiert ein elektrisches Signal  $E_{sig}(t)$  mit einer Phasenverzögerung von  $\pi/2$ , das detektiert werden kann und so Informationen über die bestrahlten Moleküle liefert [78]. Ein lineares Absorptionsexperiment wird durch die Polarisation erster Ordnung  $P^{(1)}(t)$  beschrieben.

$$P^{(1)}(t) = \int_0^{\infty} dt_1 R^{(1)}(t_1) E_1(t - t_1) \quad 2-22$$

Die Größe  $R^{(1)}(t_1)$  wird als Antwortfunktion erster Ordnung bezeichnet,  $E_1$  beschreibt das elektrische Feld des Lasers. Letzteres kann formal durch zwei Terme mit einer negativen und positiven Frequenz sowie den Wellenvektoren  $\vec{k}$ , dem Ortsvektor  $\vec{r}$  und der Phase  $\phi$  parametrisiert werden.

$$\begin{aligned} E(t) &= 2E_0(t) \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r} - \phi) \\ &= E_0(t) \left( \exp(-i\omega t + i\vec{k}\vec{r} + i\phi) + \left( \exp(+i\omega t - i\vec{k}\vec{r} - i\phi) \right) \right) \\ &= E(t) + E^*(t) \end{aligned} \quad 2-23$$

Das durch das Molekülensemble emittierte Signal wird berechnet zu:

$$E_{sig}^{(1)}(t) \propto iP^{(1)}(t). \quad 2-24$$

Im Rahmen der nichtlinearen Antworttheorie wird für die spektroskopische Beschreibung eines Molekülensembles häufig die Dichtematrixrepräsentation verwendet. In Matrix-Schreibweise stellt sich die Dichtematrix  $\rho$  eines Zwei-Niveausystems wie folgt dar [78]:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix}. \quad 2-25$$

Diagonalelemente der Dichtematrix  $\rho_{nn}$  können als die Wahrscheinlichkeit ein System im Zustand  $n$  vorzufinden interpretiert werden. Auf die Bedeutung der Nichtdiagonalelemente  $\rho_{nm}$  wird im Verlauf des Kapitels noch eingegangen. Die einzelnen Elemente der Dichtematrix  $\rho$  sind gegeben durch [78]:

$$\rho_{nm} = c_n c_m^*. \quad 2-26$$

Der Stern des Wellenfunktion-Koeffizienten  $c_m^*$  deutet hierbei an, dass es sich um die komplex Konjugierte zu  $c_m$  handelt. Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix wird durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung beschrieben [78,81].

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\rho + \frac{i}{\hbar}\rho\hat{H} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\rho] \quad 2-27$$

Um ein lineares Absorptionsexperiment zu beschreiben, geht man davon aus, dass sich alle zu betrachtenden Moleküle vor einer eventuellen Wechselwirkung im Grundzustand befinden. Das System wird in diesem Fall durch die Dichtematrix  $\rho(-\infty) = |0\rangle\langle 0|$  repräsentiert. Dies entspricht für ein Zwei-Niveausystem der Matrixschreibweise:

$$\rho(-\infty) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad 2-28$$

Wird nun ein elektrisches Feld zum Zeitpunkt  $t = 0$  eingestrahlt, werden innerhalb der Dichtematrix Nichtdiagonalelemente  $\rho_{10}$  und  $\rho_{01}$  erzeugt [78]. Die Wahrscheinlichkeit, dass dies geschieht, ist proportional zum Übergangsdipolmoment  $\mu_{01}$ .

$$\rho_{10} \propto i\mu_{01} \quad 2-29$$

Die auf diese Art erzeugten Nichtdiagonalelemente werden auch als Kohärenzen oder kohärente Superposition bezeichnet. Sie oszillieren mit der Übergangsfrequenz  $\omega_{01}$ , die durch die Energiedifferenz der beiden Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  gegeben ist. Die Kohärenzen zerfallen mit der Phasen-Relaxationszeit  $T_2$ .

$$\rho_{10} \propto i\mu_{01} \exp(-i\omega_{01}t_1) \exp\left(-\frac{t_1}{T_2}\right) \quad 2-30$$

Zum Zeitpunkt  $t_1$  kann die bereits erwähnte Antwortfunktion erster Ordnung  $R^{(1)}(t_1)$  aus der Spur  $\text{Tr}[\mu_{01}\rho] = \langle\mu\rangle$  berechnet werden [78]. Der Übergangsdipoloperator  $\mu_{01}$  ist Nichtdiagonal:

$$\mu_{01} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{01} \\ \mu_{10} & 0 \end{pmatrix}. \quad 2-31$$

Mit Hilfe der Gleichungen 2- 28 und 2- 31 erhält man:

$$R^{(1)}(t_1) \propto i\mu_{01}^2 \exp(-i\omega_{01}t_1)\exp\left(-\frac{t_1}{T_2}\right). \quad 2-32$$

Es existieren zwei so genannte Liouville-Pfade, auf denen der Zustand aus Gleichung 2- 30 und damit das Ergebnis von Gleichung 2- 32, die nichtlineare Antwortfunktion erster Ordnung, erreicht werden kann. Diese beiden Liouville-Pfade sind im Einzelnen [78]:

$$(\rho_{00} \rightarrow \rho_{01} \rightarrow \rho_{00}) \equiv (|0\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 1| \rightarrow |0\rangle\langle 0|)$$

$$(\rho_{00} \rightarrow \rho_{10} \rightarrow \rho_{00}) \equiv (|0\rangle\langle 0| \rightarrow |1\rangle\langle 0| \rightarrow |0\rangle\langle 0|). \quad 2-33$$

Hierbei ist zu beachten, dass der obere der beiden Pfade aus Gleichung 2- 33 durch eine *bra*-seitige Wechselwirkung des E-Feldes mit der Dichtematrix gekennzeichnet ist. In Kommutator-Schreibweise erhält man:

$$\langle \rho(-\infty)\mu(0)\mu(t_1) \rangle = R^{(1)}(t_1) \quad 2-34$$

Der zweite Pfad aus Gleichung 2- 33 hingegen ist die Folge einer *ket*-seitigen Wechselwirkung mit der Dichtematrix.

$$\langle \mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty) \rangle = R^{*(1)}(t_1) \quad 2-35$$

Eine ausführliche Herleitung enthält zum Beispiel Referenz [78].

Zusätzlich ist bei der Betrachtung von Antwortfunktionen höherer Ordnung die zeitliche Abfolge der Feldinteraktionen von großer Bedeutung. Eine bequeme Möglichkeit die verschiedenen Liouville-Pfade und das Einwirken des elektrischen Feldes graphisch darzustellen, bieten doppelseitige Feynman-Diagramme, siehe Abbildung 2-12.

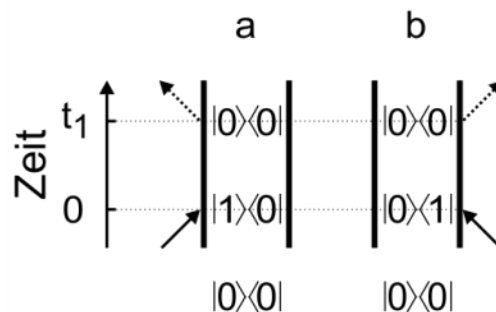


Abbildung 2-12: Die zwei relevanten doppelseitigen Feynman-Diagramme der linearen Antwort [78].

Wie bereits erwähnt existieren im linearen Experiment die zwei Liouville-Pfade aus Gleichung 2-33. Für jeden Pfad besteht die Möglichkeit mit dem Term  $E(t)$  oder  $E^*(t)$  des elektrischen Feldes wechselzuwirken. Daraus ergeben sich vier doppelseitige Feynmann-Diagramme. Zwei dieser Diagramme sind in Abbildung 2-12 dargestellt. Am Beispiel von Abbildung 2-12 (a) soll nun veranschaulicht werden, wie diese Diagramme zu lesen sind: Zum Zeitpunkt  $t = -\infty$  befindet sich das System im Grundzustand. Durch das Einstrahlen eines elektrischen Feldes zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird eine Kohärenz  $|0\rangle\langle 1|$  erzeugt (vgl. Gleichung 2-29). Das System entwickelt sich nun weiter bis zum Zeitpunkt  $t = t_1$ , an dem ein elektrisches Feld emittiert wird, wodurch das System wieder in den Grundzustand  $|0\rangle\langle 0|$  überführt wird. Die Informationen, die beide Diagramme enthalten, sind allerdings identisch, so dass für die Beschreibung des linearen Absorptionsexperimentes ein einziges doppelseitiges Feynmann-Diagramm genügt.

Folgende Regeln haben sich für das Aufstellen der doppelseitigen Feynman-Diagramme etabliert [81,78]:

1. Die linke und rechte vertikale Linie verdeutlicht die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix, wobei die Zeit von unten nach oben verläuft.
2. Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld werden durch durchgezogene Pfeile dargestellt. Die letzte Wechselwirkung, die der Emission eines Feldes entspricht, ist durch einen gestrichelten Pfeil repräsentiert. Anders als in Abbildung 2-12 werden in der Regel nur Diagramme gezeigt, bei denen die letzte Wechselwirkung von der linken (*ket*) Seite ausgeht. Der Grund ist, dass die Diagramme (a) und (c), sowie (b) und (d) aus Abbildung 2-12 jeweils komplex konjugiert zueinander sind und keine zusätzliche Information beinhalten.
3. Jedes Diagramm trägt ein Vorzeichen  $(-1)^n$ , das durch die Anzahl  $n$  an Wechselwirkungen mit der rechten (*bra*) Seite bestimmt ist. Die letzte Interaktion (Emission des Feldes) wird dabei nicht berücksichtigt.
4. Die Spitzen der durchgezogenen Pfeile, welche eine Wechselwirkung repräsentieren, zeigen je nach Vorzeichen des Wellenvektors  $\vec{k}$  nach links ( $-\vec{k}$ ) oder rechts ( $+\vec{k}$ ).
5. Ein Pfeil, dessen Spitze auf das System zeigt, repräsentiert ein Heraufklettern auf der *bra* bzw. *ket* Seite der Dichtematrix, also eine Anregung. Zeigt hingegen die Spitze des Pfeils weg vom System, so liegt eine Abregung vor. Die letzte Interaktion zeigt immer vom System weg.
6. Die letzte Wechselwirkung muss immer in einen Populationszustand führen, im Fall der linearen Spektroskopie ist es der Grundzustand  $|0\rangle\langle 0|$ .



Die spektrale Information des Absorptionsexperimentes ist, wie bereits eingangs erwähnt, im Term  $E_{sig}^{(1)}(t)$  enthalten. Im Fall der linearen Spektroskopie wechselwirkt nur ein E-Feld mit der Probe. Die Richtung des Wellenvektors  $\vec{k}_s$  von  $E_{sig}^{(1)}(t)$  ergibt sich aus der Summe aller eingestrahltten Felder.

$$\vec{k}_s = \sum \vec{k}_n \quad 2-36$$

Daraus folgt, dass für den Fall  $n = 1$  (lineares Absorptionsexperiment) das Signal der Probe in die gleiche Richtung abgestrahlt wird, wie der auf die Probe eingestrahltte Laserpuls. Eine experimentell messbare Größe ist die Intensität des Signalfeldes:

$$\int_0^\infty \left| E_{sig}^{(1)}(t) \right|^2 dt \quad 2-37$$

Man spricht von homodyner Detektion. Da aber das Signalfeld zusammen mit dem eingestrahltten E-Feld kopropagiert misst man:

$$\int_0^\infty \left| E_{sig}^{(1)}(t) + E(t) \right|^2 dt \quad 2-38$$

In diesem Fall spricht man von heterodyner Detektion. In der Frequenzdomäne erhält man  $S(\omega)$  [78]:

$$\begin{aligned} S(\omega) &\propto \left| \int_0^\infty \left\{ E(t) + E_{sig}^{(1)}(t) \right\} \exp(i\omega t) dt \right|^2 \\ &\approx I_0(\omega) + 2\text{Re} \left( E(\omega) \cdot E_{sig}^{(1)}(\omega) \right). \end{aligned} \quad 2-39$$

Es ist die destruktive Interferenz zwischen dem eingestrahltten elektrischen Feld  $E(t)$  und dem Signalfeld  $E_{sig}^{(1)}(t)$ , die man als Absorption hinter dem Probevolumen detektiert. Eine Isolation des Interferenzterms gelingt durch Subtraktion des Laserspektrums (vgl. Kapitel 2.3 Gleichung 2-19):

$$S'(\omega) = -\log \frac{S(\omega)}{I_0(\omega)} \approx 2\text{Re} \left( E(\omega) \cdot E_{sig}^{(1)}(\omega) \right) \quad 2-40$$

Zur Vereinfachung geht man in der Regel davon aus, dass der Laserpuls in der Zeitdomäne einer  $\delta$ -Funktion entspricht, wie dies bei einer Weißlichtquelle im Frequenzraum der Fall ist ( $E(\omega) = \text{konstant}$ ).

Die Faltung der Antwortfunktion mit dem elektrischen Feld aus Gleichung 2-22 entfällt dadurch. Durch Einsetzen von Gleichung 2-22 in 2-40, unter Berücksichtigung der Gleichung 2-24, erhält man [78]:

$$\begin{aligned}
 S'(\omega) &= 2\text{Re} \int_0^{\infty} iR^{(1)}(t)\exp(i\omega t)dt \\
 &\propto \text{Re} \int_0^{\infty} \mu_{01}^2 \exp i(\omega - \omega_{01}t_1)\exp\left(-\frac{t_1}{T_2}\right) dt_1
 \end{aligned}
 \tag{2-41}$$

Das lineare Absorptionsspektrum  $A(\omega)$  ergibt sich aus dem Realteil einer Fourier-Transformation. Das Ergebnis ist ein Lorentz-förmiges Spektrum [78]:

$$A(\omega) \propto \mu_{01}^2 \frac{\frac{1}{T_2}}{(\omega - \omega_{01})^2 + \frac{1}{T_2^2}}
 \tag{2-42}$$

Die mathematische Beschreibung der zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektroskopie und im speziellen die 2D-IR-Spektroskopie erfolgt mit Hilfe der Polarisation dritter Ordnung  $P^{(3)}(t)$ . Wie aus Kapitel 2.3 bereits bekannt, werden bei dieser Art von Experimenten mehrere Laser-Pulse verwendet, die zu unterschiedlichen Zeiten auf das System einwirken.

$$P^{(3)}(t) = \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_3 R^{(3)}(t_3, t_2, t_1) E_3(t - t_3) \times E_2(t - t_3 - t_2) E_1(t - t_3 - t_2 - t_1) \quad 2-43$$

Wie Gleichung 2-43 verdeutlicht, sind es nun drei elektrische Felder  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$ . Die Zeitintervalle werden als Kohärenzzeit  $t_1$ , Populationszeit  $t_2$  und Detektionszeit  $t_3$  bezeichnet. Die zeitliche Abfolge der eingestrahlichten Lichtpulse für zwei unterschiedliche 2D-IR Methoden ist in Abbildung 2-13 dargestellt.

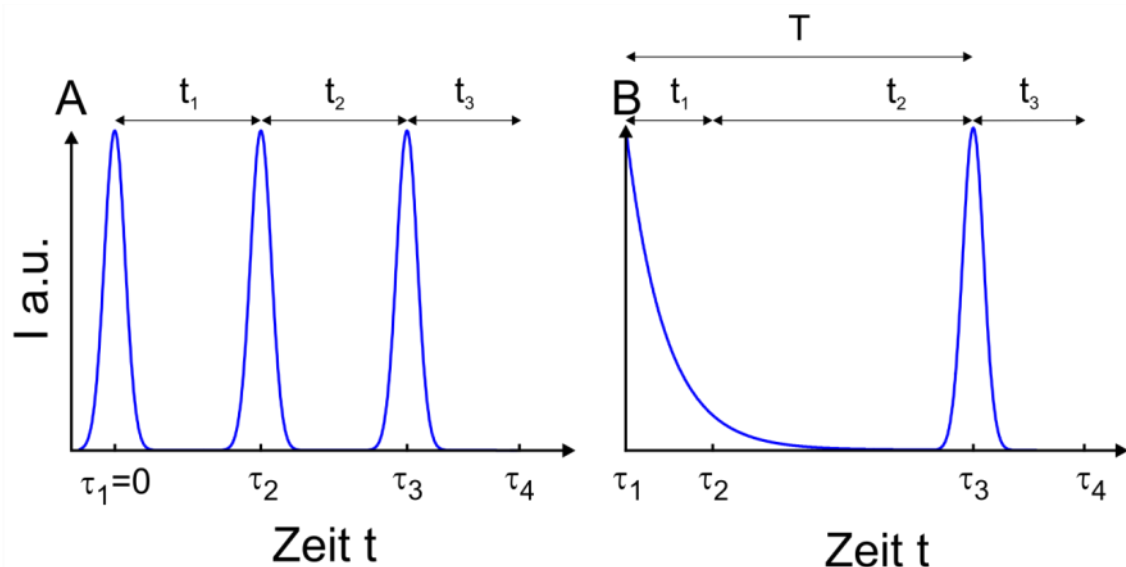


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der Pulssequenzen für ein gepulstes Fourier-Transform-Experiment (A) und Doppel-Resonanz-Spektroskopie (dynamisches Lochbrennen) (B) [83].

Im gepulsten Fourier-Transform-Experiment, Abbildung 2-13 (A), kann die zeitliche Abfolge der Pulse genau festgelegt werden. Dies ist beim dynamischen Lochbrennen, dargestellt in Abbildung 2-13 (B), für die ersten beiden Wechselwirkungen nicht möglich, da die Kohärenzzeit  $t_1$  durch die Dauer des Anregungspulses vorgegeben ist.

Eine ausführliche Gegenüberstellung beider Methoden wurde von Cervetto *et al.* durchgeführt [83]. Die Richtung, in der die Polarisation dritter Ordnung abgestrahlt wird, hängt von der Phasenanpassung der Wellenvektoren  $\vec{k}_n$  der Pulse ab.

Es gibt folgende Phasenanpassungsbedingungen, unter denen die Signalwelle abgestrahlt wird:  $-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$  und  $\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ . Beide führen zu unterschiedlichen Feynman-Pfaden, man spricht im ersten Fall von rephasierenden und im zweiten von nicht-rephasierenden Pfaden. Die so genannte frequenz aufgelöste 2D-IR Spektroskopie entspricht einem Pump-Probe-Experiment (vgl. Kapitel 2.3), bei dem die Anregung durch einen schmalbandigen Pump-Puls realisiert wird [84] (siehe auch Abbildung 2-14). Die frequenzselektiven Anregungspulse werden durch die Verwendung eines Fabry-Perot-Etalons erzeugt. Wie aus Abbildung 2-13 (B) ersichtlich finden in diesem Aufbau die ersten beiden Wechselwirkungen mit demselben Puls statt, die Wellenvektoren  $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$  sind daher identisch. Für das bereits beschriebene System, das aus einem Grundzustand  $|0\rangle$  und zwei energetisch höher liegenden Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  besteht, ergeben sich die beobachtbaren Prozesse GB, SE und TA (vgl. Kapitel 2.3), siehe Abbildung 2-14.

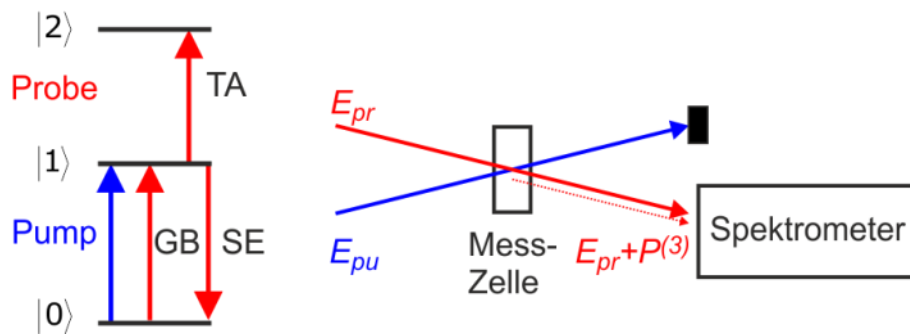


Abbildung 2-14: Wechselwirkung der beiden elektrischen Felder mit der Messzelle: links Energiediagramm, rechts Geometrie der Messanordnung nach [85].

Das Spektrometer detektiert die Summe aus Probefeld und der von der Messzelle abgestrahlten Polarisation dritter Ordnung. Aus dieser Anordnung folgt, dass der Wellenvektor  $\vec{k}_s$  von  $P^{(3)}$  in die gleiche Richtung zeigen muss wie der Wellenvektor des Probefeldes  $\vec{k}_{pr}$ .

Mit diesen Informationen lassen sich nun analog zum linearen Absorptionsexperiment die Liouville-Pfade und doppelseitigen Feynman-Diagramme aufstellen, die zur nichtlinearen Spektroskopie dritter Ordnung beitragen (siehe Abbildung 2-15). Anhand des nicht-rephasierenden Diagramms  $R_4$ , welches einen möglichen Pfad der stimulierten Emission repräsentiert, soll dies nun demonstriert werden.

Vor der ersten Wechselwirkung befindet sich das System erneut im Grundzustand  $|0\rangle\langle 0|$ , wie ganz unten im Diagramm dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  generiert das elektrische Feld  $E_0 \cdot \exp(-i\omega t + i\vec{k}_1\vec{r} + i\phi)$  durch Wechselwirkung mit der *ket*-Seite der Dichtematrix eine kohärente Superposition  $|1\rangle\langle 0|$ . In der Dichtematrix entspricht dies der Erzeugung eines Nichtdiagonalelementes  $\rho_{10}$ , die Wahrscheinlichkeit ist dabei proportional zum Übergangsdipolmoment  $\mu_{10}$ .

$$\rho_{10} \propto i\mu_{10} \tag{2-44}$$

Während der Kohärenzzeit  $t_1$  kommt es zur Phasenrelaxation, die zu einem Zerfall der Kohärenz mit der Phasenrelaxationszeit  $T_2$  führt:

$$\rho_{10} \propto i\mu_{10} \cdot \exp(-i\omega_{01}t_1) \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) \tag{2-45}$$

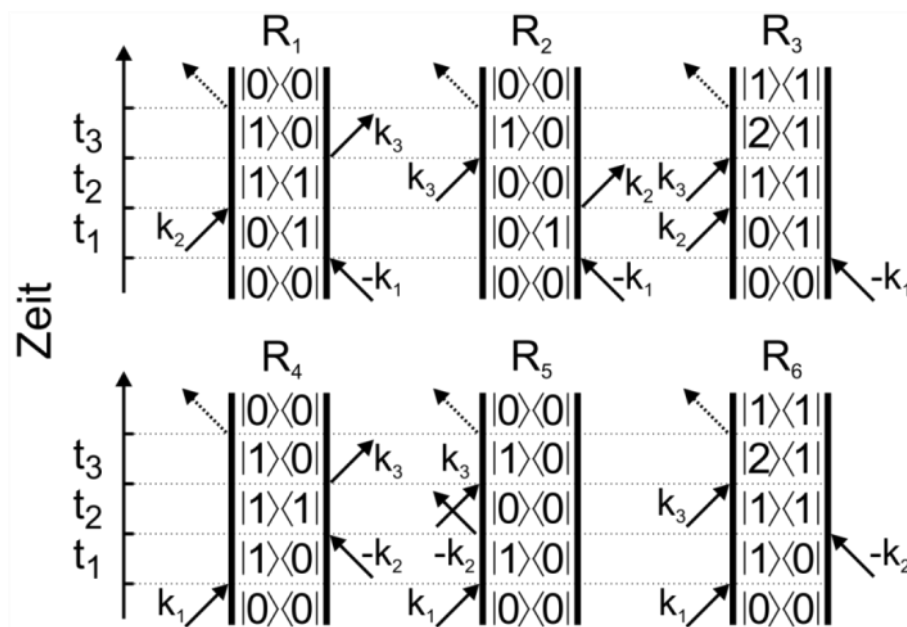


Abbildung 2-15: Doppelseitige Feynman Diagramme für stimulierte Emission  $R_1$  und  $R_4$ , Grundzustandsausbleichen  $R_2$  und  $R_5$  sowie die Absorption des angeregten Zustandes  $R_3$  und  $R_6$  eines Drei-Niveausystems [86].

Zum Zeitpunkt der zweiten Wechselwirkung  $\tau_2$  wird ein Diagonaldichtematrixelement  $\rho_{11}$  durch *bra*-seitige Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld  $E_0 \cdot \exp(+i\omega t - i\vec{k}_1 \vec{r} - i\phi)$  erzeugt. Dies führt zu einer Besetzung des ersten angeregten Zustandes  $|1\rangle\langle 1|$ :

$$\rho_{11} \propto i\mu_{10}^2 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_1) \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) \quad 2-46$$

Innerhalb der Populationszeit  $t_2$  erfährt das System eine Bevölkerungsrelaxation mit der Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes  $T_1$ :

$$\rho_{11} \propto i\mu_{10}^2 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_1) \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) \cdot \exp\left(\frac{-t_2}{T_1}\right) \quad 2-47$$

Die Wechselwirkung des Probefeldes mit dem Übergangsdipolmoment  $\mu_{10}$  zum Zeitpunkt  $\tau_3 = t_1 + t_2$  generiert erneut eine kohärente Superposition  $|1\rangle\langle 0|$ :

$$\rho_{10} \propto i\mu_{10}^3 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_1) \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) \cdot \exp\left(\frac{-t_2}{T_1}\right) \quad 2-48$$

Das Nichtdiagonaldichtematrixelement  $\rho_{10}$  entwickelt sich danach als Funktion der Zeit  $t_3$ , es gilt:

$$\rho_{10} \propto i\mu_{10}^3 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_1) \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) \cdot \exp\left(\frac{-t_2}{T_1}\right) \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3) \cdot \exp\left(\frac{-t_3}{T_2}\right) \quad 2-49$$

Im letzten Schritt zum Zeitpunkt  $\tau_4 = t_1 + t_2 + t_3$  wird die Polarisation dritter Ordnung emittiert und das System in den Grundzustand  $|0\rangle\langle 0|$  überführt, erneut mit einem Faktor  $\mu_{10}$ . Die nicht-rephasierende Antwortfunktion für die stimulierte Emission  $R_4$  ist demnach:

$$R_4(t_3, t_2, t_1) \propto i\mu_{10}^4 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_1) \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) \cdot \exp\left(\frac{-t_2}{T_1}\right) \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3) \cdot \exp\left(\frac{-t_3}{T_2}\right) \quad 2-50$$

Wie aus Abbildung 2-15 zu erkennen ist, sind die Beiträge zur Polarisation dritter Ordnung der Pfade  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  und  $R_5$  identisch. Spektroskopisch sind stimulierte Emission und Grundzustandsausbleichen für das beschriebene Modell nicht zu unterscheiden.

Im Falle der transienten Absorption wird bei der dritten Interaktion eine Kohärenz im Nichtdiagonalelement  $\rho_{21}$  erzeugt mit der Wahrscheinlichkeit  $\mu_{21}$ :

$$\begin{aligned} \rho_{21}(t_3) \propto i\mu_{10}^2 \cdot \mu_{21} \cdot \exp(-i\omega_{01}t_1) \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) \cdot \exp\left(\frac{-t_2}{T_1}\right) \cdot \exp(-i\omega_{12}t_3) \\ \cdot \exp\left(\frac{-t_3}{T_2}\right) \end{aligned} \quad 2-51$$

Dies führt zur nicht-rephasierenden Antwortfunktion für die Absorption des ersten angeregten Zustandes:

$$\begin{aligned} R_6(t_3, t_2, t_1) \propto -i\mu_{10}^2 \cdot \mu_{21}^2 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_1) \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) \cdot \exp\left(\frac{-t_2}{T_1}\right) \cdot \exp(-i\omega_{12}t_3) \\ \cdot \exp\left(\frac{-t_3}{T_2}\right) \end{aligned} \quad 2-52$$

Das Zeitintervall  $t_2$ , innerhalb dem sich das System in einer Population ( $|0\rangle\langle 0|$  oder  $|1\rangle\langle 1|$ ) befindetet, nennt man auch Wartezeit  $T$  [83]. Es werden dann alle Zeitintervalle  $t_2$  durch die Verzögerungszeit  $T$  ersetzt. Die Berechnung von 2D-Spektren kann bei festgehaltenem  $T$  durch zweidimensionale Fourier-Transformation der Antwortfunktionen erfolgen. Eine ausführliche Beschreibung zur Durchführung der Simulationen findet sich in Kapitel 5.3.

## 2.6. Stochastische Betrachtung von Linienverbreiterungen

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Antwortfunktionen beinhalten lediglich Terme, die die Populationsrelaxation der Zustände ( $T_1$ ) und die Phasenrelaxation der Kohärenzen ( $T_2$ ) beschreiben. Für die Simulation von einfachen Modellsystemen z.B. in der Gasphase ist dies ausreichend. Möchte man jedoch beispielsweise das Phänomen der spektralen Diffusion (vgl. Kapitel 2.4) berücksichtigen, genügen die Antwortfunktionen in dieser Form nicht. Kubo formulierte eine Theorie zur Linienverbreiterung, die letztere als die Folge einer zufälligen Störung, die ein Oszillator erfährt, interpretiert [87]. Durch ständige Stöße zwischen den zu untersuchenden Molekülen und dem sie umgebenden Medium, das man auch als Bad bezeichnet, wird das intramolekulare Schwingungs-Potential jedes einzelnen Moleküls deformiert. Dies führt zu einer zeitabhängigen stochastischen Modulation der Übergangsenergien zwischen den einzelnen (Schwingungs-) Zuständen [78].

$$\omega_{01}(t) = \langle \omega_{01} \rangle + \delta\omega_{01}(t) \quad 2-53$$

Gleichung 2-53 beschreibt diese Änderungen der Übergangsenergien als eine Frequenz Fluktuation  $\delta\omega(t)$  um die Mittenfrequenz  $\langle \omega_{01} \rangle$ . Innerhalb der Theorie Kubos werden die Schwingungsübergänge quantenmechanisch, die Wechselwirkungen mit dem Medium klassisch beschrieben. Die zeitliche Änderung der Dichte-Matrix während der Kohärenzzeit ist gegeben durch [78]:

$$\dot{\rho}_{01}(t) = -i\omega_{01}(t)\rho_{01}(t). \quad 2-54$$

Die Übergangsfrequenz  $\omega_{01}(t)$  ist zeitabhängig aufgrund der Stöße zwischen Medium und zu beobachtenden Oszillatoren. Integration von Gleichung 2-54 führt zu [78]:

$$\rho_{01}(t) = \exp\left(-i \int_0^t \omega_{01}(\tau) d\tau\right). \quad 2-55$$

In einem realen Experiment befinden sich jedoch eine große Anzahl an Molekülen im Laserfokus, es muss daher über alle Moleküle gemittelt werden [78]:

$$\rho_{01}(t) = \left\langle \exp\left(-i \int_0^t \omega_{01}(\tau) d\tau\right) \right\rangle = \left\langle \exp\left(-i \int_0^t \{\langle \omega_{01} \rangle + \delta\omega_{01}(t)\} dt\right) \right\rangle. \quad 2-56$$

Setzt man nun Gleichung 2-53 in Gleichung 2-56 ein, kann der zeitunabhängige Beitrag integriert werden. Man erhält so für das Dichtematrixelement:

$$\rho_{01}(t) \propto \exp(-i\omega_{01}t) \left\langle \exp\left(-i \int_0^t \delta\omega_{01}(\tau) d\tau\right) \right\rangle. \quad 2-57$$



Unter Verwendung von Gleichung 2-57 können die Phasenrelaxationsterme der Antwortfunktionen ersetzt werden. Für  $R^{(1)}$  (Gleichung 2-32) erhält man beispielsweise:

$$R^{(1)}(t_1) = i \exp(-i\omega_{01}t_1) \langle \mu_{01}(0)\mu_{01}(t_1) \exp\left(-i \int_0^{t_1} \delta\omega_{01}(\tau)d\tau\right) \rangle. \quad 2-58$$

Nimmt man nun an, dass die Übergangsdipolmomente zeitlich invariant sind, können sie aus dem Ensemblemittel separiert werden. Diese Näherung wird Condon-Näherung genannt und man erhält [78]:

$$R^{(1)}(t_1) = i \exp(-i\omega_{01}t_1) \mu_{01}^2 \langle \exp\left(-i \int_0^{t_1} \delta\omega_{01}(\tau)d\tau\right) \rangle. \quad 2-59$$

Die Condon-Näherung ist zulässig, solange das Übergangsdipolmoment nicht ebenfalls durch das Medium moduliert wird. Mit Hilfe der Kumulanten-Expansion kann der fluktuierende Beitrag in eine analytisch lösbare Form überführt werden, indem die verbleibende Exponentialfunktion in Potenzen von  $\delta\omega_{01}$  entwickelt wird [78]:

$$\begin{aligned} \langle \exp\left(-i \int_0^t \delta\omega_{01}(\tau)d\tau\right) \rangle \\ = 1 - i \int_0^t d\tau \langle \delta\omega_{01}(\tau) \rangle - \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t d\tau' d\tau'' \langle \delta\omega_{01}(\tau')\delta\omega_{01}(\tau'') \rangle + \dots. \end{aligned} \quad 2-60$$

Mit Hilfe der so genannten Linienbreitenfunktion  $g(t)$  (auch Linienverbreiterungsfunktion genannt) kann dieser Ausdruck in die folgende Form überführt werden:

$$\langle \exp\left(-i \int_0^t \delta\omega_{01}(\tau)d\tau\right) \rangle \equiv \exp(-g(t)) = 1 - g(t) + \frac{1}{2}g^2(t) + \dots. \quad 2-61$$

Der lineare Term in Gleichung 2-61 entspricht dem zeitlichen Mittelwert von  $\delta\omega_{01}$  und verschwindet, da  $\langle \delta\omega_{01} \rangle$  Null sein muss.

Damit ist die Linienbreitenfunktion in einfachster Näherung gegeben durch:

$$g(t) = \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t d\tau' d\tau'' \langle \delta\omega_{01}(\tau')\delta\omega_{01}(\tau'') \rangle. \quad 2-62$$

Da das betrachtete Ensemble im Gleichgewicht ist, spielt die absolute Zeit, zu der wir die Frequenzfluktuationen messen, keine Rolle. Daher kann der Nullpunkt beliebig verschoben werden:

$$\langle \delta\omega_{01}(\tau')\delta\omega_{01}(\tau'') \rangle = \langle \delta\omega_{01}(\tau' - \tau'')\delta\omega_{01}(0) \rangle. \quad 2-63$$

Mit  $\tau = \tau' - \tau''$  erhält man  $C = \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(0) \rangle$ , die so genannte Frequenz-Frequenz-Korrelations-Funktion  $C$  (engl. frequency frequency correlation function (FFCF)). Diese Funktion beschreibt anschaulich die Wahrscheinlichkeit, eine markierte Spezies, die zum Zeitpunkt  $t = 0$  eine bestimmte Resonanzfrequenz besitzt, zum Zeitpunkt  $t = \tau$  genau bei derselben Frequenz wiederzufinden. Mit dieser vereinfachten Form erhält man durch Umschreiben von Gleichung 2-63:

$$g(t) = \int_0^t \int_0^{\tau'} d\tau' d\tau'' \langle \delta\omega_{01}(\tau'')\delta\omega_{01}(0) \rangle. \quad 2-64$$

In der Regel werden FFCFs durch exponentielle Ansätze angepasst, der ursprüngliche Ansatz von Kubo lautet [87]:

$$C = \langle \delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(0) \rangle = \Delta\omega^2 \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right). \quad 2-65$$

Dieser Ansatz enthält zwei Parameter, die Fluktuationsamplitude  $\Delta\omega^2$  und die Korrelationszeit  $\tau_c$ . Man spricht von einem Markov-Prozess. Integration entsprechend der Gleichung 2-64 liefert die Kubo-Linienbreiten-Funktion:

$$g(t) = \Delta\omega^2 \tau_c^2 \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + \frac{t}{\tau_c} - 1 \right]. \quad 2-66$$

Für diese Funktion gibt es zwei Grenzfälle. Sind die Fluktuationen schneller als die Zeitauflösung des Experimentes oder verfügen über eine geringe Amplitude, das heißt für  $\Delta\omega\tau_c \ll 1$ , befindet man sich im homogenen Grenzfall, siehe Kapitel 2.4. Die Linienbreitenfunktion vereinfacht sich dann zu:

$$g_h(t) = \Delta\omega^2 \tau_c t \equiv \frac{t}{T_2^*}. \quad 2-67$$

Mit der reinen Phasenrelaxationszeit  $T_2^* = (\Delta\omega^2 \tau_c)^{-1}$ . Fourier-Transformation liefert ein Lorentz-förmiges Profil:

$$A(\omega) \propto \text{Re} \int_0^\infty \exp(i(\omega - \omega_{01})t) \exp(-g(t)) dt \propto \frac{\frac{1}{T_2^*}}{(\omega - \omega_{01})^2 + \left(\frac{1}{T_2^*}\right)^2}. \quad 2-68$$

Im homogenen Limit ist die Korrelationszeit viel kleiner als die Dephasierungszeit, die Linienbreite des Lorentz Profils wird dadurch kleiner als die Fluktuationsamplitude. Diesen Effekt nennt man „motional narrowing“. Ist hingegen  $\Delta\omega\tau_c \gg 1$ , spricht man vom inhomogenen Grenzfall. Die Frequenz-Frequenz-Korrelations-Funktion kann dann als konstant angesehen werden  $\langle\delta\omega_{01}(\tau)\delta\omega_{01}(0)\rangle = \Delta\omega^2$ , und die Linienbreitenfunktion geht in

$$g_{ih}(t) = \frac{\Delta\omega^2}{2}t^2 \text{ über.} \quad 2-69$$

Das Absorptionsspektrum ist in diesem Fall gaußförmig. Die Frequenz-Frequenz-Korrelations-Funktion muss nicht zwingend monoexponentiell abklingen. Besteht das betrachtete System zum Beispiel aus mehreren Komponenten, klingt die FFCF unter Umständen multiexponentiell ab [88]. Allein vom linearen Spektrum eines Systems auf homogene und inhomogene Beiträge zur Linienbreiten-Funktion zu schließen, ist nicht möglich. Es werden daher Methoden benötigt, die die einzelnen Beiträge entschlüsseln können. Dazu dient die nichtlineare Spektroskopie wie die 2D-IR-Methode und weitere Analyseverfahren [42,89,90,91].

Es ist möglich, dass die Phasenrelaxationszeit der kohärenten Superposition eines Schwingungsoszillators abhängig davon ist, ob sich der Oszillator zum Zeitpunkt der dritten Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld  $E_3$  im Grundzustand oder einem angeregten Zustand befindet. Eine Veränderung der Bindungslänge als auch der Dipolmomente kann zu anderen Wechselwirkungen zwischen Oszillator und Medium führen. Sind die Phasenrelaxationszeiten  $T_2$  eines Dichtematrixelements  $|0\rangle\langle 1|$  zum Beispiel länger als diejenigen für das Dichtematrixelement  $|1\rangle\langle 2|$  des identischen Oszillators, so ist die Absorptionsbande der Fundamentalangeregung kleiner als die des Übergangs  $|1\rangle$  nach  $|2\rangle$ . Übertragen auf ein Ensemble von Molekülen lässt sich dieser Umstand durch verschiedene Korrelationsfunktionen beschreiben. Beispielsweise existiert eine Kreuzkorrelation zwischen den Frequenzfluktuationen des Grundzustandes und denen des angeregten Zustandes. Dies wird durch die Funktion  $C_{01-12}$  berücksichtigt. Für eine Unterscheidung der Korrelationsfunktionen  $C$  und Linienverbreiterungsfunktionen  $g$  enthält der Index die miteinander korrelierenden Frequenzfluktuationen der entsprechenden Übergänge. Eine Ausnahme bildet hierbei  $C_{01-01}$ , die einfach mit  $C$  gekennzeichnet wird. Weiterhin existiert auch eine Autokorrelation  $C_{12-12}$  der Frequenzfluktuationen des Übergangs  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ , die von  $C$  verschieden sein kann [91,92]. Die beiden Funktionen  $C_{01-12}$  und  $C_{12-12}$  lauten wie folgt:

$$C_{01-12}(t) = \langle \delta\omega_{12}(\tau)\delta\omega_{01}(0) \rangle \Rightarrow g_{12}(t) = \int_0^t \int_0^{\tau_2} d\tau_2 d\tau_1 \langle \delta\omega_{12}(\tau_1)\delta\omega_{01}(0) \rangle \quad 2-70$$

$$C_{12-12}(t) = \langle \delta\omega_{12}(\tau)\delta\omega_{12}(0) \rangle \Rightarrow g_{22}(t) = \int_0^t \int_0^{\tau_2} d\tau_2 d\tau_1 \langle \delta\omega_{12}(\tau_1)\delta\omega_{12}(0) \rangle \quad 2-71$$

Bewegt man sich im Rahmen der harmonischen Näherung, sind alle drei Funktionen  $C$ ,  $C_{12}$  und  $C_{22}$  identisch und eine einzige Linienverbreiterungsfunktion  $g(t)$  genügt, um das System zu beschreiben [90]. Für die sechs zuvor in Kapitel 2.5 beschriebenen Antwortfunktionen  $R_1$  bis  $R_6$  erhält man dann unter Vernachlässigung von Populationsrelaxation  $T_1$ :

$$\begin{aligned} R_{1,2}(t_3, T, t_1) &= i\mu_{01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3 + i\omega_{01}t_1) \\ &\quad \cdot \exp(-g(t_1) + g(T) - g(t_3) - g(t_1 + T) - g(T + t_3) \\ &\quad + g(t_1 + T + t_3)) \end{aligned} \quad 2-72$$

$$\begin{aligned} R_{4,5}(t_3, T, t_1) &= i\mu_{01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3 + i\omega_{01}t_1) \\ &\quad \cdot \exp(-g(t_1) - g(T) - g(t_3) + g(t_1 + T) + g(T + t_3) \\ &\quad + g(t_1 + T + t_3)) \end{aligned} \quad 2-73$$

$$\begin{aligned} R_3(t_3, T, t_1) &= -i\mu_{01}^2\mu_{12}^2 \cdot \exp(-i\omega_{12}t_3 - i\omega_{01}t_1) \\ &\quad \cdot \exp(-g(t_1) + g(T) - g(t_3) - g(t_1 + T) - g(T + t_3) \\ &\quad + g(t_1 + T + t_3)) \end{aligned} \quad 2-74$$

$$\begin{aligned} R_6(t_3, T, t_1) &= -i\mu_{01}^2\mu_{12}^2 \cdot \exp(-i\omega_{12}t_3 + i\omega_{01}t_1) \\ &\quad \cdot \exp(-g(t_1) - g(T) - g(t_3) + g(t_1 + T) + g(T + t_3) \\ &\quad + g(t_1 + T + t_3)) \end{aligned} \quad 2-75$$

## 2.7. Experimentelle Abschätzung der FFCF aus 2D-IR-Daten

Eine gängige Strategie, um 2D-Spektren auszuwerten, besteht darin, ein spektral-kinetisches Modell aufzustellen und mit diesem dann iterativ durch numerische Simulation unter Variation der Fitparameter die experimentellen Daten nachzubilden [93]. Durch die große Anzahl an Fitparametern und die Datenmengen (siehe Kapitel 3.5) kann diese Vorgehensweise sehr zeitaufwändig werden. Eine elegante Methode, um diesen rechenintensiven Prozess zu umgehen, ist es, experimentell bestimmbare Kenngrößen der Korrelationsfunktionen zu verwenden. Mit diesen können ohne großen Aufwand essentielle Modellparameter aus den 2D-Spektren extrahiert werden können. Die gängigsten Methoden sind dabei Elliptizität [89] und Exzentrizität [42] der  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  Bande, die center-line-slope-Methode (CLS) [90,91], und die Steigung der Knotenlinie zwischen den  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  und  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  Peaks [94]. Für die Demonstration der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kenngrößen zur Bestimmung der FFCF-Parameter werden 2D-Spektren von einfachen Modellsystemen simuliert. Basierend auf diesen Ergebnissen sollen die unterschiedlichen Analyseverfahren vorgestellt werden. Generell führt spektrale Diffusion, wie bereits in Kapitel 2.4 gezeigt, zu Veränderungen in der Bandenform eines 2D-Spektrums als Funktion der Verzögerungszeit  $T$  [43,95]. In den folgenden Simulationen wird die spektrale Diffusion durch eine Kubo-Linienverbreiterungsfunktion berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.6 Gleichung 2-66). Die für die Berechnung verwendeten Simulationsparameter sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Korrelationszeit $\tau_c / \text{ps}$	Fluktuationsamplitude $\frac{\Delta\omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	Resonanzfrequenz $\frac{\omega_{01}}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$
2.8	35	512

Tabelle 2-1: Modellparameter für die Simulation der in diesem Abschnitt gezeigten 2D-Spektren.

Betrachtet man Schnitte durch die 2D-Spektren parallel zur Probefrequenzachse, also bei festgehaltener Pumpfrequenz, sieht man im Fall  $\omega_{pump} = \omega_{01}$  ein Verbreitern des spektralen Loches mit fortschreitender Zeit, dargestellt in Abbildung 2-16 A bis C. Dieser Zusammenhang ist bereits in Kapitel 2.4 erörtert worden. Bestimmt man die zeitliche Veränderung der Halbwertsbreite des spektralen Loches in der GB/SE-Bande, so ergibt sich die dynamische Linienbreite [43,95]. Letztere ist in Abbildung 2-16 D als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt.

Dabei ist die Zeitkonstante des Anstiegs der Halbwertsbreite  $\tau_r$  näherungsweise halb so groß wie die Korrelationszeit  $\tau_c \approx 2 \cdot \tau_r$  [96]. Im gezeigten Fall beträgt Erstere  $\tau_r = 1.33$  ps im Vergleich zum Simulationsparameter  $\tau_c = 2.8$  ps.

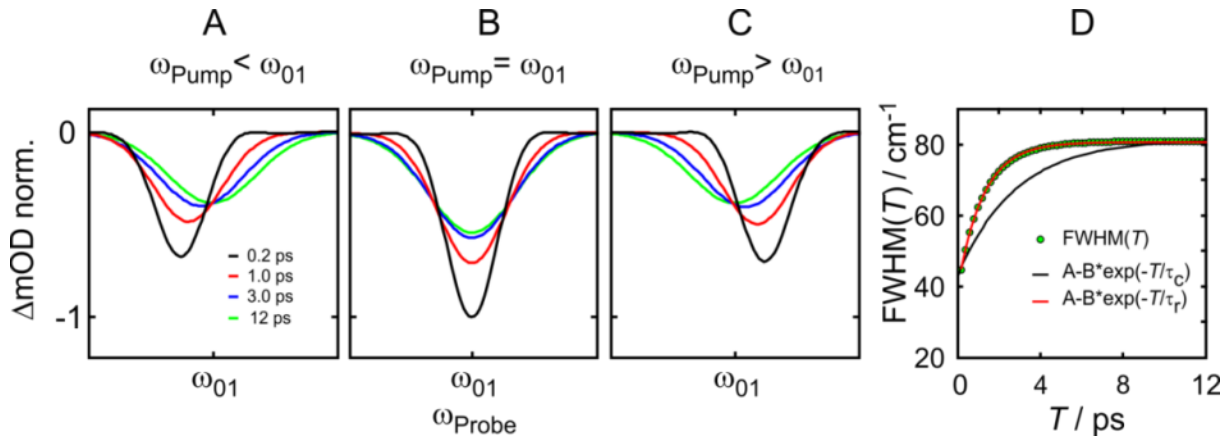


Abbildung 2-16: (A-C) Transiente Spektren zu vier Verzögerungszeiten eines Zwei-Niveausystems, für drei unterschiedliche Anregungsfrequenzen. (D) Verlauf der dynamischen Linienbreite und Anpassung durch einen monoexponentiellen Anstieg mit der Zeitkonstanten  $\tau_r$ .

In Abbildung 2-17 A-C sind Konturdiagramme zu drei verschiedenen Verzögerungszeiten des beschriebenen Modellsystems dargestellt. Die gezeigten Signalbeiträge des Grundzustandsausbleichens und der stimulierten Emission sind negativ und daher blau gefärbt. Verbindet man innerhalb der GB/SE-Bande alle Signalminima unterschiedlicher Anregungsfrequenzen bei derselben Verzögerungszeit und führt eine lineare Regression der Wertepaare  $(\omega_{pump}, \omega_{probe})$  durch, erhält man die Steigung dieser Bande (center line slope CLS). Die Ausgleichsgerade der Regression ist in den Konturdiagrammen der Abbildung 2-17 A-C als rote Linie eingezeichnet. Da die betrachteten Schnitte parallel zur Probeachse liegen, nennt man ein solches Vorgehen auch  $CLS_{Probe}$ -Methode. Analog erhält man aus Schnitten parallel zur Pumpachse die Bandensteigung nach der  $CLS_{Pump}$ -Methode. Trägt man die Steigung (in der vorliegenden Arbeit die inverse Steigung bei der  $CLS_{Probe}$ -Methode) gegen die Verzögerungszeit  $T$  auf (Abbildung 2-17 D), erhält man im Allgemeinen einen exponentiell abklingenden Verlauf, aus dem die Korrelationszeit des betrachteten Systems bestimmt werden kann [88,90,91].

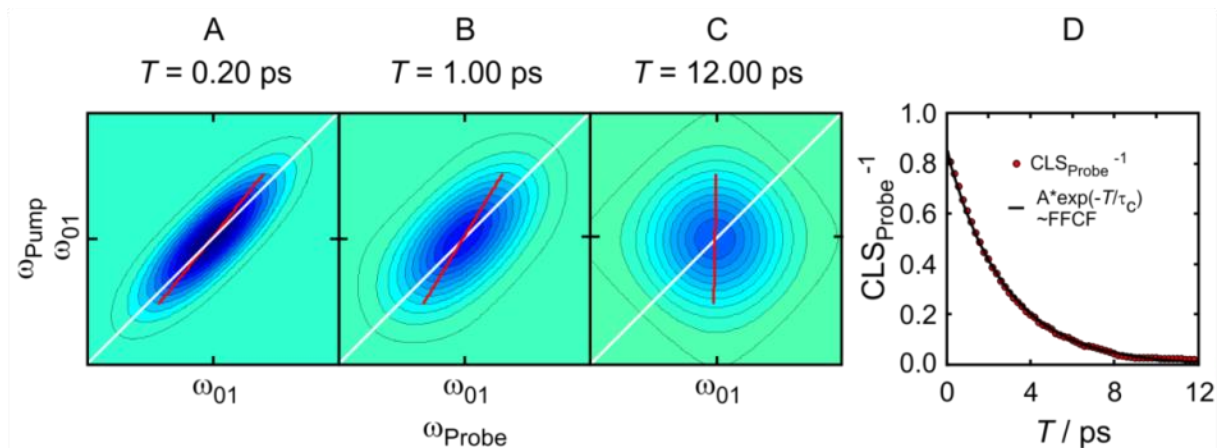


Abbildung 2-17: (A-C) Konturdiagramme der GB/SE-Bande eines Zwei-Niveausystems, die Korrelationsfunktion entspricht einer Kubo-Linienformfunktion. Zusätzlich ist die Bandensteigung nach der  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ -Methode eingezeichnet (rote Linie). (D) zeitliche Entwicklung der  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  als Funktion der Verzögerungszeit (rote Kreise) im Vergleich mit einer monoexponentiell abklingenden Funktion mit der Dämpfungskonstante  $\tau_c = 2.8$  ps.

Ist der Übergang 0-1 eines Zwei-Niveausystems dynamisch inhomogen verbreitert, entwickelt sich die Konturlinienform der GB/SE-Bande von einer Ellipse, deren lange Hauptachse parallel zur Diagonalen ausgerichtet ist, zu einer symmetrischen Bande mit kreisförmigen Konturen (Abbildung 2-18 A-C). Ein Schnitt entlang der Diagonalen gibt näherungsweise das lineare Absorptionsspektrum wieder, welches einer Faltung der Linienformen von inhomogener und homogener Phasenrelaxationsdynamik entspricht [97]. Betrachtet man einen Schnitt entlang der antidiagonalen Achse zu frühen Zeiten, erhält man die homogene Linienbreite des Systems [98]. Mit fortschreitender Verzögerungszeit, ändert sich das Verhältnis von diagonalen zu antidiagonalen Linienbreiten. Für ein System mit im Verhältnis zur Absorptionslinienbreite großen Anharmonizität, in dem die  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  und  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  Banden spektral nicht mehr überlappen, lassen sich beide Linienbreiten durch eine Anpassung der GB/SE-Konturen mit Ellipsen bestimmen. Die Elliptizität ist dann eine geeignete Messgröße, mit der die Korrelationszeit der FFCF  $C$  bestimmt werden kann. Sie wird aus den beiden Hauptachsen  $a$  und  $b$  gemäß:

$$E(T) = \frac{a(T)^2 - b(T)^2}{a(T)^2 + b(T)^2} \quad 2-76$$

berechnet [89]. Dabei ist zu beachten, dass die Hauptachse  $a$  der Ellipsen immer entlang der Diagonalen des 2D-Spektrums und die Achse  $b$  entlang der Antidiagonalen verläuft.

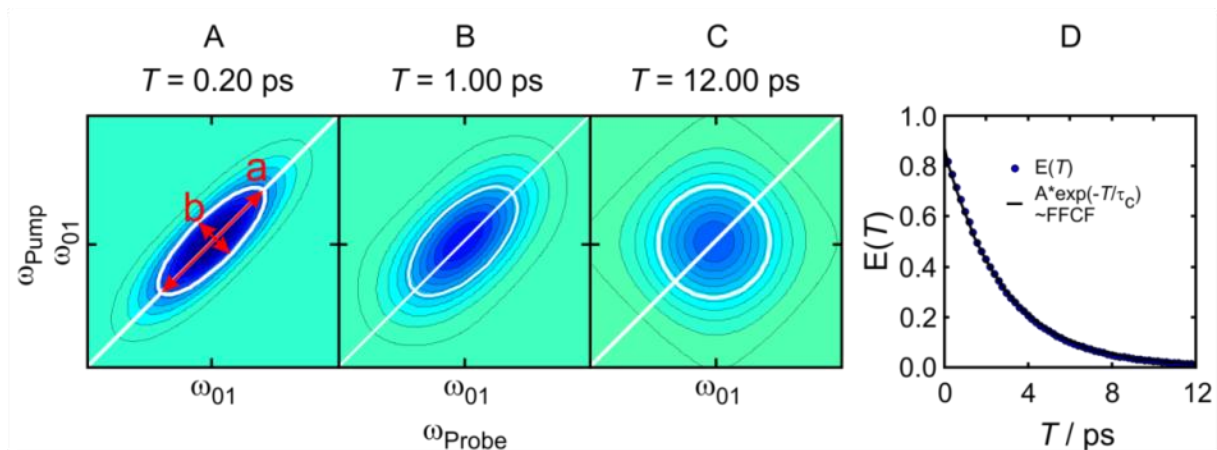


Abbildung 2-18: Alternative Analyse der GB/SE-Bandenform mit Hilfe der Elliptizität. Die Korrelationszeit der Simulation beträgt ebenfalls 2.8 ps.

Mit fortschreitender Zeit wird in Anwesenheit dynamischer inhomogener Linienverbreiterungsmechanismen die antidiagonale Linienbreite größer, die diagonale Linienbreite hingegen bleibt konstant. Das Resultat ist ein Absinken der Elliptizität durch den Anstieg von  $b$  in Relation zu  $a$ . Die beiden Grenzfälle zur Verzögerungszeit  $T = 0$  sind der homogene Grenzfall mit  $E = 1$ , für  $a \gg b$ , und der inhomogene Grenzfall  $E = 0$  für  $a = b$ . Die Ellipsenparameter wurden in dieser Arbeit mit Hilfe eines ellipsenspezifischen Algorithmus [99] an die Konturdaten bei 50% Signalintensität der GB/SE-Bande angepasst.

In Abbildung 2-18 A-C sind die auf diese Weise erhaltenen Ellipsen in die Konturdiagramme des Zwei-Niveausystems eingezeichnet. Weiterhin ist der zeitliche Verlauf der Elliptizität in Abbildung 2-18 D dargestellt. Einen direkten Vergleich der drei Analyseverfahren zeigt Abbildung 2-19.

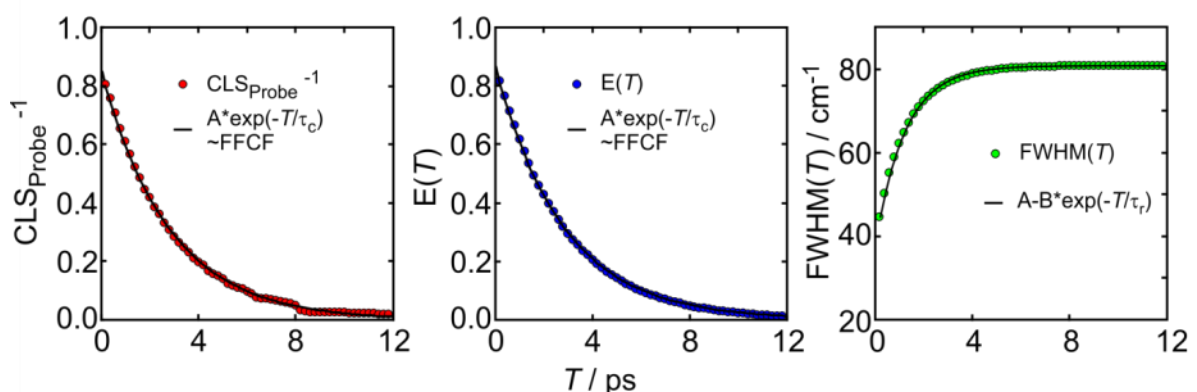


Abbildung 2-19: Vergleich der vorgestellten Analyseverfahren. Die monoexponentiellen Anpassungen für die Diagramme der CLS und Elliptizität verwenden als Korrelationszeit 2.8 ps,  $\tau_r$  beträgt 1.33 ps.



Für das Zwei-Niveausystem sind Elliptizität und CLS-Methode gut geeignet, die Korrelationszeit zu bestimmen, da beide Verfahren die FFCF bis auf einen Proportionalitätsfaktor quantitativ reproduzieren. Wie oben erwähnt ist dies mit der dynamischen Linienbreite nur bedingt möglich.

Sobald man Systeme mit mehr als zwei Schwingungsniveaus betrachtet, muss zusätzlich der Beitrag des Übergangs  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  berücksichtigt werden. Hierbei treten Auslöschungen im Übergangsbereich zwischen GB/SE-Bande und transienter Absorption auf, wenn die Anharmonizität kleiner als die doppelte volle Halbwertbreite der  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  Resonanz ist. Besonders stark wirken sich diese auf die dynamische Linienbreite und die Elliptizität aus. Wie in Abbildung 2-20 zu erkennen ist, drehen sich die Hauptachsen  $a$  der Ellipsen mit zunehmender Verzögerungszeit aus der diagonalen Lage heraus. Zur Verdeutlichung ist die Lage dieser Hauptachse in den jeweiligen Konturdiagrammen als rote Linie markiert. Die ermittelte Elliptizität gibt nun nicht mehr das Verhältnis von homogener zu inhomogener Linienbreite an. Weiterhin wird die Linienform der GB/SE-Bande über den gesamten Zeitraum aufgrund der transienten Absorption auf der niederfrequenten Seite gestaucht. Daraus resultieren im Vergleich zur nicht gestauchten Ellipse im Zwei-Niveausystems zu kleine Linienbreiten. Die Drehung der Knotenlinie (schwarze Linien in Abbildung 2-20) kann für solche Systeme ebenfalls als Messgröße der Korrelationszeit verwendet werden [78]. Für dynamisch inhomogen verbreiterte Bandenformen beträgt zum Zeitpunkt  $T = 0$  der Winkel zwischen Pumpfrequenzachse und Knotenlinie etwa  $45^\circ$ , mit fortschreitender Zeit rotiert diese Linie dann in eine vertikale Ausrichtung [94,100].

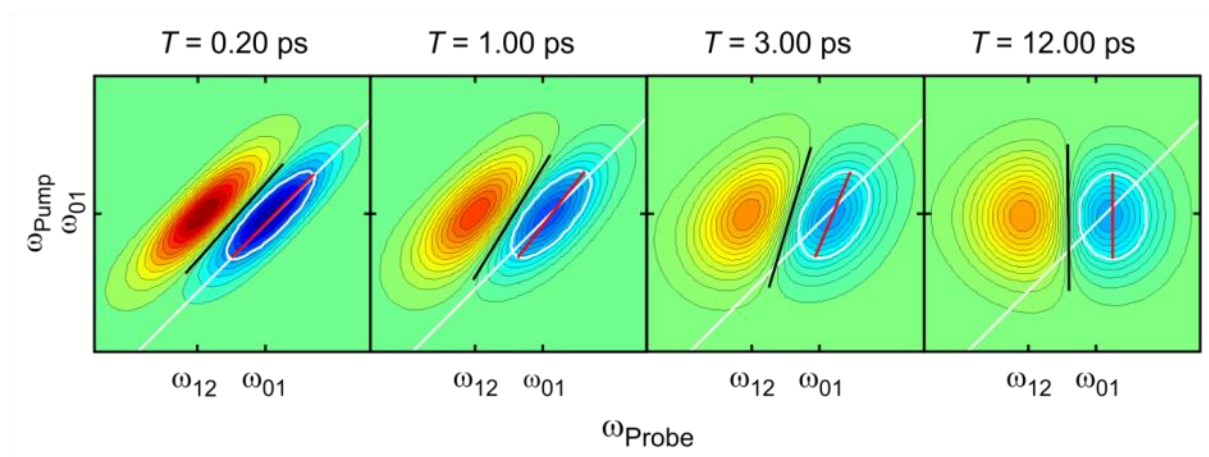


Abbildung 2-20: Simulation eines Drei-Niveausystems mit einer Anharmonizität  $< 2 \cdot \text{FWHM}$  des 0-1 Übergangs. Die Knotenlinien zwischen 0-1 und 1-2 Übergang sind durch die schwarze Linien markiert, die roten Linien repräsentieren die Hauptachsen  $a$  der Ellipsen.

Als einzige der verwendeten Kenngrößen bleibt die  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  nahezu unbeeinflusst durch die Berücksichtigung des weiteren Übergangs, wie Abbildung 2-21 A verdeutlicht. Erneut kann in diesem Fall die FFCF bis auf den Proportionalitätsfaktor nachgebildet werden. Beim Vergleich der Elliptizitäten in Abbildung 2-21 B klingt  $E(T)$  im Fall des Drei-Niveausystems mit einer höheren Rate ab und zeigt ein signifikantes Restsignal. Für die Anpassung dieses Signalverlaufs wurde ein monoexponentieller Zerfall mit Offset verwendet (nicht dargestellt):

$$E(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{T}{\tau}\right) + B. \quad 2-77$$

Die Zerfallskonstante  $\tau$  beträgt im Falle des Drei-Niveausystems 2.0 ps, bei einem Restsignal  $B$  von 0.28. Damit ist die Zerfallskonstante deutlich kleiner als der verwendete Simulationsparameter  $\tau_c$ . Die Korrelationszeit der FFCF ist auf diese Weise also nicht mehr bestimmbar.

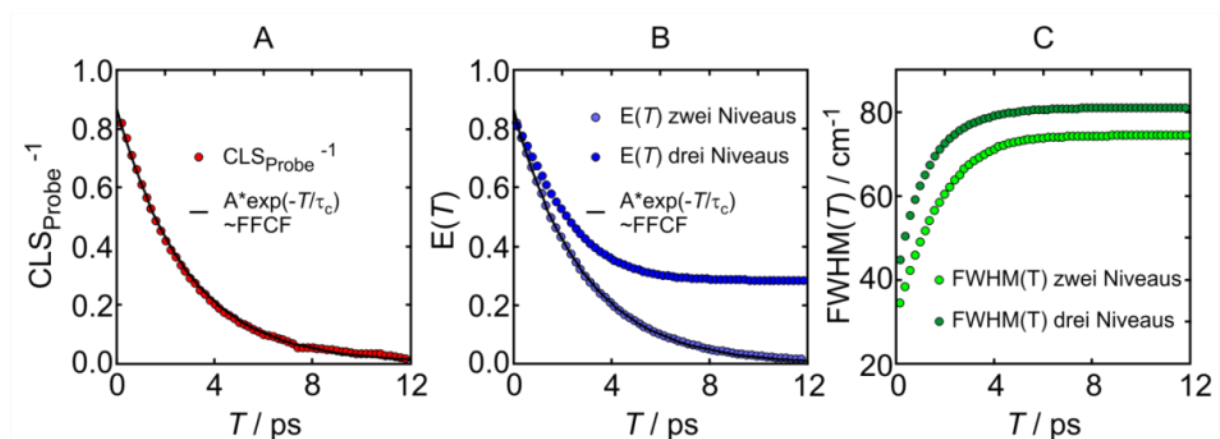


Abbildung 2-21: Vergleich der FFCF-Analyse Verfahren für Zwei- und Drei-Niveausysteme.

## 3. Experimenteller Aufbau und Durchführung

### 3.1. Stationäre Absorptions-Messungen

Alle IR-Absorptionsspektren wurden mit einem kommerziell erhältlichen FTIR-Spektrometer (Nicolet 5700, Thermo Fisher), bei einer Frequenzauflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die dabei verwendeten Proben-Zellen sind selbstgebaut und bestehen aus zwei  $\text{CaF}_2$ -Fenstern der Dicke 4 mm (MolTech), sowie einem Teflon-Abstandhalter der Dicke 2 mm. Identische Zellen wurden für die zeitaufgelösten Messungen verwendet. Für die Aufnahme temperaturabhängiger stationärer Spektren dient eine wassertempериerte Zelle aus QX-Glas (Helma Optik), deren optische Weglänge 1 mm beträgt.

### 3.2. Probenpräparation

Die sechs untersuchten Polyole wurden von Jens Schimpfhauser am MPI für biophysikalische Chemie Göttingen in der Arbeitsgruppe von Dirk Schwarzer synthetisiert. Die zu Grunde liegende Syntheseroute wurde von Scott und Patterson ausgearbeitet [1,101], eine ausführliche Beschreibung hiervon ist auch in der Dissertation von Seehusen enthalten [52]. Alle Polyole wurden bei Unterdruck (8 mbar) in einem Exsikkator über Silicagel getrocknet. Die untersuchten Lösungen wurden mit über Molekularsieb ( $5\text{ \AA}$  Fluka) getrocknetem Deutero-Chloroform ( $\text{CDCl}_3$  euriso-top 99.8% Deuterierungsgrad) hergestellt. Dabei beträgt die Konzentration an gelöstem Polyol bei allen in der vorliegenden Arbeit diskutierten zeitaufgelösten Messungen zwischen 6 und 7.5 mmol/L. Sämtliche verwendeten Glasgeräte, Spritzen und Spatel wurden vor der Benutzung in einem Trockenschrank bei  $117\text{ °C}$  über Nacht getrocknet. Alle Probengläser wurden bis zur vollständigen Auflösung der Polyole in ein Ultraschallbad gestellt, dieser Vorgang kann teilweise mehrere Stunden dauern.

### 3.3. 2D-IR-Experiment

Für die in dieser Arbeit vorgestellten zeitaufgelösten Messungen wurde ein Pump-Probe-Aufbau verwendet, wie er in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt ist. Als Lichtquelle des Experimentes dient ein Titan-Saphir-Laser (CPA-2001 Clark-MXR), der Licht-Pulse mit einer mittleren Wellenlänge von 775 nm bei einer Repetitionsrate von 1 kHz erzeugt. Die durch Autokorrelation bestimmte Pulsdauer beträgt 170 fs. Ein Strahlteiler hinter dem optischen Ausgang des Lasers teilt die Gesamtintensität des Lichtes im Verhältnis 2:1 auf. Mit dem größeren Anteil werden in einem kommerziell erhältlichen optisch parametrischen Verstärker (OPA: TOPAS Lightconversion) mit sequentieller Differenz-Frequenz-Generierung, Wellenlängen von 2.6 bis 10  $\mu\text{m}$  erzeugt (mittleres Infrarot).

Diese Laserpulse dienen als Anregungs-Pulse, auch Pump-Pulse genannt. Das verbleibende Drittel der 775 nm Fundamentalen dient analog in einem zweistufigen Eigenbau-OPA [102,52] mit DFG-Einheit zur Erzeugung der Probe-Pulse<sup>1</sup>. Die bei diesem Prozess zusätzlich anfallenden Mischfrequenzen (Signal- und Idler-Frequenzen) werden mit im mittleren Infrarot transmittierenden Spiegeln (HT) von den gewünschten Frequenzen abgetrennt. Signal- und Idler-Frequenzen von Pump- und Probe-Quelle können mit einer Diagnostik hinsichtlich Puls- zu-Puls Stabilität und Spektrum analysiert werden. Dazu wird mit Hilfe eines Strahlteilers ein Teil des Lichtes auf eine Photodiode (PD) gelenkt, die dessen Intensität misst. Durch Frequenzverdopplung des verbleibenden Lichtes in einem BBO-Kristall und Abbildung mit einer Sammellinse auf einen Polychromator, dessen Ausgang mit einer Si-Diodenzeile (Hamunats S3901-512Q) versehen ist, erhält man die Spektren. Der Strahlengang von Pump und Probe-Pulsen nach der Erzeugung ist in Abbildung 3-1 blau bzw. rot markiert.

Um eine frequenzselektive Anregung zu realisieren, ist im Pump-Strahlengang ein Fabry-Pérot-Filter (Etalon) enthalten, das für das eingestrahlte Laserlicht im MIR in erster Ordnung arbeitet und mit dem Pulsbreiten von unter  $25 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM) erreicht werden können. Eine ausführliche Beschreibung der Frequenzstabilisierung und Regelung des Etalons ist in Referenz [52] zu finden. Im weiteren Strahlverlauf befindet sich ein Chopper mit einem Offen/Geschlossen Verhältnis von 2:1, sowie eine motorisierte Verschiebebühne (Nanomover, Melles Griot Nanomotion II). Letztere dient zur zeitlichen Verzögerung der Pump- gegenüber den Probe-Pulsen. Mit Hilfe einer Halbwellenverzögerungsplatte lässt sich die Polarisation des Pumpulses ändern. Die hier präsentierten Ergebnisse wurden im magischen Winkel gemessen ( $54.7^\circ$ ), um Signalbeiträge durch Rotationsdiffusion zu unterdrücken. Ein Parabolspiegel fokussiert die Pumppulse auf die Messzelle, ein baugleicher Spiegel kollimiert die Strahlen anschließend und lenkt sie auf einen Absorber, der das Pumplicht abblockt. Im Probestrahlgang sorgt eine Kombination aus Polarisator und Halbwellen-Verzögerungsplatte dafür, dass die Intensität des Probelichtes eingestellt werden kann. Die Probepulse sind senkrecht polarisiert. Anschließend passiert das Licht einen Chopper, der baugleich zu dem im Pumpstrahlengang ist. Die Probepulse werden danach im Verhältnis 1:1 in einen Signal- und Referenzstrahl aufgeteilt. Signal und Referenz werden ebenfalls auf die Messzelle fokussiert und anschließend mit denselben Parabolspiegeln wie im Pump-Strahlengang kollimiert.

---

<sup>1</sup> Anstelle der in den Referenzen verwendeten Saphir-Platte zur Erzeugung des Weißlichtes, ist im OPA eine YAG-Platte eingebaut.

Der Referenz-Strahl hat dabei einen kürzeren Weg bis zur Messzelle und trifft zeitlich immer vor Pump- und Signalpuls das Messvolumen. Die kollimierten Strahlen werden mit zwei Sammellinsen auf die Spalte eines Polychromators fokussiert, der sie spektral zerlegt und auf ein zweizeiliges MCT-Array abbildet. Sowohl Pump- als auch Probepulse können zusätzlich mit Hilfe eines Eigenbau-FTIR-Spektrometers spektral analysiert werden.

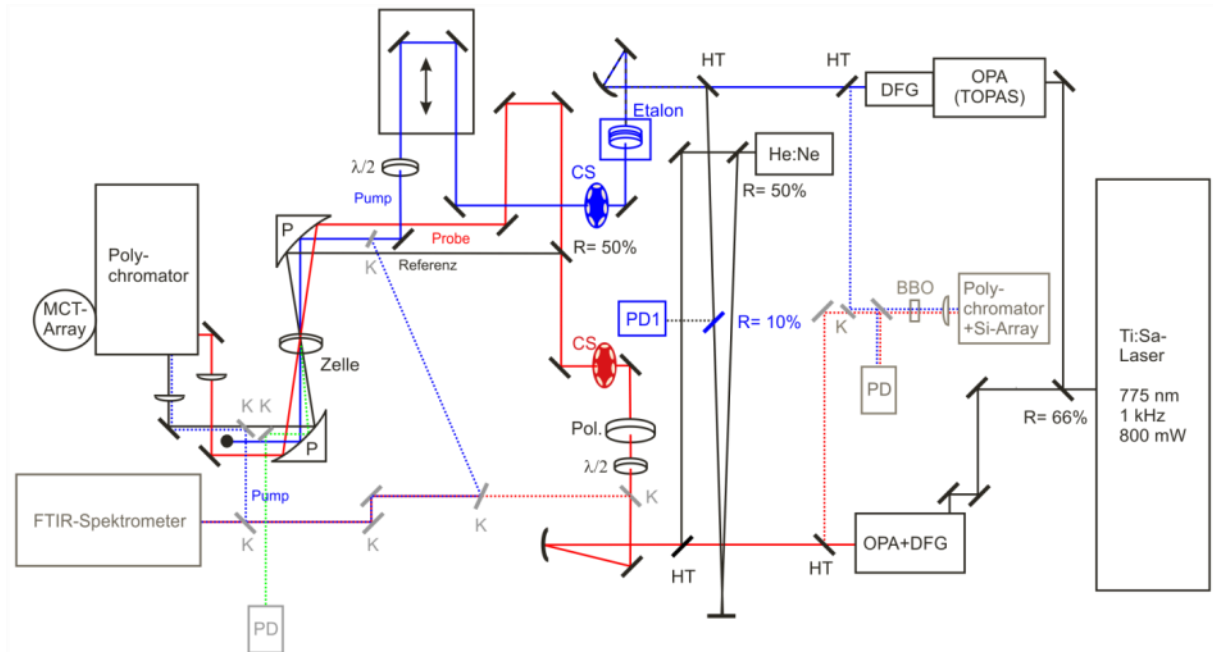


Abbildung 3-1: Blockschema des experimentellen Aufbaus. Farbkodierung: **blaue** Elemente gehören zum Pump-Strahlengang, **rote** Elemente repräsentieren den Probe-Strahlengang, **grün** bedeutet Kreuzkorrelation zwischen Pump und Probe-Strahlen. Klappspiegel sind **grau** dargestellt, ebenso die Diagnostiken. Der Strahlengang des Helium: Neon (He:Ne) Justagelaser ist durch schwarze Linien gekennzeichnet. Feststehende Spiegel sind schwarz, genau wie alle Bauteile des Pump-Probe-Experiments. Durchgezogene Strahlengänge zeigen an, dass es sich dabei um das eigentliche Pump-Probe Experiment handelt, gestrichelte Linien weisen auf Strahlengänge für Pulscharakterisierung und Diagnostik hin.

Abkürzungen in alphabetischer Reihenfolge: BBO: Beta-Barium-Borat Kristall; CS: Chopper; DFG: Differenz-Frequenz-Generierung; He:Ne: Helium:Neon; HT: hoch-transmittierend für Frequenzen  $< 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; K: Klappspiegel;  $\lambda/2$ : Halbwellen-Verzögerungsplatte; MCT-Array: Quecksilber-Cadmium-Tellurit-Detektor (Mercury-Cadmium-Tellurit-detector) (zweizeilig); OPA: Optisch Parametrischer Verstärker; P: Parabolspiegel  $45^\circ$ , Gold beschichtet; PD: Photo-Diode; Pol.: Gitternetz-Polarisator; R: Strahlteiler mit x % Reflektivität; Ti:Sa: Titan:Saphir.

### 3.4. Charakterisierung der Pulse

Für die Verlässlichkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist eine gründliche Charakterisierung der verwendeten Pulse in Bezug auf die spektrale als auch temporale Form unabdingbar. Die Pulsdauern des CPA 2001 wurden dazu durch Autokorrelation bestimmt. Das Signal der untergrundfreien Autokorrelation ist gegeben durch [79]:

$$A_{AK}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau) dt. \quad 3-1$$

Geht man von gaußförmigen Pulsen aus, ist ihr zeitliches Profil gegeben durch:

$$I(t) = \exp \left[ - \left( \frac{2 \cdot \sqrt{\ln(2)} \cdot t}{\Delta\tau_p^{FWHM}} \right)^2 \right]. \quad 3-2$$

Die Autokorrelation ergibt sich dann zu:

$$A_{AK}(\tau) = \exp \left[ - \left( \frac{2 \cdot \sqrt{\ln(2)} \cdot \tau}{\Delta\tau_A^{FWHM}} \right)^2 \right]. \quad 3-3$$

Der Zusammenhang zwischen Puls-Halbwertsbreite und Autokorrelations-Halbwertsbreite ist:

$$\Delta\tau_p^{FWHM} = \frac{\Delta\tau_A^{FWHM}}{\sqrt{2}}. \quad 3-4$$

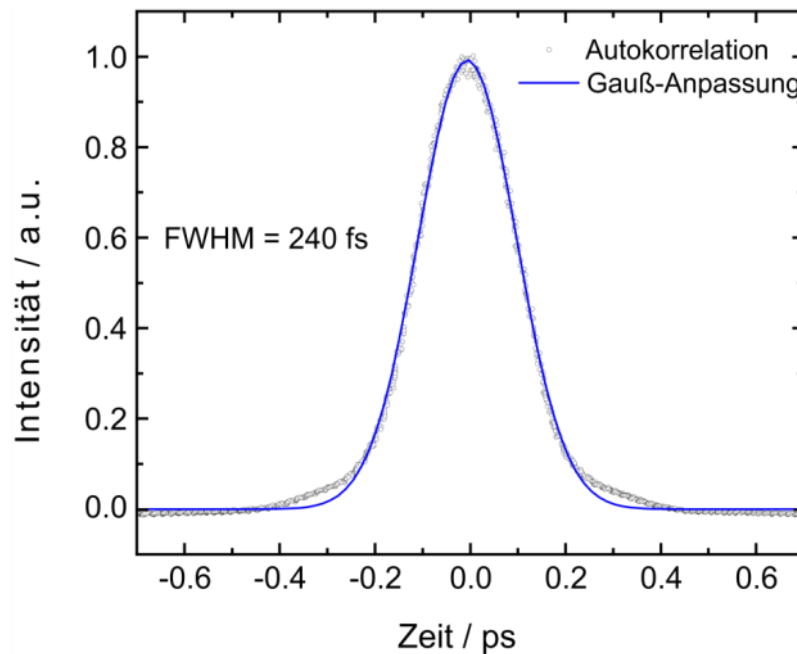


Abbildung 3-2: Autokorrelation der 775 nm Fundamentalen des CPA 2001, gemessen in einem 0.4 mm dicken BBO-Kristall.

Abbildung 3-2 zeigt die Autokorrelation der 775 nm Pulse des kommerziellen CPA-2001-Systems. Eine Anpassung an eine Gauß-Funktion liefert eine Autokorrelations-Halbwertsbreite von 240 fs. Dies entspricht einer Pulsdauer von ca. 170 fs der 775 nm Fundamentalen und stimmt gut mit der Spezifikation der Pulsdauer von 150 fs bis 200 fs durch den Hersteller überein.

Darüber hinaus wurde die Zeitauflösung des Experimentes durch Messung der Kreuzkorrelationen von Pump- und Probepuls bestimmt. Zu diesem Zweck wurde an der Position der Messzelle in Abbildung 3-1 ein AgGaS<sub>2</sub>-Kristall (d = 0.4 mm) eingesetzt. Die Richtung, in der das Kreuzkorrelationssignal abgestrahlt wird, entspricht näherungsweise der Winkelhalbierenden zwischen Pump- und Probepuls und ist ebenfalls im Blockschema eingezeichnet. Die Detektion erfolgt mit einer InGaAs-Photodiode (Indium Gallium Arsenid). Die formale Beschreibung der Kreuzkorrelation lautet wie folgt:

$$A_{KK}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{pump}(t)I_{probe}(t - \tau) dt. \quad 3-5$$

Wie in Abbildung 3-3 gezeigt, wurde eine Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation von 210 fs ermittelt. Unter der Annahme gleicher Pulsdauern der beiden OPA/DFG-Einheiten beträgt die Pulsdauer im mittleren Infrarot ca. 150 fs.

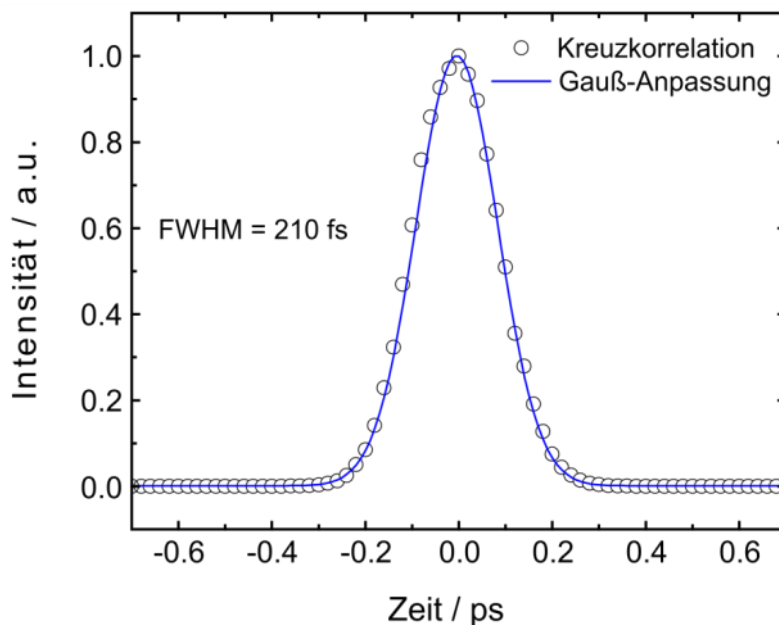


Abbildung 3-3: Vergleich des Kreuzkorrelationssignal von Pump- und Probepuls (Kringel) und einer Gauß-Anpassung des Signalverlaufs (durchgezogene Linie). Die Mittenfrequenz beider Pulse beträgt 3450 cm<sup>-1</sup>.

Um die Zeitauflösung des 2D-Aufbaus zu bestimmen, wurde zusätzlich die Kreuzkorrelation eines durch das Fabry-Pérot-Interferometer gefilterten Pumpulses mit dem Probepuls gemessen. Die Pulse hinter dem Etalon können spektral näherungsweise durch ein Lorentz-Profil beschrieben werden. Mit den verwendeten Spiegeln aus Referenz [52] erreicht man Halbwertsbreiten von etwa  $25 \text{ cm}^{-1}$  (Vergleich Abbildung 3-5). Das zeitliche Intensitäts-Profil des gefilterten Pulses entspricht einer einseitig abklingenden Exponentialfunktion:

$$I_{pump}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ E_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\Delta\tau}\right) & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad 3-6$$

Das gemessene Kreuzkorrelationssignal entspricht dann der Faltung des gaußförmigen Probepulses mit dem exponentiell abklingenden Pumpuls, siehe Abbildung 3-4. Die Zerfallskonstante  $\Delta\tau$  wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Dazu wurde die Pulsdauer des Probepulses auf 150 fs festgesetzt und eine Faltung von Pump- und Probepuls an die experimentellen Daten angepasst.

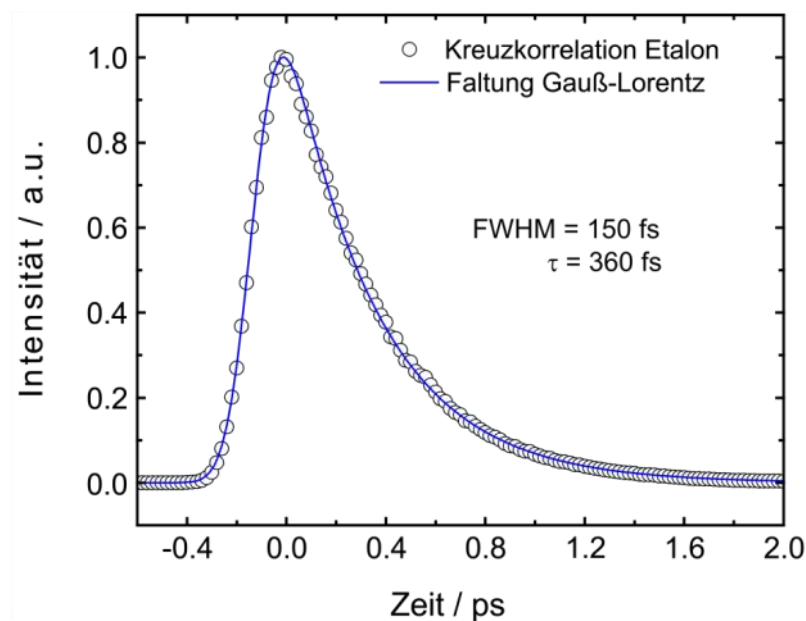


Abbildung 3-4: Kreuzkorrelation des durch das Etalon gefilterten Pumpulses mit einem Probepuls, die Mittenfrequenzen betragen in beiden Fällen  $3450 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Spektrum der Pumpulse kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I(\omega) = \frac{E_0^2}{4} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\Delta\tau}\right)^2}. \quad 3-7$$

Die Halbwertsbreite Lorentz-förmiger Anregungspulse in Wellenzahlen ist dann:



$$FWHM_L = \frac{1}{\Delta\tau \cdot \pi \cdot c}$$

3-8

Mit Hilfe von Gleichung 3-8 erhält man so für die ermittelte Kreuzkorrelation mit einer Abklingkonstante von 360 fs, eine spektrale Breite von  $29,5 \text{ cm}^{-1}$ . Also etwas breiter, als man anhand der FTIR-Spektren in Abbildung 3-5 vermuten würde.

Vor der Aufnahme eines Pump-Probe-Spektrums wird die spektrale Lage des Maximums sowie die Halbwertsbreite der für die Anregung verwendeten Pulse bestimmt. Zu diesem Zweck wird der Pumpstrahl mit Hilfe eines Klappspiegels vor dem ersten Parabolspiegel auf das FTIR-Spektrometer umgelenkt (Abbildung 3-1). Den Vergleich eines Frequenzspektrums vom ungefilterten Laserpuls mit dem durch das Etalon Umgeformten, zeigt Abbildung 3-5. Eine Anpassung mit einem Lorentz-Profil nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird durch die blaue Linie repräsentiert, die ermittelte Halbwertsbreite beträgt  $25 \text{ cm}^{-1}$ .

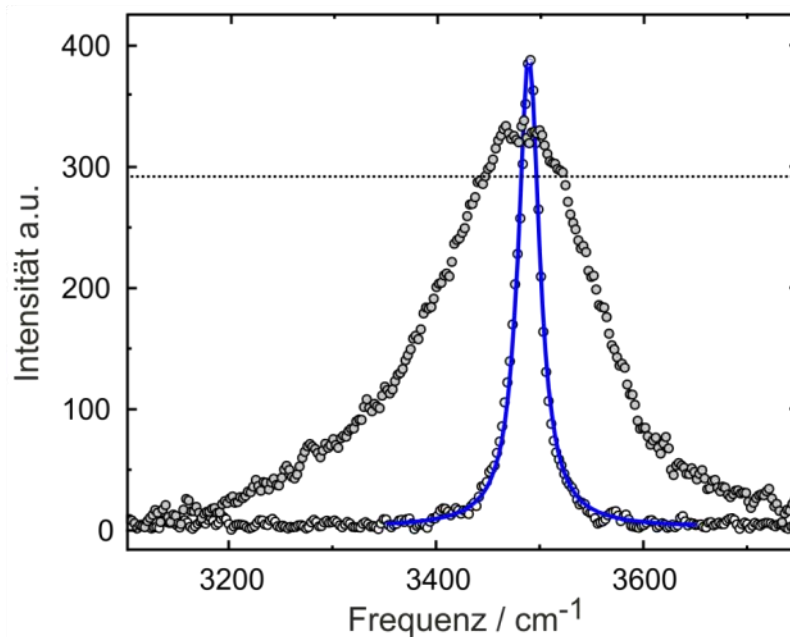


Abbildung 3-5: Frequenzspektrum des Anregungspulses mit und ohne Etalon, die blaue durchgezogene Linie entspricht einer Lorentz-förmigen Anpassung, die schwarze gestrichelte Linie markiert 90% der maximalen Intensität des ungefilterten Pumppulses.

Die Anregungsenergie der gefilterten Pulse soll über den gesamten betrachteten Resonanzbereich möglichst konstant bleiben. Dazu wird die Mittenfrequenz des ungefilterten Pulses mit Hilfe des TOPAS und der sequentiellen DFG so eingestellt, dass das Etalon immer innerhalb 90% der maximalen Intensität transmittiert. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3-5 eine gestrichelte Linie eingezeichnet, die 90% der maximalen Pumpintensität markiert. In der Regel können so mit einer Einstellung des breitbandigen Pulses vier bis fünf Pump-Probe-Messungen durchgeführt werden.

### 3.5. Messdaten Erfassung

Die generelle Methodik der Pump-Probe-Geometrie wurde bereits eingehend beschrieben, an dieser Stelle soll auf die Besonderheit des verwendeten Aufbaus eingegangen werden. Durch die Anordnung und Taktung der 2:1-Chopper-Scheiben ergeben sich für das beschriebene Experiment drei detektierbare Ereignisse:

1. Pump-Chopper geöffnet und Probe-Chopper geöffnet. Die vom Array detektierten Signale sind das pumpindizierte Signal  $I_{Sig}$  und Referenzsignal  $I_{Ref}$
2. Pump-Chopper geöffnet und Probe-Chopper geschlossen. Auf beiden Zeilen des Arrays wird nun das Pump-Streulicht detektiert  $I_{Sigs}$  und  $I_{Refs}$
3. Pump-Chopper geschlossen und Probe-Chopper geöffnet.  $I_{0Sig}$  und  $I_{0Ref}$  beschreiben die detektierten Intensitäten ohne Anregung und ohne Pumpstreulicht.

Eine Änderung der optischen Dichte für einen Verzögerungszeitpunkt berechnet sich wie folgt:

$$\Delta OD(\nu) = \log \left[ \frac{I_{Sig}(\nu)}{I_{Ref}(\nu)} - \frac{I_{Sigs}(\nu)}{I_{Refs}(\nu)} \right] - \log \left[ \frac{I_{0Sig}(\nu)}{I_{0Ref}(\nu)} \right] \quad 3-9$$

Für die Konstruktion der 2D-Spektren wird eine Vielzahl von verschiedenen transienten Signalen benötigt. Mit der verwendeten Kombination aus Polychromator und Zeilendetektor können simultan 2x32 Pixel betrachtet werden. Dabei dispersiert der Monochromator das eingestrahlte Licht räumlich so, dass die einzelnen bestrahlten Pixel eine Auflösung von 8.6 nm erreichen. Insgesamt kann also ein Bereich von 275.2 nm abgedeckt werden, im betrachteten Wellenlängenbereich der OH-Streckschwingung entspricht dies einem Frequenzbereich von 250-300  $\text{cm}^{-1}$ . Bei den untersuchten Polyolen reicht dieser Beobachtungsbereich jedoch nicht aus, um die gesamte Bandbreite an OH-Resonanzen und gleichzeitig die transiente Absorption des Übergangs  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  zu analysieren. Es werden daher mehrere sogenannte Probelöcher verwendet, um den vollständigen Frequenzbereich abzudecken. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Moleküle mit drei Probelöchern gemessen. Diese erstrecken sich vom CH-Streckschwingungsbereich  $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$  bis in den Bereich der Gasphasen OH-Streckschwingungsabsorption  $\approx 3730 \text{ cm}^{-1}$ . Für ein späteres Aneinandersetzen der einzelnen Probelöcher wurde ein Überlapp von sieben Pixeln zwischen den einzelnen Blöcken gewählt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3-6 ein lineares Absorptionsspektrum des *syn*-Tetrols mit den einzelnen Beobachtungsintervallen sowie dem Anregungsfrequenzbereich dargestellt.

Das Wellenlängenraster ist für alle untersuchten Polyole identisch. Es ergeben sich abzüglich der überlappenden Punkte 82 unterschiedliche Probepixel, die beobachtet wurden.

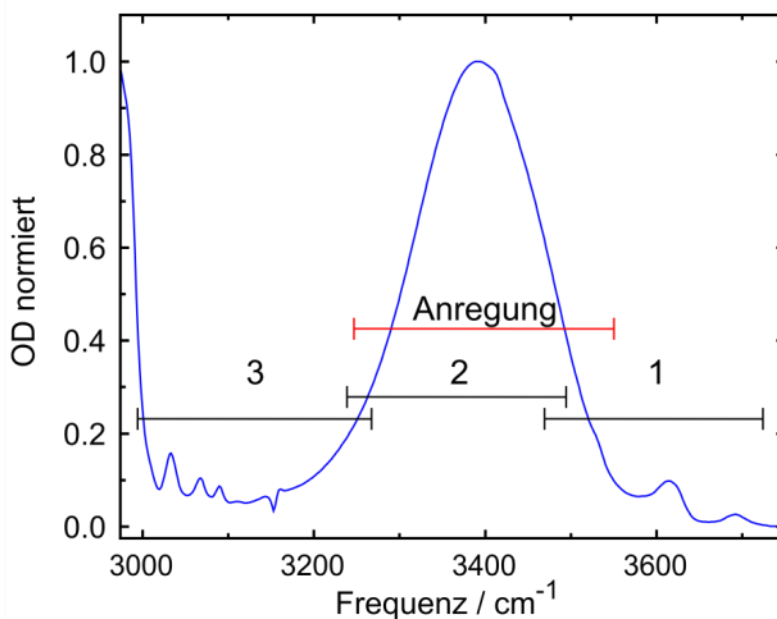


Abbildung 3-6: Absorptionsspektrum des *syn*-Tetrols (blaue Linie) mit den eingezeichneten Probeblöcken 1-3 (schwarze Abstandsbezeichnungen) und den Bereich sukzessiver Anregung (rote Linie).

Die OH-Streckschwingungsabsorptionsbanden der Polyole weisen verschiedene Bandbreiten und spektrale Lagen der Resonanzmaxima auf. Daher sind die Anregungsfrequenzraster für alle untersuchten Moleküle unterschiedlich. Für das *syn*-Tetrol wurden beispielsweise 30 Anregungsfrequenzen zwischen 3255 cm<sup>-1</sup> und 3545 cm<sup>-1</sup> verwendet. Dabei wurde das Etalon so eingestellt, dass das spektrale Maximum der Pumppulse immer auf einem Pixel des Proberasters liegt. Dadurch ist die Auflösung des Rasters zwar etwas höher als die Frequenzauflösung der Pumppulse (FWHM < 12.5 cm<sup>-1</sup>), die identischen Pump- und Probeachsen haben jedoch Vorteile bei der Datenverarbeitung (unter anderem gleiche Rastergröße bei der Simulation).

Die zeitliche Verzögerung von Pump- gegenüber dem Probepuls wird durch die bereits beschriebene motorisierte Verschiebebühne eingestellt, vgl. Kapitel 3.3. Das betrachtete Zeitfenster reicht von -6 ps bis +27 ps und ist für alle Polyole identisch. Es werden dabei zwei verschiedene Schrittweiten verwendet. Die sogenannte lange Schrittweite beträgt 0.3 ps, sie wird im Intervall -6 ps bis 0 ps und von 3 ps bis 27 ps benutzt. Für die Auflösung schnellerer spektraler Prozesse, die in der Regel kurz nach dem Anregungsereignis auftreten, wird im Bereich direkt nach der Einwirkung des Anregungspulses zwischen 0 ps und 3 ps eine kurze Schrittweite von 0.1 ps verwendet.

Ist eine Pumpfrequenz eingestellt, werden alle Verzögerungszeitpunkte nacheinander angefahren. An jedem Haltepunkt stoppt die Bühne erst für 1 s, um etwaige Vibrationen und Schwingungen von Optik und Mechanik abklingen zu lassen. Anschließend wird das Detektorsignal von Referenz und Signal über 3600 Pulse gemittelt und die differentielle optische Dichte für diese Verzögerungszeit berechnet. Die gesamte Verzögerungsstrecke wird für eine Messung mindestens zweimal abgefahren. Diese Prozedur dient dazu, eventuelle Schwankungen am Lasersystem, oder der Etalonstabilisierung erkennen und gegebenenfalls korrigieren zu können. Ist ein solcher Durchlauf erfolgreich beendet, wird die Anregungsfrequenz auf den nächsten Punkt des Rasters eingestellt und die beschriebene Vorgehensweise wiederholt. Mit den drei Probe-Blöcken, die für alle Polyole benötigt wurden, ergeben sich so mindestens 90 separate Pump-Probe-Spektren. Jedes einzelne der Pump-Probe-Spektren besteht wiederum aus 32 transienten Signalen mit je 121 Verzögerungszeiten.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Untersuchte Polyole

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von genau definierten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken anhand einer Reihe von stereoselektiv synthetisierten Polyalkoholen. Anders als in reinen Flüssigkeiten wie Wasser, ist hier das zufällig fluktuierende H-Brückennetzwerk räumlich beschränkt und nur intramolekularer Natur (unter Voraussetzung hinreichender Verdünnung vgl. Kapitel 4.3). Bei den Polyolen handelt es sich um langkettige Alkane, die ein alternierendes Hydroxyl-Methyl-Substitutions-Muster aufweisen. Zwei stereochemische Konformationen, dargestellt in Abbildung 4-1, bilden hierbei die Basis für grundsätzlich verschiedene H-Brückennetzwerktypen in Bezug auf ihre Stabilität und Lebensdauer [2].

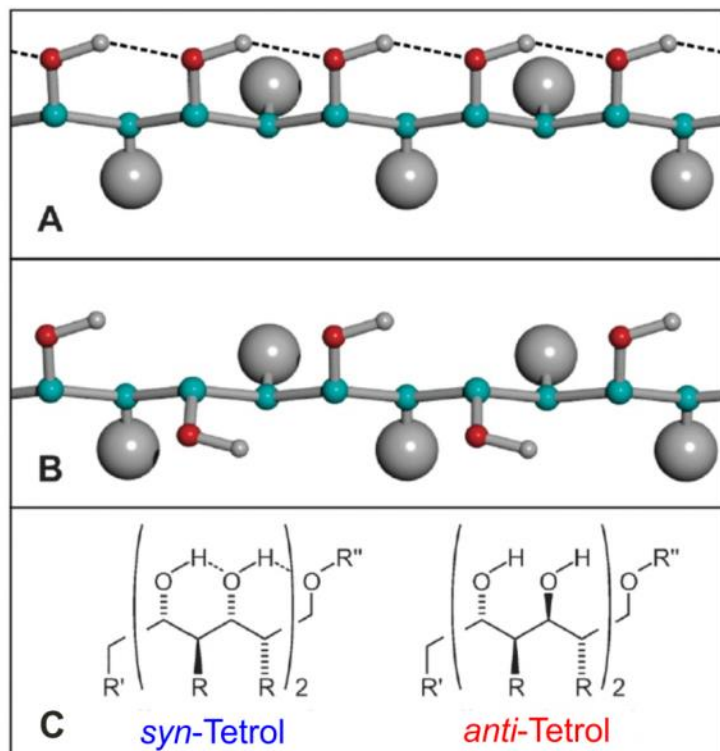


Abbildung 4-1: Schematische Struktur eines all-*syn*-Polyols (A), sowie eines all-*anti*-Diastereomers (B). Die Konformation des Kohlen-Wasserstoff-Rückgrats (Wasserstoff Atome sind nicht gezeigt) wird durch die repulsive Wechselwirkung der Methyl-Gruppen (graue Kugeln) stabilisiert, die an den 1,3-*anti*-Stellungen eingebaut sind. Am Beispiel der beiden Tetrole ist gezeigt, dass sich abhängig von der stereochemischen Konformation ein Wasserstoffbrückennetzwerk ausbilden kann oder verhindert wird, dargestellt durch gestrichelte Linien zwischen den Hydroxyl-Gruppen (C) entnommen aus Referenz [2].

Eine 1,3-*anti*-Methylierung am Kohlenwasserstoff-Grundgerüst dient dazu die ausgedehnte all-*trans* Konformation zu festigen.

Durch eine zusätzlich 1,3-*syn*-Hydroxylierung (Abbildung 4-1 (A)) soll die Ausbildung einer quasi-linearen ausgedehnten H-Brückenkette favorisiert werden. Im Gegensatz dazu zielt die 1,3-*anti*- Konformation (Abbildung 4-1 (B)) der OH-Gruppen darauf ab, die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zu verhindern oder zumindest zu schwächen. Um Einflüsse der Netzwerklänge auf die Stärke des ausgebildeten H-Brückennetzwerks zu analysieren, wurden drei Diastereomeren-Paare mit 2, 4 und 6 Hydroxyl-Gruppen untersucht. In Abbildung 4-1 (C) sind die beiden Tetrole, namentlich das (2*R*, 3*S*, 4*S*, 5*S*, 6*R*, 7*S*, 8*R*, 9*R*)-1-Benzoyloxy-2,4,6,8-tetramethylundecan-3,5,7,9-tetrol (*syn*) und das (2*R*, 3*R*, 4*S*, 5*S*, 6*R*, 7*R*, 8*R*, 9*R*)-1-Benzoyloxy-2,4,6,8-tetramethylundecan-3,5,7,9-tetrol (*anti*), dargestellt. Die im Folgenden verwendete Nomenklatur setzt sich aus der Anzahl der OH-Gruppen und der Endung für eine Alkoholfunktion zusammen, es wird daher von Diolen  $n = 2$ , Tetrolen  $n = 4$  und Hexolen  $n = 6$  gesprochen.

Zur Überprüfung der oben genannten Netzwerkcharakteristika wurden quantenmechanische DFT-Rechnungen der Molekularstrukturen für beide Tetrole bei 0 K durchgeführt [3]. Bei diesen zeigte sich, dass im Falle des *anti*-Tetrols ein stark verdrehtes Molekül vorliegt, dessen H-Brückennetzwerk instabil ist, unter hoher Spannung steht und die OH-Streckschwingungen überwiegend auf den vier Hydroxyl-Gruppen lokalisiert sind. Die gleiche DFT-Methode liefert für das *syn*-Tetrol eine Energieminimumstruktur mit einer nahezu perfekten linearen Anordnung der OH-Gruppen, die eine H-Brückenkette bilden. Die benachbarten OH-Dipole sind dabei in einer Kopf-Schwanz-Anordnung parallel angeordnet, die deren gegenseitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung optimiert. Diese kooperative Anordnung der Hydroxyl-Gruppen und die stärkeren Kopplungen zwischen den involvierten OH-Oszillatoren delokalisiert alle OH-Streckschwingungsmoden entlang des H-Brücken Netzwerks. Der Schwingungscharakter der vier Streckschwingungen wird bei 0 Kelvin am besten als Normalmode beschrieben [3].

Weiterhin ist es denkbar, dass in den längerkettigen *syn*-Polyolen die Ausbildung eines Schwingungsexzitons vorliegt [54,81,78]. Bezieht man sich auf die 0 K DFT-Rechnungen, fällt das *anti*-Tetrol in die Kategorie der schwach gekoppelten lokalen Oszillatoren, was zu vier lokalen OH-Streckschwingungsmoden führt. Das *syn*-Tetrol hingegen repräsentiert ein System mit vergleichsweise stark gekoppelten Oszillatoren, das als eine delokalisierte kollektive Vibration mit vier OH-Normalmoden beschrieben werden kann [103,104,105].

Formal betrachtet besitzen die *syn*-Polyole eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit mit gekoppelten elektronischen Chromophoren [106,107] (sogenannten J-Aggregaten), in denen die elektronischen Eigenzustände über einen räumlich ausgedehnten Stapel von Molekülen, die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zusammengehalten werden, delokalisiert sind. Die Vibrationseigenzustände des *syn*-Tetrols sind ebenfalls über die Gesamtheit an OH-Oszillatoren delokalisiert und durch die gleichen Wechselwirkungen parallel ausgerichtet [2].

Genau wie in J-Aggregaten befinden sich die Übergangsdipole in einer Kopf-Schwanz-Orientierung und alle Nächste-Nachbar-Kopplungen sind negativ [106,107]. Um die Bedeutung der Übergangsdipolkopplung für die 0 K Struktur des *syn*-Tetrols zu überprüfen, wurden die aus den DFT-Rechnungen erhaltenen Normalmoden mit den Vorhersagen eines einfachen Exziton-Modells verglichen. Die vier Normalmodenfrequenzen des *syn*-Tetrols betragen  $3404 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3459 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3487 \text{ cm}^{-1}$  und  $3494 \text{ cm}^{-1}$ , die Dipolstärke beträgt 0.393 D, 0.206 D, 0.171 D und 0.104 D [2]. Die Übergangs-Dipol-Dipol-Kopplungselemente können aus den Koordinaten der DFT-optimierten Struktur berechnet werden:

$$\beta_{ij} = \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - 3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j) |\vec{r}_{ij}|^{-5} \quad 4-1$$

Hierbei bezeichnen  $\vec{\mu}_i$  und  $\vec{\mu}_j$  die Übergangsdipole der miteinander koppelnden Hydroxyl-Positionen  $i$  und  $j$ , der sie verbindende Vektor ist  $\vec{r}_{ij}$ . Weiterhin wird vorausgesetzt, dass das Übergangsdipolmoment der einzelnen Hydroxyl-Gruppen mit einer Stärke von 0.196 D exakt entlang der OH-Bindung verläuft. Dieser Wert entspricht dem mittleren Übergangsdipolmomenten der *anti*-Tetrol OH-Streckschwingungen mit überwiegendem Lokalmodencharakter. Mit diesen Werten wurden die nächsten Nachbar-Kopplungen bestimmt zu  $\beta_{1,2} = -16.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta_{2,3} = -15.8 \text{ cm}^{-1}$  und  $\beta_{3,4} = -16.4 \text{ cm}^{-1}$ . Die übernächsten Nachbar-Kopplungen betragen  $\beta_{1,3} = -2.2 \text{ cm}^{-1}$  und  $\beta_{2,4} = -2.0 \text{ cm}^{-1}$ . Der letzte benötigte Kopplungsterm zwischen den weitest entfernten OH-Gruppen beträgt  $\beta_{1,4} = -0.6 \text{ cm}^{-1}$ . Um das Exziton Modell weiter zu vereinfachen, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die beiden terminalen OH-Gruppen gleiche Schwingungsenergien besitzen  $E_1 = E_4$ . Stellt man die Ein-Exziton-Hamiltonmatrix auf, erhält man so:

$$H = \begin{bmatrix} E_1 & \beta_{1,2} & \beta_{1,3} & \beta_{1,4} \\ \beta_{1,2} & E_2 & \beta_{2,3} & \beta_{2,4} \\ \beta_{1,3} & \beta_{2,3} & E_3 & \beta_{3,4} \\ \beta_{1,4} & \beta_{2,4} & \beta_{3,4} & E_4 = E_1 \end{bmatrix} \quad 4-2$$

Die aus der DFT-Rechnung erhaltenen Frequenzen stellen die Energieeigenwerte der Hamilton-Matrix dar. Das Diagonalisieren dieser Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung der oben genannten Kopplungsterme und Frequenzen führt zu den einzelnen ortsabhängigen Vibrationsenergien (engl. site-energies)  $E_1 = E_4 = 3484 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2 = 3465 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_3 = 3412 \text{ cm}^{-1}$ . Die OH-Oszillatoren zwei und drei weisen Frequenzen auf, die niedriger als die der terminalen Hydroxyl-Gruppen sind, wie man es in solchen Wasserstoff-Brückenketten erwarten würde [51]. In der Tat stimmt der berechnete Wert für  $E_1$  und  $E_4$  gut mit denen von terminalen Hydroxyl-Gruppen kleiner Alkohol-Oligomeren überein [51]. Die aus der Diagonalisierung der Hamiltonmatrix aus Gleichung 4-2 resultierenden Eigenvektoren können dann benutzt werden, um die exzitonischen Übergangsdipole aus dem Satz der vier ortsabhängigen Übergangsdipole zu bestimmen. Die Übereinstimmung zwischen Normalmoden und Vibrationsexziton ist sehr gut, vgl. Abbildung 4-2. Dies deutet darauf hin, dass der vorherrschende Mechanismus, welcher die lokalen Hydroxyl-Oszillatoren in den linearen H-Brückenbindungsketten koppelt, in der Tat Übergangsdipolkopplung ist. Diese Interpretation wurde durch eine Hesse-Matrix-Rekonstruktion [108] bestärkt, die direkt auf die DFT-Ergebnisse unter Verwendung der Wasserstoffatom-Beiträge zu den Normalmoden angewendet wurde, um die exzitonische Wellenfunktion herzuleiten. Dieses Vorgehen führt zu den gleichen Ergebnissen und ortsabhängigen Vibrationsfrequenzen wie die zuvor beschriebene Methodik.



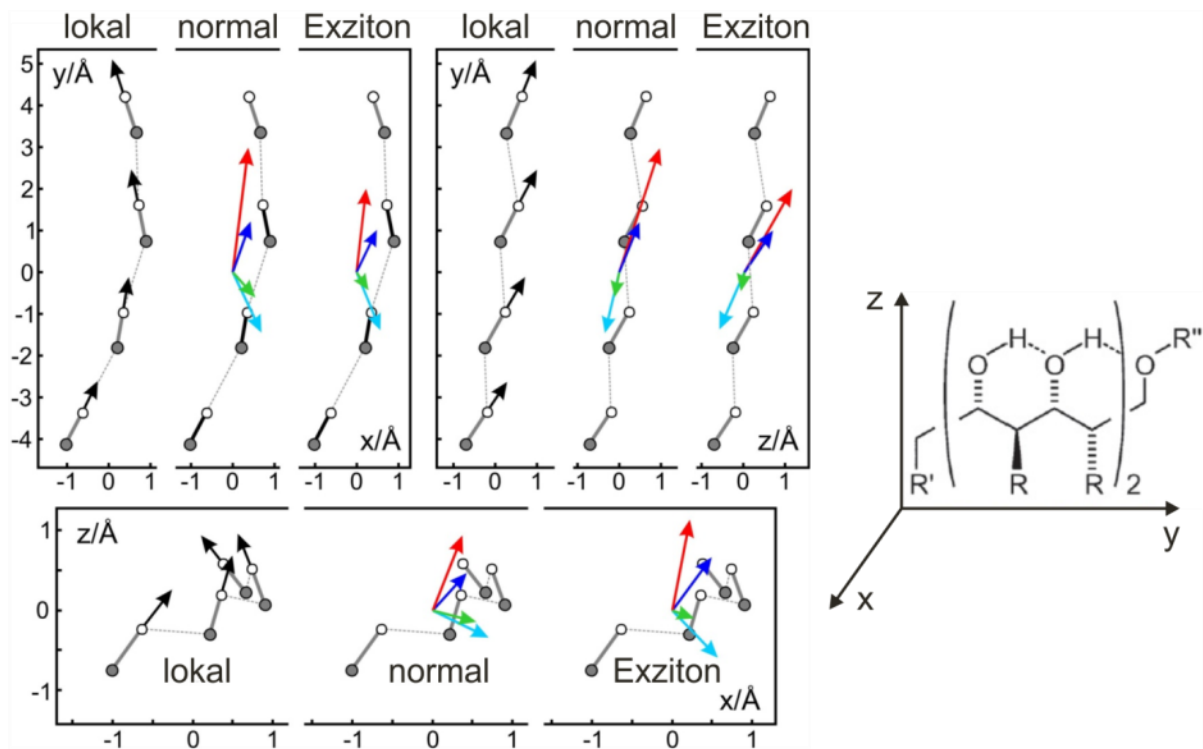


Abbildung 4-2: Blick auf die räumliche Anordnung der vier Hydroxyl-Oszillatoren des *syn*-Tetrols aus drei verschiedenen Perspektiven. Die grauen und weißen Kreise repräsentieren die Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Die grauen durchgezogenen Linien die OH-Bindungen, die grauen gestrichelten Linien Wasserstoff-Brückenbindungen. Die Lokalmode Übergangsdipole sind durch Pfeile dargestellt, genau wie die der Normal-Moden und des OH-Streckschwingungs-Exzitons.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Lösungsmittel-Umgebung bei Temperaturen oberhalb von 0 K auf die Molekularstruktur der Tetrole mit Hilfe von Langevin-Molekular-Dynamik-Simulationen untersucht [3]. Im Fall des *anti*-Tetrols finden bei Raumtemperatur innerhalb eines Intervalls von 1 ps mehrere H-Brücken-Bildungen und -Auflösungen statt. Im Gegensatz dazu bleibt das H-Brücken Netzwerk im *syn*-Tetrol über mehrere 10 ps intakt und Bindungs-Brüche treten nur sporadisch auf [3]. Nichts desto trotz finden auch im *syn*-Tetrol schnelle Strukturfluktuationen statt. Dies führt zu diagonaler und nichtdiagonaler Unordnung in den Einexziton-Hamiltonoperatoren [78]. Eine Möglichkeit die Amplituden dieser Fluktuationen zu bestimmen, liefern die antidiagonalen Linienbreiten der 2D-Spektren, auf die weiter unten noch näher eingegangen wird. Die im späteren Verlauf gezeigten experimentellen Daten weisen darauf hin, dass das bisher Gesagte auch auf die länger-kettigen Polyole zutrifft (vgl. Kapitel 4.4). Allein die Dirole bilden hier eine Ausnahme. Zum einen stehen bei ihnen nur zwei OH-Gruppen für die Bildung von H-Brücken zur Verfügung, was eine mögliche Delokalisierung natürlich räumlich begrenzt. Zum anderen scheint die vergleichsweise kurze Alkankette nur bedingt in der Lage zu sein, unterschiedliche Vorzugsgeometrien für beide Diastereomere zu generieren (vgl. Kapitel 4.4.1).

## 4.2. Statische Infrarotspektren der Polyole

Die statischen Infrarotabsorptionsspektren der in dieser Arbeit untersuchten und in  $\text{CDCl}_3$  gelösten Polyole sind in Abbildung 4-3 dargestellt. Alle sechs verwendeten Polyalkohole weisen eine Tendenz zur Aggregation auf (siehe Abschnitt 4.3) [52]. Die hergestellten Lösungen entsprechen Konzentrationen von 5 bis 7.5 mmol pro Liter, bei der eine Cluster-Bildung ausgeschlossen werden kann, siehe Kapitel 4.3. Sämtliche Spektren sind auf das Maximum der OH-Resonanz normiert. Betrachtet man die Bandenform der all-*syn*-Polyole, stellt man mit zunehmender Kettenlänge eine Verschiebung des OH-Streckschwingungsmaximums zu niedrigeren Frequenzen und eine Erhöhung der Halbwertsbreite fest. Im Gegensatz dazu, bleibt die maximale Resonanzfrequenz der all-*anti*-Polyole mehr oder weniger konstant, wie Abbildung 4-3 zeigt. Man stellt lediglich eine Zunahme der Halbwertsbreite zwischen Diolen und Tetrolen/Hexolen fest. Letztere weisen zudem eine stark asymmetrisch abfallende niederfrequente Flanke auf. Wegen der unterschiedlichen Bandenformen ist von grundlegend verschiedenen Linienverbreiterungsmechanismen zwischen *syn*- und *anti*-Polyolen auszugehen. Die Intensität der freien OH-Oszillatoren ist vor allem bei *anti*-Tetrol und *anti*-Hexol stark erhöht im Vergleich zu ihren *syn*-Diastereomeren. Aufgrund der gezeigten Tendenzen kann man generell von einem schwächeren H-Brückennetzwerken der *anti*-Polyole gegenüber ihren jeweiligen Diastereomeren sprechen.

Zusätzlich verändert sich das Verhältnis von CH- zu OH-Streckschwingungsbande anders, als man es unter Berücksichtigung der Anzahl an CH- und OH-Oszillatoren erwarten würde. In Tabelle 4-1 sind sowohl die Verhältnisse der CH- zu OH-Schwingungsanzahl, als auch die Flächenverhältnisse der jeweiligen Absorptionsbanden für alle untersuchten Polyole angegeben. Die Integrationsgrenzen zur Flächenberechnung betragen für die CH-Absorptionen  $2760\text{ cm}^{-1}$  und  $3140\text{ cm}^{-1}$  und für die OH-Absorptionen  $3150\text{ cm}^{-1}$  und  $3650\text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin wurde ein Faktor berechnet, der angibt, wie stark die gemessene OH-Gruppen-Intensität gegenüber der tatsächlichen Anzahl erhöht ist. Am Beispiel des *syn*-Diols soll dies nun erläutert werden. Im *syn*-Diol-Molekül sind 23 CH-Gruppen und zwei OH-Gruppen vorhanden, es existieren also 11.5-mal mehr CH-Gruppen als OH-Gruppen. Aufgrund unterschiedlicher Übergangsdipolmomente der CH- und OH-Streckschwingungs-Fundamentalen ist die gemessene Intensität nicht proportional zur Anzahl der funktionellen Gruppen. Daher ist das gemessene Flächenverhältnis von CH- zu OH-Gruppen nur 1.2:1.

Die OH-Gruppen weisen also weit höhere Übergangsdipolmomente auf als die CH-Gruppen, was nicht verwunderlich ist. Der verbleibende Tabellenwert, namentlich Faktor A/G, besagt, dass im *syn*-Diol die OH-Gruppen 9.6-mal mehr Fläche aufweisen, als man vom reinen Zahlenverhältnis CH:OH erwarten würde.

Polyol	CH-Gr.	OH-Gr.	Anzahl CH:OH	Gemessen CH:OH	Faktor A/G
<i>syn</i> -Diol	23	2	11.5:1	1.2:1	9.6
<i>syn</i> -Tetrol	33	4	8.25:1	0.75:1	11
<i>syn</i> -Hexol	43	6	7.2:1	0.5:1	14.4
<i>anti</i> -Diol	23	2	11.5:1	1.24:1	9.3
<i>anti</i> -Tetrol	33	4	8.25:1	1.05:1	7.8
<i>anti</i> -Hexol	43	6	7.2:1	1.1:1	6.5

Tabelle 4-1: Vergleich der Absorptionsbanden Integrale aller Polyole mit dem aus den reinen Zahlenverhältnissen von CH und OH-Gruppen.

Unter der Voraussetzung, dass die CH-Rückgratlänge keinen großen Einfluss auf die IR-Aktivität der CH-Streckschwingung hat, kann der Faktor A/G verwendet werden, um die verschiedenen Polyole untereinander hinsichtlich der Übergangsdipolstärke der OH-Gruppen zu vergleichen. Interessanterweise steigt die OH-Intensität der *syn*-Polyole gegenüber der CH-Intensität deutlich stärker mit der Kettenlänge an, als man durch das Einfügen zusätzlicher Hydroxylgruppen erwarten sollte. Man sieht eine Zunahme des Faktors A/G von 9.6 im *syn*-Diol auf 11 beim *syn*-Tetrol und 14.4 im *syn*-Hexol. Dies spricht für starke Nicht-Condon-Effekte, die zu erhöhten OH-Streckschwingungsabsorptionen führen, ausgelöst durch Änderungen der Übergangsdipolstärke. Dieses Verhalten ist für wasserstoffverbrückte Systeme typisch [14,109,110]. All diese Beobachtungen weisen auf die Ausbildung eines ausgedehnten H-Brücken-Netzwerkes innerhalb der *syn*-Polyole hin, das umso stärker wird, je mehr OH-Oszillatoren daran partizipieren. Die Bandenform ist dabei für alle drei *syn*-Spezies annähernd gaußförmig, siehe Abbildung 4-3. Eine zweite Absorptionsbande bei  $3610\text{ cm}^{-1}$ , was in etwa der symmetrischen OH-Streckschwingungs-Frequenz von Alkohol-Monomeren in nicht-polaren Lösungsmitteln entspricht [111], verliert mit zunehmender Hydroxyl-Gruppenanzahl an Intensität. OH-Gruppen, die bei dieser Frequenz absorbieren, verfügen über keine Wasserstoffbrücke zu benachbarten Hydroxylgruppen und werden daher als „freie“ OH-Oszillatoren bezeichnet. Daraus kann man schließen, dass mit zunehmender Kettenlänge ein Wasserstoffbrückenbruch seltener auftritt.

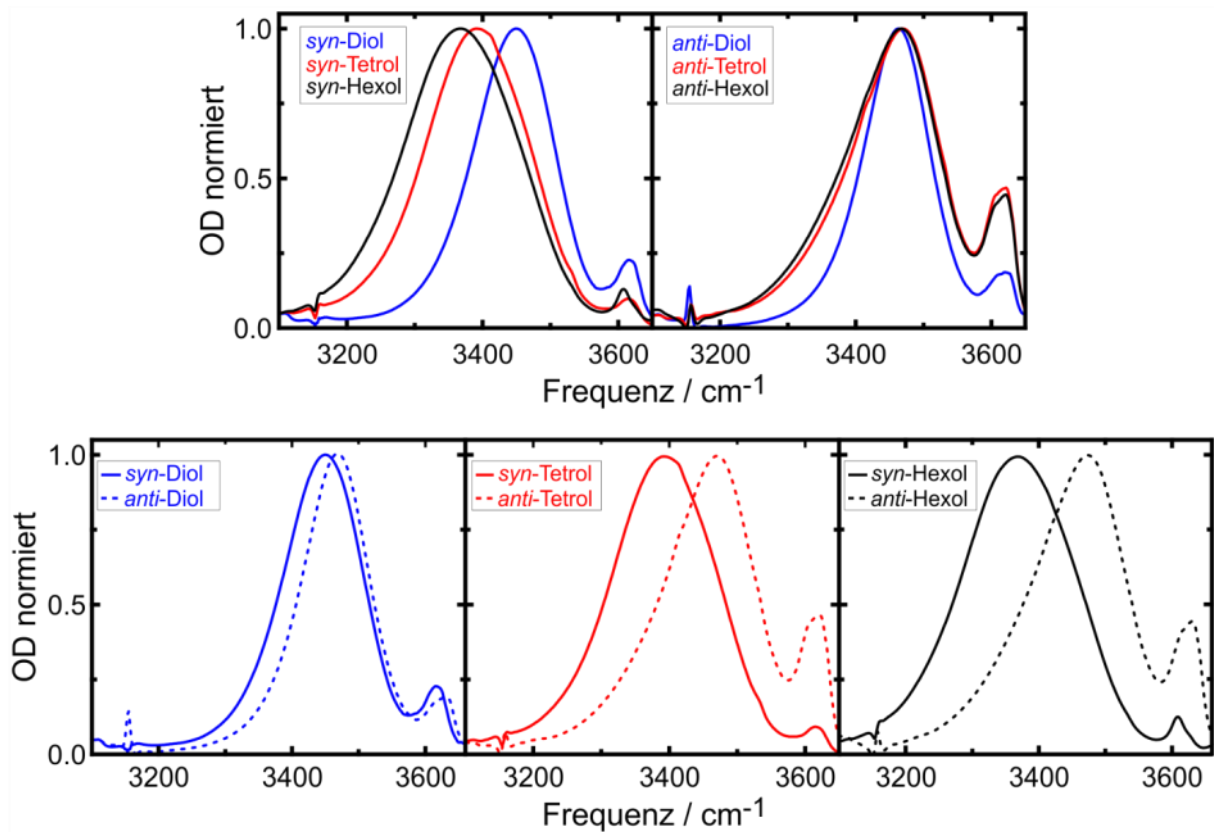


Abbildung 4-3: Lineare Absorptionsspektren im OH-Streckschwingungsbereich aller untersuchten Polyole. Bei allen Spektren wurde eine Lösungsmittelkorrektur durchgeführt.

Das oben beschriebene Verhalten ist nur bedingt auf die beiden Diole übertragbar. Zum einen zeigen beide Diol-Spektren Absorptionsbanden der „gebundenen“ OH-Oszillatoren mit fast identischen Resonanzfrequenzen und ähnlichen Halbwertsbreiten. Die spektrale Lage des Maximums der *syn*-Diol-Bande ist nur um  $15\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der des *anti*-Diols verschoben. Zum anderen ist das Verhältnis von „freien“ zu „gebundenen“ Hydroxyl-Gruppen für beide Diole annähernd gleich.

### 4.3. Konzentrationsabhängige Spektren

Aufgrund der stereochemischen Orientierung entlang des Kohlenwasserstoffgrundgerüsts in den all-*anti*-Polyolen, könnte man vermuten, dass die breiten OH-Absorptionsbanden ihren Ursprung in der Bildung von Molekülaggregaten haben. Das Aggregieren zu Dimeren und Oligomeren würde zur Formierung starker intermolekularer H-Brücken führen, was wiederum eine Verschiebung der OH-Resonanz der beteiligten Hydroxyl-Gruppen zur Folge hätte. Da die Bildung höherer Aggregate abhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes ist, wurde der Einfluss der Konzentration auf die spektrale Form und Bandenlage der OH-Streckschwingungen exemplarisch an einer Reihe von *anti*-Tetrol-Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  untersucht. Für die verbleibenden Polyole wurden vergleichbare Konzentrationsreihen von Seehusen erstellt [52].

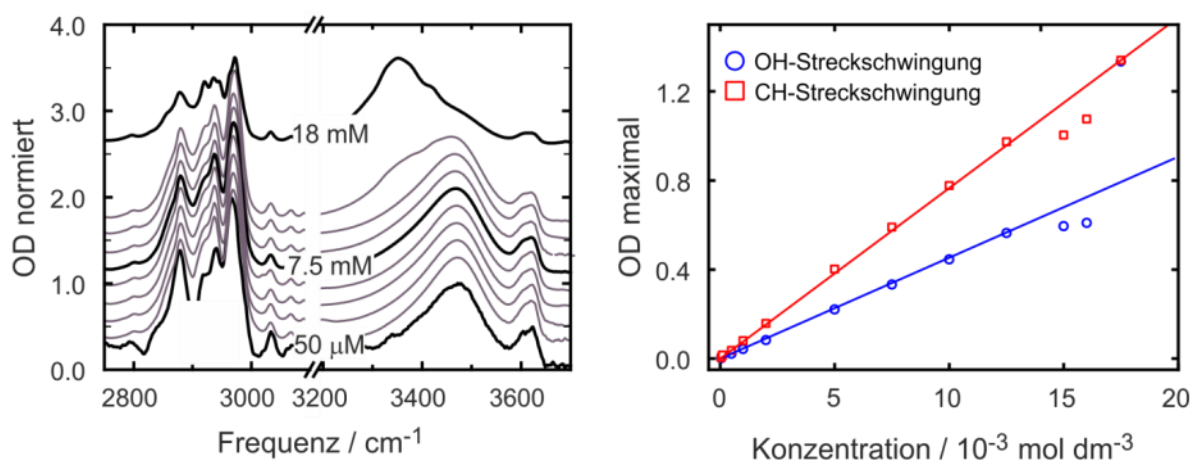


Abbildung 4-4: (Links) FTIR Spektren im OH- und CH-Streckschwingungsbereich von *anti*-Tetrol gelöst in  $\text{CDCl}_3$  bei Solvens-Konzentration von 0,05 mM, 0,1 mM, 0,5 mM, 1,0 mM, 2,0 mM, 5,0 mM, 7,5 mM, 10,0 mM, 12,5 mM, 15 mM und 18 mM (von unten nach oben). Für eine bessere Übersicht wurden die Spektren entlang der Ordinate verschoben. (Rechts) Maximale optische Dichte der OH- und CH-Streckschwingungsbanden als Funktion der Konzentration.

Abbildung 4-4 zeigt FTIR-Spektren für Solvens-Konzentrationen zwischen 0,05 mM und 18 mM. Für Konzentrationen unterhalb von 12,5 mM verläuft der Anstieg der OH- und CH-Streckschwingungsabsorption streng linear mit zunehmender Konzentration. Oberhalb dieser Konzentrationen bildet sich eine zusätzliche Absorptionsbande im niederfrequenten OH-Streckschwingungsbereich aus ( $3350 \text{ cm}^{-1}$ ), die bei der höchsten gemessenen Konzentration dominierend wird. Die starke Frequenzverschiebung und die Änderung im Verhältnis der CH- zu OH-Streckschwingungsabsorption lassen darauf schließen, dass sich Oligomere bilden, die über intermolekulare H-Brückenbindungen verfügen.

Diese sind sogar stärker als die intramolekularen H-Brücken im korrespondierenden *syn*-Polyol. Aufgrund des oben beschriebenen Lösungsverhaltens wurden alle zeitaufgelösten Messungen im Konzentrationsbereich zwischen 5 und 7.5 mM durchgeführt. Daher ist davon ausgehen, dass jegliche beobachtete H-Brückendynamik einen intramolekularen Ursprung hat.

#### 4.4. 2D-IR Spektren

Die Darstellung der gemessenen Pump-Probe-Daten erfolgt mit Konturliniendiagrammen, die Konstruktion dieser ist in Abbildung 4-5 anhand eines Beispiels ausführlich dargestellt. Auf der X-Achse ist die Abfrage- (Probefrequenz), auf der Y-Achse die Anregungsfrequenz (Pumpfrequenz) aufgetragen. Die Änderung der optischen Dichte  $\Delta OD$  wird im Konturdiagramm mit Farben gekennzeichnet, dabei entspricht blau negativen und rot positiven Signalbeiträgen. Alle aufgenommenen transienten Spektren einer bestimmten Verzögerungszeit werden ihrer Pumpfrequenz entsprechend entlang der Y-Achse angeordnet (in dieser Arbeit wurden je nach Molekül zwischen 30 und 40 Pumpfrequenzen verwendet). Exemplarisch sind drei Spektren unterschiedlicher Anregungsfrequenzen in Abbildung 4-5 (B) zu sehen. Bei dieser Darstellung wurde  $\Delta OD$  auf das Betragsmaximum des Konturdiagramms normiert. Eine diagonale Hilfslinie dient der Orientierung und markiert die Punkte im Diagramm, an denen Anregungs- und Abfragefrequenz gleich sind. Abbildung 4-5 (C) zeigt ein 2D-IR-Spektrum bei einer Verzögerungszeit von 0.7 ps am Beispiel des *syn*-Tetrols. Wie zu erwarten ist, siehe Kapitel 2.3, weist das 2D-Spektrum ein Grundzustandsausbleichen sowie eine um  $230\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen verschobene transiente Absorption auf. Ebenfalls gut zu erkennen ist die Knotenebene zwischen Ausbleichen und Absorption, in der die Änderung der optischen Dichte Null beträgt. Anhand der Streckung entlang der Diagonalen ist zu erkennen, dass im *syn*-Tetrol inhomogene Linienverbreiterungsmechanismen zum Gesamtspektrum beitragen (vgl. Kapitel 2.4). Im gezeigten Fall deutet sich schon kurze Zeit nach der Anregung eine Drehung der Ausbleichbande weg von Diagonalen an, wie die rote Hilfslinie in Abbildung 4-5 (C) zeigt. Dieser Effekt ist auch in den transienten Spektren, die nicht bei der maximalen Absorption angeregt wurden, als ein „Wandern“ des maximalen Ausbleichens entlang der Probefrequenz zu beobachten. Wie anhand der farbigen Pfeile Abbildung 4-5 (B) verdeutlicht, sieht man bei niedrigen (hohen) Anregungsfrequenzen, dass sich das Minimum im Vergleich zur Anregungsfrequenz mit zunehmender Zeit zu höheren (niedrigeren) Frequenzen verschiebt. Diese Entwicklung steht im Einklang mit dem, was man bei einem System, das spektraler Diffusion unterworfen ist, erwarten würde. Auffällig ist weiterhin, dass die transiente Absorption spektral breiter ist als die „gebrannten“ Löcher des  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  Übergangs. Letztere weisen zudem ein hohes Maß an Asymmetrie auf. Die Lösungsmittelbande bei etwa  $3160\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 4-5 (A) wurde bewusst dargestellt. Folgt man nämlich der gestrichelten schwarzen Linie bis zum Konturdiagramm erkennt man die Ausbildung eines Doppelpeaks im Bereich der transienten Absorption.

Diese Störung im 2D-Spektrum wird also durch das Lösungsmittel verursacht. Wie in Abbildung 4-5 (A) zu erkennen ist, besitzt die Lösungsmittelbande im Vergleich zum restlichen IR-Absorptionsspektrum eine hohe optische Dichte. Der Probepulserpuls wird dadurch stark abgeschwächt, was am Detektor zu sehr niedrigen Intensitäten (nahezu Null) im Spektralbereich um  $3150\text{ cm}^{-1}$  führt.

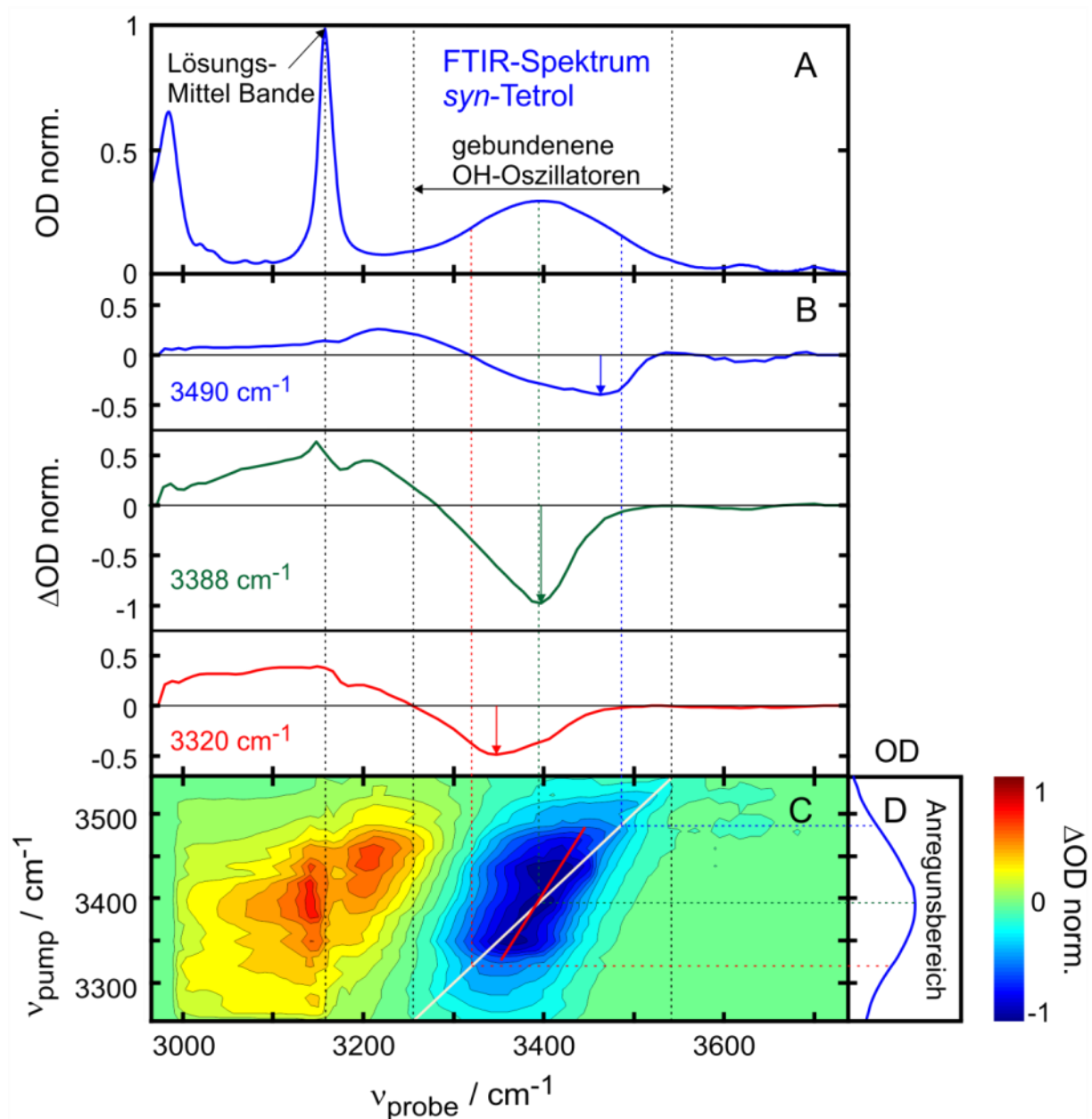


Abbildung 4-5: (A) Infrarotabsorptionsspektrum des *syn*-Tetrols ohne Lösungsmittel-Korrektur. (B) Transiente Spektren bei 3 repräsentativen Anregungsfrequenzen, Punkte maximalen Ausbleichens sind durch farbige Pfeile entsprechend der Anregungsfrequenz gekennzeichnet ( $T = 0.7\text{ ps}$ ). (C) Konturlinien-Diagramm für die Verzögerungszeit  $T = 0.7\text{ ps}$ , die durchgezogene weiße Linie markiert die Punkte im Spektrum an denen  $\nu_{\text{pump}} = \nu_{\text{probe}}$  ist, die Steigung der GB/SE-Bande wird durch die rote Linie verdeutlicht. (D) Spektraler Bereich der gebundenen OH-Oszillatoren der angeregt wurde, grüne, blaue, und rote gestrichelte Linien deuten die Position der transienten Spektren aus (B) im Kontur-Diagramm (C) an.



Um die Zeitauflösung des Experimentes nicht zu verschlechtern, wurden die Spektren der Probepulse so gelegt, dass die Lösungsmittelbande an dessen spektralen Rändern liegt. Daher ist das von der Messdatenerfassung aufgenommene elektrische Signal ungefähr so groß wie das Rauschen und die Offsetspannung des Detektors. Dies führt zu einem extremen Fehler in der Bestimmung der differentiellen optischen Dichte im spektralen Bereich der Lösungsmittelbande. Der beschriebene Doppelpeak wird daher als Messartefakt interpretiert und in den folgenden Darstellungen mit einem weißen Balken überdeckt.

#### 4.4.1. 2D-Spektren der Diole

Die Erstellung der Konturdiagramme für die Diole erfolgt analog der am Anfang des Kapitels 4.4 beschriebenen Prozedur. Abbildung 4-6 zeigt jeweils fünf repräsentative 2D-Spektren für *syn*- und *anti*-Diol zu verschiedenen Verzögerungszeiten  $T$ . Gut zu erkennen sind die transienten Absorptionen der gebundenen OH-Oszillatoren, lokalisiert zwischen  $3100\text{ cm}^{-1}$  und  $3300\text{ cm}^{-1}$ , sowie die GB/SE-Bande zwischen  $3300\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Die beiden Diole weisen untereinander ähnliche Konturdiagramme auf, wenn man von den unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen absieht.

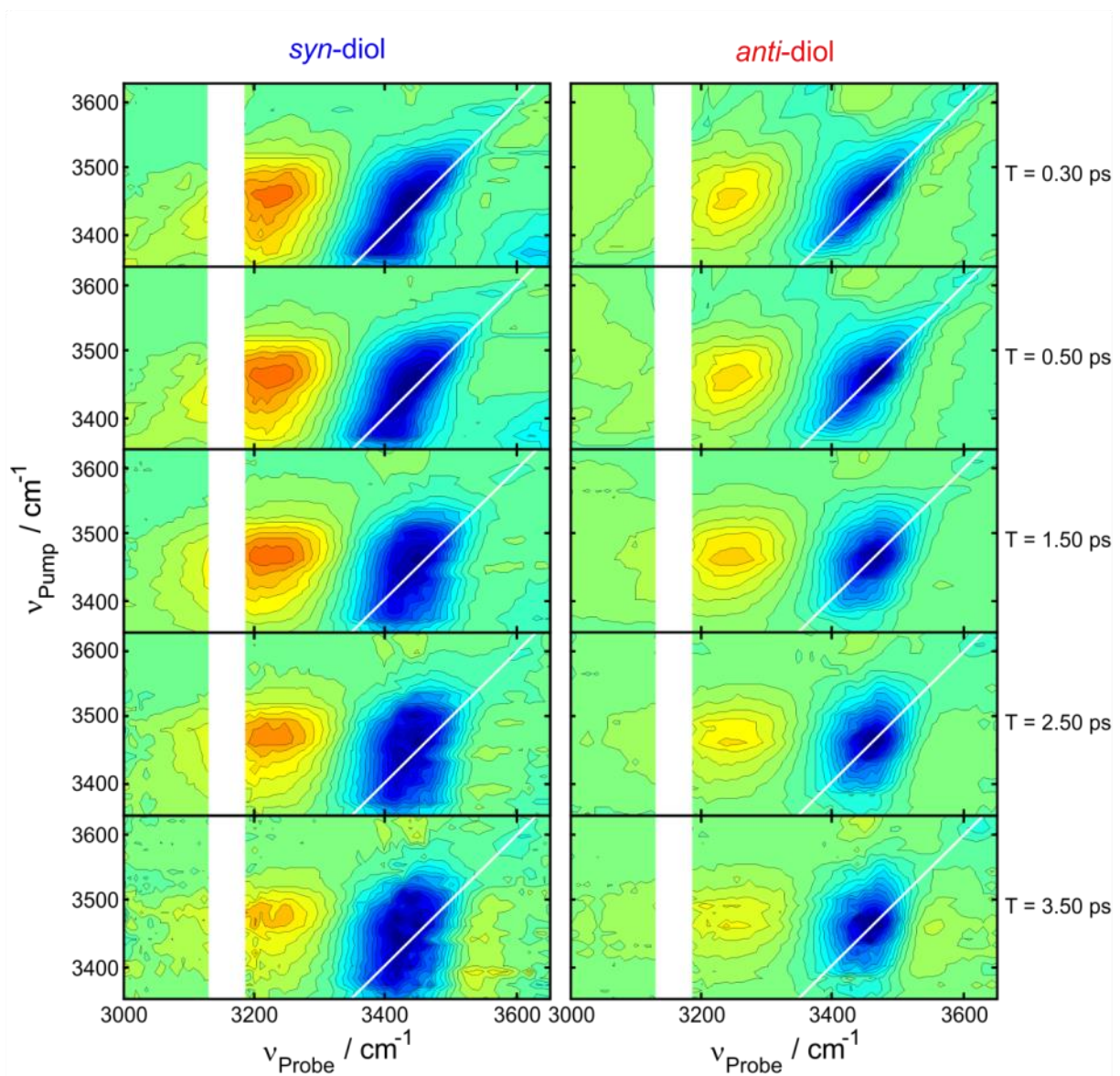


Abbildung 4-6: Konturdiagramme der Diole für 5 repräsentative Verzögerungszeiten. Die Signalintensitäten sind jeweils auf das Betragsmaximum der differentiellen optischen Dichte normiert, rote Konturen stehen für positive Signalbeiträge, blaue für negative.

Besonders gut ist dies bei Verzögerungszeiten größer als 0.5 ps zu erkennen. Die transienten Absorptionen beider Spezies sind ab 1.5 ps in Bandenform und spektraler Bandbreite gleicher Gestalt. Weiterhin ist das Signal des ausgebleichenen  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  Übergangs entlang der Diagonalen gestreckt, dabei sind keine großen Unterschiede zwischen *syn*-Diol und *anti*-Diol zu sehen. Es ist davon auszugehen, dass die OH-Streckschwingungsresonanzen in beiden Fällen inhomogen verbreitert sind. Ein schwaches anwachsendes Absorptionssignal bei einer Probefrequenz von etwa  $3550\text{ cm}^{-1}$  erscheint etwa zum gleichen Zeitpunkt in den 2D-Spektren (ab 1.5 ps). Auf die Interpretation dieses Signals wird in Kapitel 4.4.2 ausführlicher eingegangen. Beide Diolen weisen zudem relativ kleine Signale im Frequenzbereich der freien OH-Oszillatoren bei  $3610\text{ cm}^{-1}$  auf. Die diagonal-anharmonische Verschiebung der zugehörigen transienten Absorption beträgt ca.  $175\text{ cm}^{-1}$ .

Für beide Diolen wurden die 2D-Spektren mit den in Kapitel 2.7 vorgestellten Auswertungsmethoden analysiert. Den zeitlichen Verlauf der Elliptizität zeigt Abbildung 4-7 (A). Ein rasches Abklingen der Elliptizität bis zum Zeitpunkt  $T = 3\text{ ps}$  ist sowohl im *anti*- als auch im *syn*-Diol vorhanden. Danach verbleibt im Falle des *syn*-Diols eine im Rahmen der Messgenauigkeit konstante Restelliptizität von 0.4 für  $T \rightarrow \infty$ . Im Gegensatz dazu steigt die Elliptizität im *anti*-Diol leicht an. Eine monoexponentielle Anpassung an die experimentellen Daten liefert Korrelationszeiten von  $\tau_s = 1.02\text{ ps} \pm 0.09\text{ ps}$  für das *syn*-Diol und  $\tau_a = 1.00\text{ ps} \pm 0.15\text{ ps}$  für das *anti*-Diol. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind beide Zeiten also identisch. Wie in Abbildung 4-7 (A) zu erkennen ist, wurden der Wiederanstieg der Elliptizität ab  $T = 6\text{ ps}$  für die Anpassungen nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse nach der  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ -Methode sind in Abbildung 4-7 (B) dargestellt. Zu frühen Verzögerungszeiten zeigen beide Diolen eine ausgeprägte Drehung der ausgebleichenen  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  Bande. Dabei besitzt das *anti*-Diol etwas größere Werte der  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  zu frühen Verzögerungszeiten. Erneut wurde eine monoexponentielle Anpassung gewählt, um die experimentell ermittelten Daten zu reproduzieren. Die Korrelationszeiten nach der  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ -Methode betragen  $\tau_s = 1.4\text{ ps} \pm 0.2\text{ ps}$  und  $\tau_a = 0.95\text{ ps} \pm 0.08\text{ ps}$ . Vergleicht man diese Zahlenwerte mit denen, die aus der Auftragung der Elliptizität erhalten wurden, liegen sie in derselben Größenordnung.

Bei der oben beschriebenen Anpassung des Ausbleichsignals durch Ellipsen, wird auch der Schwerpunkt Letzterer im Koordinatensystem der Pump- und Probe-Achse als Funktion der Zeit ermittelt.

Es ergeben sich Werte Paare  $ME(\nu_{pu}, \nu_{pr})$  (ME für engl. mean ellipse), die eine Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte repräsentieren. Trägt man die ermittelten Koordinaten der Probefrequenz  $ME(\nu_{pr})$  gegen die Verzögerungszeit auf, wie in Abbildung 4-7 Abbildung 4-10 (C) gezeigt, kann die Verschiebung des Schwerpunktes der GB/SE-Bande entlang der Probeachse dargestellt werden. Die Idee dieser Art der Auswertung ist es, die Relaxationsdynamik von der spektralen Diffusion zu entkoppeln. Unter der Voraussetzung von symmetrischer spektraler Diffusion (Gauß'sche Dynamik), also identischen symmetrischen Fluktuationsamplituden sollte sich das Maximum der angeregten Resonanz nur durch die Kombination aus Populationsrelaxation und anwachsendem Aufheizsignal verschieben. Eine ähnliche Auswertung wurde von Loparo *et. al* für die OH-Streckschwingung in HOD durchgeführt [112], hierbei wurde das Maximum der GB-Bande entlang der  $\omega_3$ -Achse (Probe-Achse) aufgetragen.

Der Verschiebung der Ellipsenschwerpunkte  $ME(\nu_{pr})$  als Funktion der Zeit ist annähernd synchron, die unterschiedlichen Startwerte sind nicht verwunderlich, denn auch die statischen Absorptionsspektren der beiden Diole weisen leicht unterschiedliche Maxima der OH-Resonanzen auf (Abbildung 4-7 (C)). Der Peak der OH-Resonanz im FTIR-Spektrum des *anti*-Diols liegt bei  $3464 \text{ cm}^{-1}$ , im *syn*-Diol ist dieser im Vergleich dazu zu niedrigeren Frequenzen verschoben ( $3450 \text{ cm}^{-1}$ ), vgl. Abbildung 4-3. Ähnlich wie im *anti*-Tetrol liegt der Schwerpunkt der Ellipse zu frühen Verzögerungszeiten nicht im Maximum der angeregten Resonanz, der Effekt ist allerdings kleiner und beträgt nur  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Der Schwerpunkt erreicht auch in diesem Fall um etwa 1.5 ps ein Maximum und fällt anschließend deutlich ab.

Die zeitliche Entwicklung der antidiagonalen Linienbreite ist ebenfalls eine geeignete Größe, um Rückschlüsse auf die Dynamik von spektraler Diffusion zu ziehen [113]. Insbesondere ist diese Methode dazu geeignet, die Frequenz-Fluktuationen hinsichtlich gaußscher oder nicht-gaußscher Dynamik zu analysieren. Für den Fall gaußscher Dynamik, sollte die zeitliche Entwicklung der antidiagonalen Linienbreite für alle Anregungsfrequenzen gleich sein [113]. Für die Anpassung der experimentellen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird ein Voigt-Profil verwendet (siehe Abbildung 4-7 (D und E)). Die Verwendung eines Voigt-Profiles ist erforderlich, da die antidiagonale Linienform einem Lorentz-Profil zu frühen Verzögerungszeiten entspricht, jedoch später in ein Gaußprofil übergeht.

Die Halbwertsbreite des Voigt-Profiles setzt sich dabei aus denen für Gauß- und Lorentzfunktion  $FWHM_G$  und  $FWHM_L$  nach folgender Näherungs-Formel zusammen [114]:

$$FWHM_{Voigt} = FWHM_L \cdot 0.5346 + \sqrt{0.2116 \cdot FWHM_L + FWHM_G^2} \quad 4-3$$

Die antidiagonalen Linienbreiten der beiden Diode verhalten sich sehr unterschiedlich, wie in Abbildung 4-7 (D) und (E) dargestellt. Dabei ist eine starke Anregungsfrequenzabhängigkeit im *syn*-Diol über den gesamten Verzögerungszeitraum zu erkennen. Die Anfangslinienbreiten zum Zeitpunkt  $T = 0.1$  ps weichen überraschend stark voneinander ab. Das *anti*-Diol zeigt zu frühen Verzögerungszeiten kleiner als 1.5 ps ähnliche antidiagonale Linienbreiten bei den drei gezeigten Anregungsfrequenzen (Abbildung 4-7 (E)). Ab Verzögerungszeiten von 1.5 ps zeigt sich dann allerdings ein anregungsfrequenzabhängiger Verlauf.

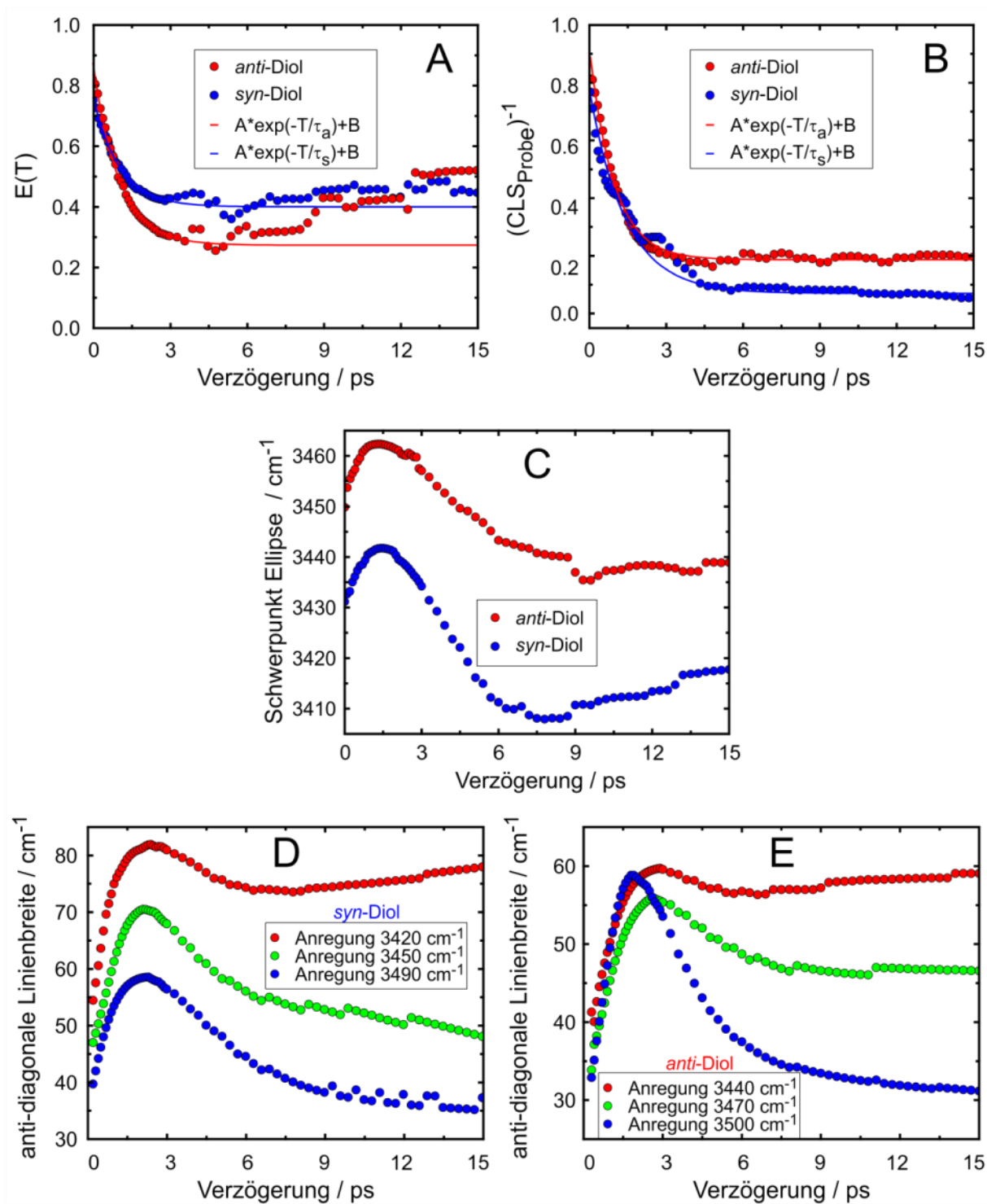


Abbildung 4-7: Vergleich der FFCF-Messgrößen Elliptizität und  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  von *syn*- und *anti*-Diol (A) und (B), sowie die zeitlichen Verläufe der Ellipsenschwerpunkte (C) und antidiagonalen Linienbreiten (D) und (E).

Die homogene Linienbreite kann durch einen Schnitt entlang der antidiagonalen-Achse, bei den frühesten Verzögerungszeiten quantifiziert werden [97,115]. Einen solchen Schnitt, jeweils durch das Maximum der Resonanz, zeigt Abbildung 4-8. Bei den beiden Diolen, wurden die homogenen Beiträge zur Gesamtliniensbreite mit  $40 \text{ cm}^{-1}$  (*syn*-Diol) und  $35 \text{ cm}^{-1}$  (*anti*-Diol) bestimmt. Die beiden Linienbreiten unterscheiden sich nicht besonders, der Unterschied beträgt lediglich  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Allerdings sind beide Werte höher als das FWHM der Anregungspulse ( $25 \text{ cm}^{-1}$ )

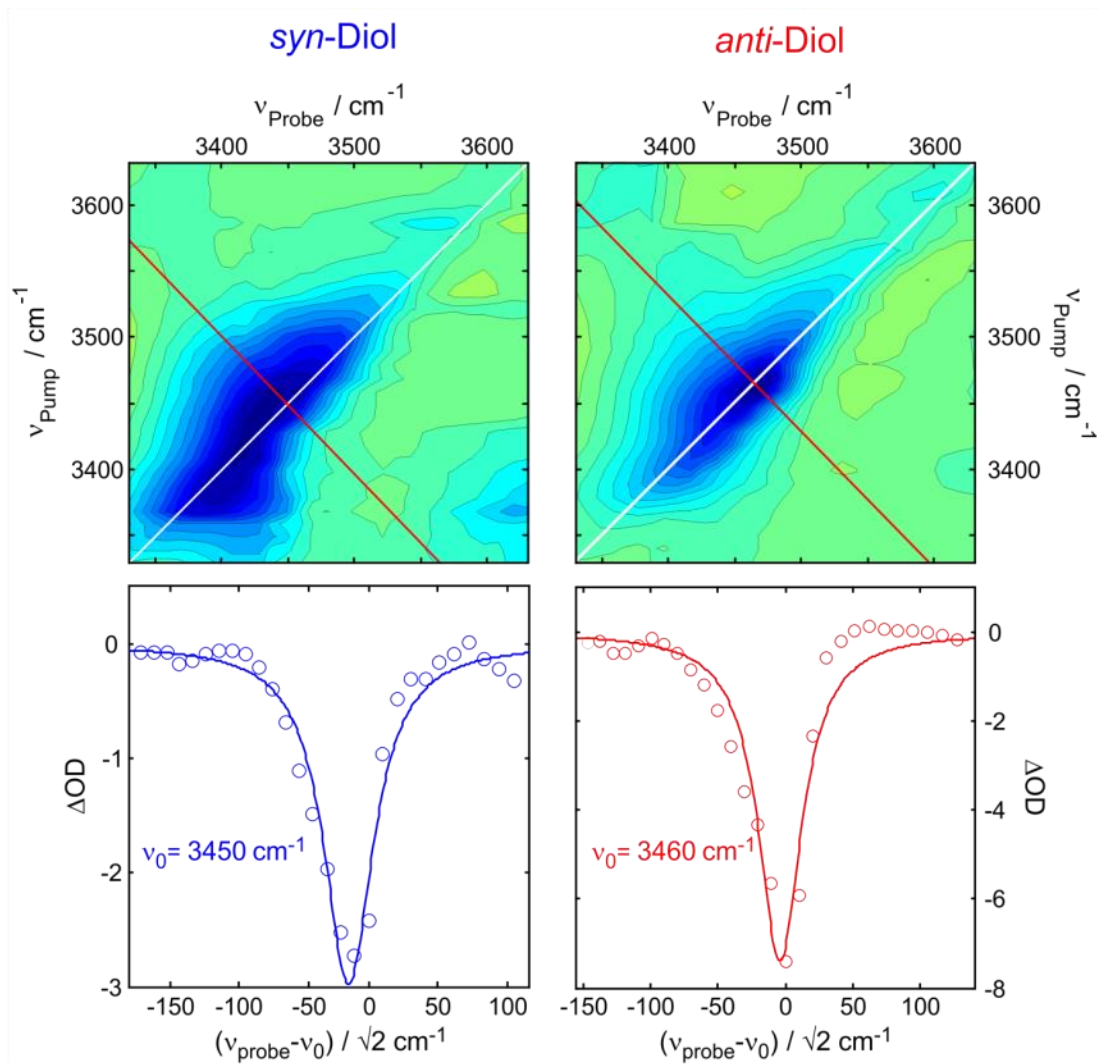


Abbildung 4-8: (Oben) Konturdiagramm der beiden Diolen für eine Verzögerungszeit von  $T = 0.3 \text{ ps}$ . (Unten) Antidiagonale-Schnitte im Bereich der Ausbleich-Bande sind durch Punkte dargestellt, die durchgezogenen Linien entsprechen Lorentz-förmigen Anpassungen mit Halbwertsbreiten von  $40$  und  $35 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.2. 2D-Spektren der Tetrole

Einen direkten Vergleich der 2D-IR-Spektren der Tetrol-Diastereomere für fünf verschiedene Verzögerungszeiten liefert Abbildung 4-9. Betrachtet man zuerst die frühen Verzögerungszeiten, in denen nahezu keine spektrale Entwicklung stattgefunden hat (0.3 ps), sind die generellen spektralen Charakteristika, die man bei einem Pump-Probe-Experiment erwarten würde, in beiden Spezies vorhanden. Zum einen ist dies eine Bande aus stimulierter Emission und des Grundzustandsausbleichen (blau). Das Betragsmaximum dieses Signals ist im *syn*-Tetrol bei ca.  $3380\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert, was dem Resonanzmaximum der gebundenen OH-Oszillatoren des linearen Absorptionsspektrums entspricht. Im *anti*-Tetrol liegt diese Bande bei höheren Frequenzen ca.  $3450\text{ cm}^{-1}$ , was ebenfalls mit der spektralen Position der gebundenen OH-Oszillatoren im linearen Absorptionsspektrum übereinstimmt. Zum anderen existiert eine zu niedrigeren Frequenzen verschobene transiente Absorption (rot), deren diagonal-anharmonische Verschiebung etwa  $230\text{ cm}^{-1}$  im *syn*-Tetrol und  $220\text{ cm}^{-1}$  im *anti*-Tetrol beträgt. Zusätzlich weist das 2D-Spektrum des *anti*-Tetrols eine zweite GB/SE-Bande bei einer Frequenz von  $3610\text{ cm}^{-1}$  auf, sowie eine zugehörige transiente Absorption mit einer deutlich kleineren diagonal-anharmonischen Verschiebung von ca.  $170\text{ cm}^{-1}$ . Diese Signalbeiträge stammen von den „freien“ OH-Gruppen, die keine Wasserstoffbrücken ausbilden. Weiterhin zeigen die GB/SE-Banden der gebundenen Hydroxyl-Gruppen beider Spezies eine Ausdehnung entlang der Diagonalen, verdeutlicht durch die eingezeichneten Ellipsen. Daraus lässt sich auf inhomogene Linienverbreiterungsmechanismen, die auf die OH-Oszillatoren der Tetrole wirken, schließen. Auf den ersten Blick ist die Streckung im *anti*-Tetrol stärker ausgeprägt. Die  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  (vgl. Kapitel 2.7), repräsentiert durch die roten Linien im 2D-Spektrum aus Abbildung 4-9, entspricht bei einer Verzögerungszeit von 0.3 ps im Fall des *anti*-Tetrols nahezu der Steigung der Diagonalen. Im Gegensatz dazu zeigt erstere im *syn*-Tetrol bereits eine signifikante Drehung aus der diagonalen Position heraus. Es kann dafür mehrere Ursachen geben: Eine höhere homogene Linienbreite, schnellere spektrale Diffusion oder eine Kombination aus beiden.

Bei der Analyse der weiteren Verzögerungszeiten in Abbildung 4-9 werden zusätzliche Unterschiede zwischen den beiden Diastereomeren deutlich. Betrachtet man die transiente Absorption der gebundenen Hydroxyl-Gruppen im *anti*-Tetrol, erkennt man eine hyperdiagonale Verdrehung ab Verzögerungszeiten größer als 0.5 ps. Eine mögliche Ursache ist eine mit zunehmender H-Brücken-Stärke steigende diagonal-anharmonische Verschiebung. Des Weiteren scheint die transiente Absorption bei Anregungen unterhalb von  $3400\text{ cm}^{-1}$  im



Vergleich zu einer hochfrequenten Anregung schneller abzuklingen. Dies kann ebenfalls eine wie oben beschriebene hyperdiagonale Drehung verursachen.

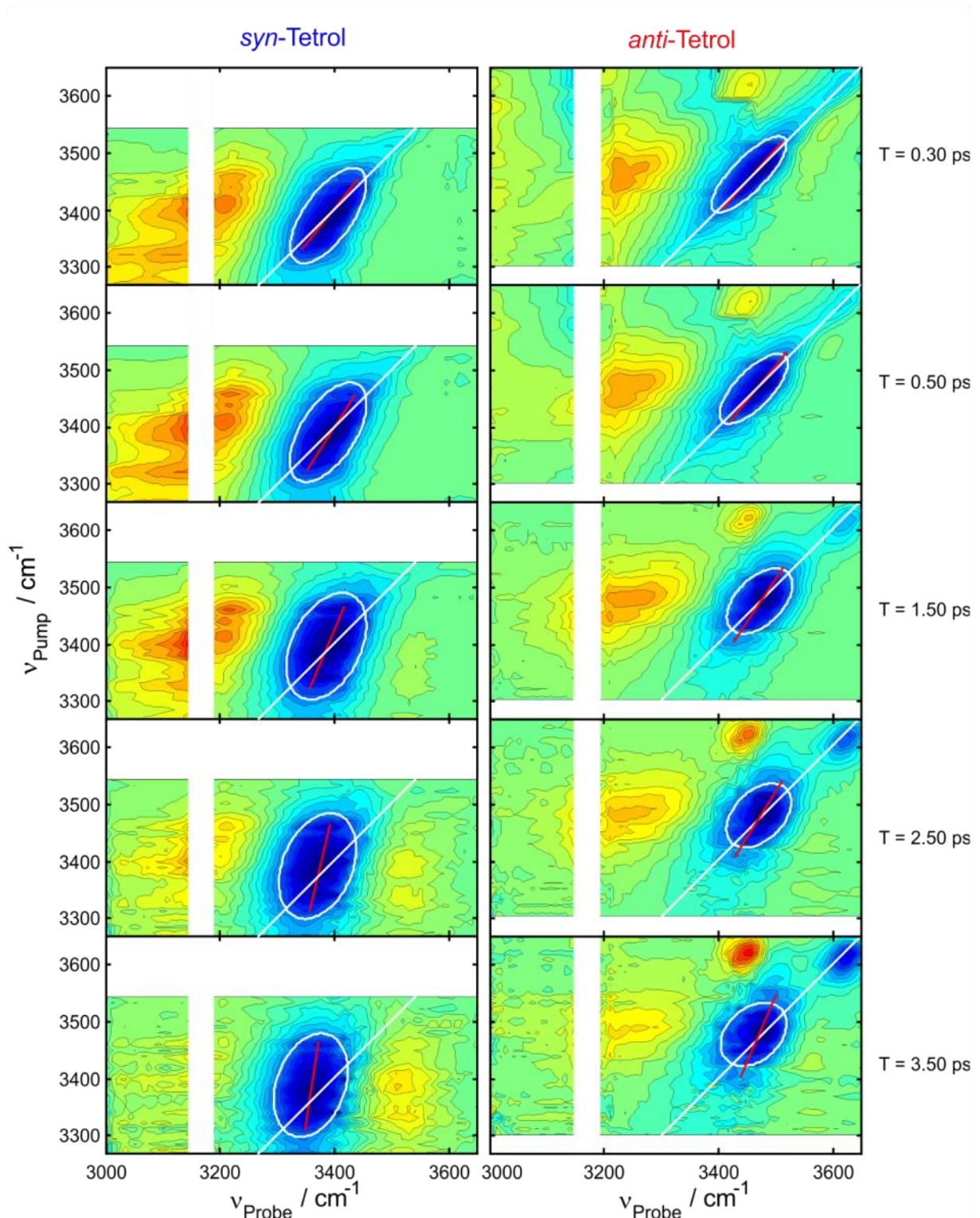


Abbildung 4-9: Vergleich der Tetrole zu fünf repräsentativen Verzögerungszeiten. Die weißen Ellipsen sind Anpassungen an die negativen Signalbeiträge bei 50% Signalintensität. Die roten durchgezogenen Linien stellen eine lineare Regression an die Betragsmaxima der GB/SE Bande dar (CLS<sub>Probe</sub> Methode). Um die störenden Einflüsse der Lösungsmittelbande zu überdecken, wurden die weißen Balken zwischen 3160 cm<sup>-1</sup> und 3200 cm<sup>-1</sup> eingefügt.

Mit zunehmender Verzögerungszeit werden die Signalbeiträge der freien OH-Spezies im *anti*-Tetrol dominanter, was darauf schließen lässt, dass die Wiederbevölkerung des Grundzustandes vergleichsweise langsam verläuft.

Im *syn*-Tetrol tritt bei Verzögerungszeiten ab 1.5 ps in Abbildung 4-9 ein zusätzliches Absorptionssignal auf, das bei Probefrequenzen zwischen 3500 und 3550  $\text{cm}^{-1}$  lokalisiert ist. Dieser Beitrag wird mit zunehmender Verzögerungszeit immer dominanter und erreicht ab Verzögerungszeiten  $> 5$  ps die Größenordnung der Signalamplituden von Grundzustand-ausbleichen und stimulierter Emission. Eine zu hohen Frequenzen verschobene Absorption bei ca. 3570  $\text{cm}^{-1}$  tritt auch im *anti*-Tetrol bei Verzögerungszeiten größer als 2.5 ps auf. Diese ist jedoch nur schwach zu erkennen und wird mit fortschreitender Zeit nicht so dominierend wie im *syn*-Tetrol. Es ist davon auszugehen, dass diese Signale ihren Ursprung in einem thermisch aufgeheizten Molekülensemble haben. Im Folgenden wird daher von einem Aufheizsignal gesprochen. Eine eingehende Auswertung dieser Signale erfolgt weiter unten.

Die in Abbildung 4-9 eingezeichneten Ellipsen zeigen an, dass beide Molekülspezies spektraler Diffusion unterworfen sind. Zu Beginn des Experimentes zeigt sich, wie oben bereits beschrieben, eine Ausdehnung entlang der Diagonalen. Mit fortschreitender Verzögerungszeit werden die Ellipsen kreisförmiger, die Längen der beiden Hauptachsen  $a$  und  $b$  nähern sich also an. Eine Auswertung der Daten mit Hilfe der Elliptizität der GB/SE-Bande des  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  Übergangs mit Gleichung 2-76 aus Kapitel 2.7, zeigt Unterschiede zwischen den beiden Tetrolen. In Abbildung 4-10 (A) ist die Elliptizität als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Zu Beginn des Experimentes ist die Anfangselliptizität im *anti*-Tetrol größer als im *syn*-Tetrol. Das in der Auftragung gezeigte Abklingverhalten kann in den gezeigten Fällen mono-exponentiell angepasst werden, die beiden Zeitkonstanten sind  $\tau_s = 1.3 \text{ ps} \pm 0.05 \text{ ps}$  (*syn*-Tetrol) und  $\tau_a = 0.85 \text{ ps} \pm 0.05 \text{ ps}$  (*anti*-Tetrol). Die verbleibende Restelliptizität für  $T \rightarrow \infty$  unterscheidet sich geringfügig. Bemerkenswert ist, dass sowohl die Konturlinien der *anti*- als auch *syn*-Tetrol-Bande selbst bei späten Verzögerungszeiten nicht kreisförmig werden. Daraus könnte man folgern, dass in beiden Systemen statisch inhomogene Linienverbreiterungsmechanismen Beiträge zu Gesamtspektrum leisten. Dies ist jedoch zumindest im *syn*-Tetrol nicht der Fall, wie weiter unten gezeigt wird. Wie im Grundlagenteil angesprochen ist ein Nachteil dieser Auswertungsform, dass die Bandenform des spektroskopischen Übergangs  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  stark von der diagonal anharmonischen Verschiebung abhängt [88].

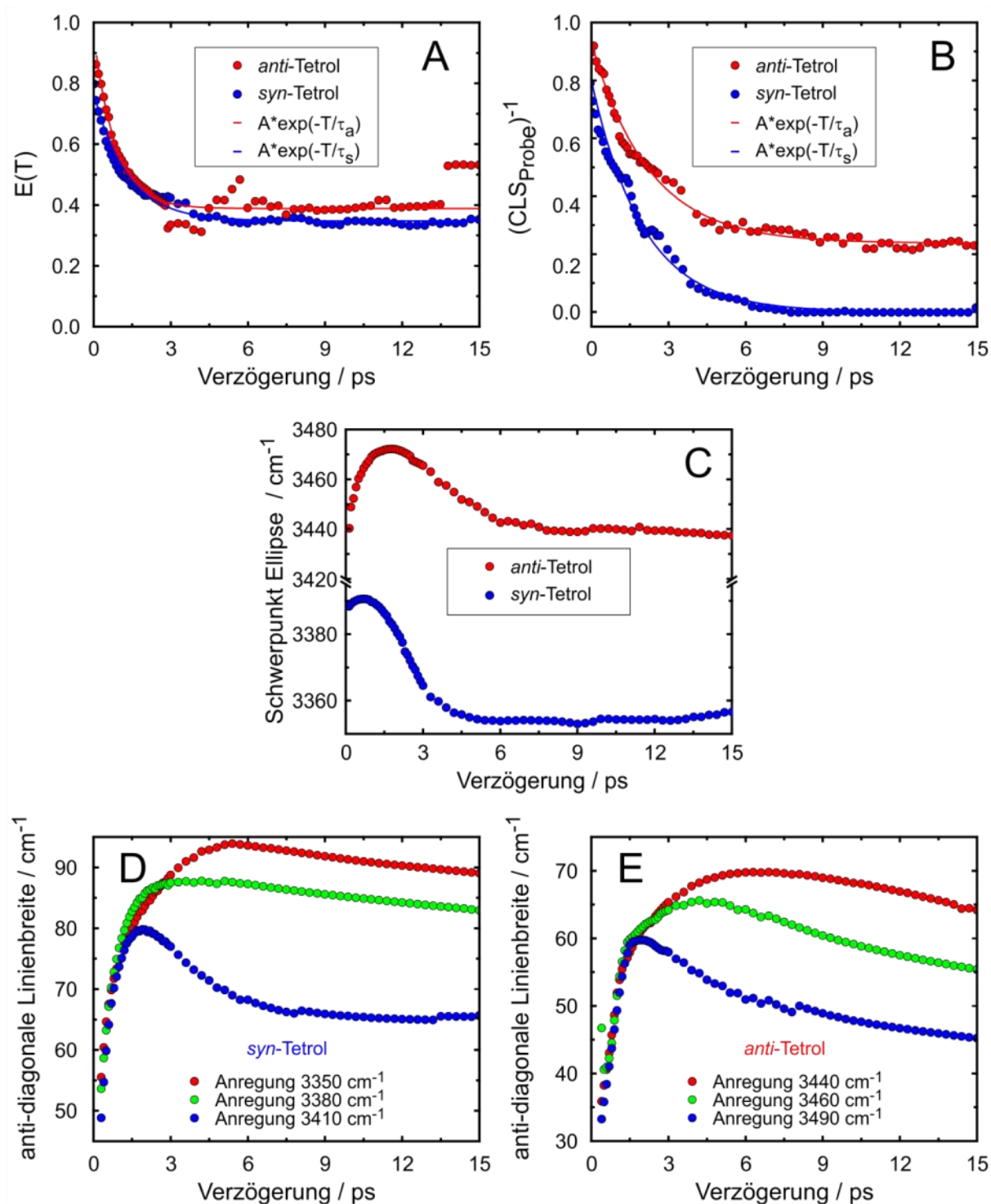


Abbildung 4-10: Vergleich der FFCF-Messgrößen Elliptizität (A) und  $CLS_{Probe}$  (B) von *syn*- und *anti*-Tetrol sowie die zeitlichen Verläufe der Ellipsenschwerpunkte (C) und antidiagonalen Linienbreiten (D) und (E).

Wie in Kapitel 2.7 gezeigt führen Anharmonizitäten kleiner als zwei volle Halbwertsbreiten der untersuchten Absorptionsbande zu sich aufhebenden Signalbeiträgen im Übergangsbereich zwischen transienter Absorption und der Kombination aus SE und GB. Dadurch kommt es zur Stauchung dieser Bande, was zwangsläufig zu kleineren Werten der

Hauptachse  $b$  führt und damit zu einer höheren Elliptizität, siehe Abbildung 2-20. Darüber hinaus schmälern zu späten Zeiten die hineinwachsenden Aufheizsignale zusätzlich noch die Bandenform entlang der Probe-Achse, was besonders gut bei einer Verzögerungszeit von 3,5 ps im 2D-Spektrum des *syn*-Tetrols zu sehen ist (Abbildung 4-9). Zusätzlich ist die ermittelte Ellipsenhauptachse  $a$  (vgl. Abbildung 2-18 Kapitel 2.7) bei späten Verzögerungszeiten nicht mehr parallel zur Diagonalen ausgerichtet. Im *syn*-Tetrol ist dieser Effekt nahezu direkt nach der Anregung zu beobachten. Daher können nicht mehr die reinen antidiagonalen und diagonalen Linienbreiten miteinander verglichen werden. Aus den genannten Gründen ist die Elliptizität keine geeignete Größe, um die FFCF über den gesamten zeitlichen Verlauf zu beschreiben.

Betrachtet man die Startwerte der Ellipsenschwerpunkte zur Verzögerungszeit  $T = 0$  in Abbildung 4-10 (C), fällt auf, dass im Fall des *anti*-Tetrols dieser nicht im Maximum der Absorptionsbande liegt ( $3470 \text{ cm}^{-1}$ ), sondern  $30 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Erst bei späteren Verzögerungszeiten um 1.5 ps liegt der Schwerpunkt der Bande tatsächlich bei der maximalen Resonanzfrequenz der gebundenen OH-Gruppen im stationären Absorptionsspektrum, um dann wieder langsam auf den Startwert abzufallen. Dieser Effekt ist im *syn*-Tetrol nicht zu beobachten, das Maximum der Resonanz beträgt  $3390 \text{ cm}^{-1}$ , die Abweichungen zu Beginn ( $T = 0$ ) betragen weniger als  $3 \text{ cm}^{-1}$  und liegen im Bereich der Messgenauigkeit. Danach verschiebt sich der Schwerpunkt zu niedrigen Frequenzen und verweilt schließlich bei  $3355 \text{ cm}^{-1}$ . Die zu frühen Zeiten verschobenen Ellipsenschwerpunkte im Fall des *anti*-Tetrols sind das Resultat der asymmetrischen Bandenform. Erstere repräsentieren näherungsweise den Flächenschwerpunkt der *anti*-Tetrol GB/SE-Bande und dieser liegt zu frühen Verzögerungszeiten nicht an der spektralen Position des maximalen Ausbleichens.

Die Auswertung nach der  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ -Methode [91,90] zeigt Abbildung 4-10 (B). Da in der vorliegenden Arbeit eine andere Achsen-Konvention verwendet wird als in den oben genannten Referenzen, ist die inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Bereits zum Zeitpunkt  $T = 0.1 \text{ ps}$  ist die GB/SE-Bande des *syn*-Tetrols deutlich aus der Diagonalen herausgedreht. Ab einer Verzögerung von 4 ps bis 5 ps ist die Drehung dann beendet und die Bande parallel zur Pump-Frequenz-Achse ausgerichtet. Dies ist ein Indiz dafür, dass die gesamte Bandbreite an unterschiedlichen Schwingungsresonanzen innerhalb der gebundenen OH-Oszillatoren durch spektrale Diffusion zugänglich ist, unabhängig von der Anregungsfrequenz der initial angeregten Schwingung. Daraus kann man schließen, dass

eine rein dynamisch inhomogen verbreiterte Bande vorliegt. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den bisher gemachten Aussagen, die auf der Auswertung der Elliptizität basieren. Betrachtet man den Verlauf der inversen  $CLS_{\text{Probe}}$  des *anti*-Tetrols in Abbildung 4-10 (B), bemerkt man für  $T = 0.1$  ps eine höhere Anfangssteigung als im *syn*-Tetrol und für  $T \rightarrow \infty$  einen signifikanten Restbetrag dieser Messgröße. Im direkten Vergleich zum *syn*-Tetrol scheint es innerhalb dieses Moleküls eine größere Rolle zu spielen, welcher OH-Oszillator angeregt wird. Diese Ergebnisse deuten auf statisch inhomogene Beiträge zur Linienform hin. Eine monoexponentielle Anpassung an die inverse  $CLS_{\text{probe}}$  zeigen die beiden durchgezogenen Linien in Abbildung 4-10 (B). Die ermittelte Abklingkonstante im *syn*-Tetrol beträgt  $\tau_s = 2.0 \text{ ps} \pm 0.07 \text{ ps}$  und im *anti*-Tetrol  $\tau_a = 2.3 \text{ ps} \pm 0.08 \text{ ps}$ . Diese Zahlenwerte weichen stark von den mit Hilfe der Elliptizität ermittelten Zeitkonstanten ab. Darüber hinaus würde man nach dieser Methode eine schnellere spektrale Diffusion im *syn*-Tetrol erwarten, also genau das gegenteilige Ergebnis im Vergleich mit der Elliptizitätsmethode.

Abbildung 4-10 (D) zeigt die ermittelten antidiagonalen Linienbreiten in Abhängigkeit der Verzögerungszeit für drei Anregungsfrequenzen im *syn*-Tetrol. Auffällig ist, dass zu frühen Zeiten bei allen Anregungsfrequenzen ähnliche Linienbreiten von  $52 \text{ cm}^{-1} \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurden, sich allerdings ab 2 ps die Halbwertsbreiten gänzlich anders entwickeln. Bei im Vergleich zum Maximum der OH-Resonanz von  $3380 \text{ cm}^{-1}$  hochfrequent verschobener Anregung ( $3410 \text{ cm}^{-1}$ ) fällt die Halbwertsbreite nach Erreichen eines Maximums von  $80 \text{ cm}^{-1}$  deutlich ab. Im Zentrum der Absorptionsbande ( $3380 \text{ cm}^{-1}$ ) erreicht sie einen Wert von  $87 \text{ cm}^{-1}$  und fällt anschließend nur leicht ab. Die größte Halbwertsbreite wurde im niederfrequent verschobenen Spektralbereich ( $3350 \text{ cm}^{-1}$ ) mit  $94 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Die antidiagonalen Linienbreiten des *anti*-Tetrols entwickeln sich zu frühen Zeiten abgesehen vom ersten Datenpunkt bei einer Anregungsfrequenz von  $3460 \text{ cm}^{-1}$  gleich, siehe Abbildung 4-10 (E). Genau wie beim *syn*-Diastereomer tritt ab 2 ps ein anregungsfrequenzabhängiger Verlauf der zeitabhängigen Halbwertsbreite auf. Im direkten Vergleich der beiden Tetrole sind die antidiagonalen Linienbreiten des *anti*-Tetrols geringer, der Anstieg zu Beginn des Experimentes ist jedoch ähnlich. Auch bei dieser Auswertungsmethode sind störende Einflüsse sowohl der transienten Absorption, als auch des Aufheizsignals vorhanden. So tritt das Auseinanderdriften der Halbwertsbreite in etwa zum selben Zeitpunkt auf wie das Aufheizsignal, was in den 2D-Spektren in Abbildung 4-9 bei  $T = 2.5$  ps bzw.  $T = 3.5$  ps zu sehen ist. Insgesamt deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass in den Tetrolen Nicht-Gauß'sche Dynamik vorliegt.

Die ermittelten Halbwertsbreiten der angepassten Lorentz-Profile betragen  $48 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  für das *syn*-Tetrol und  $28 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  für das *anti*-Tetrol (siehe Abbildung 4-11). In beiden Fällen ist die homogene Linienbreite größer als die spektrale Breite der Anregungspulse. Weiterhin ist erkennbar, dass die antidiagonale Linienform asymmetrisch ist, mit einer steilen hochfrequenten Flanke und einem langsamer abflachenden niederfrequenten Anteil. Dies ist im *syn*-Tetrol deutlicher ausgeprägt.

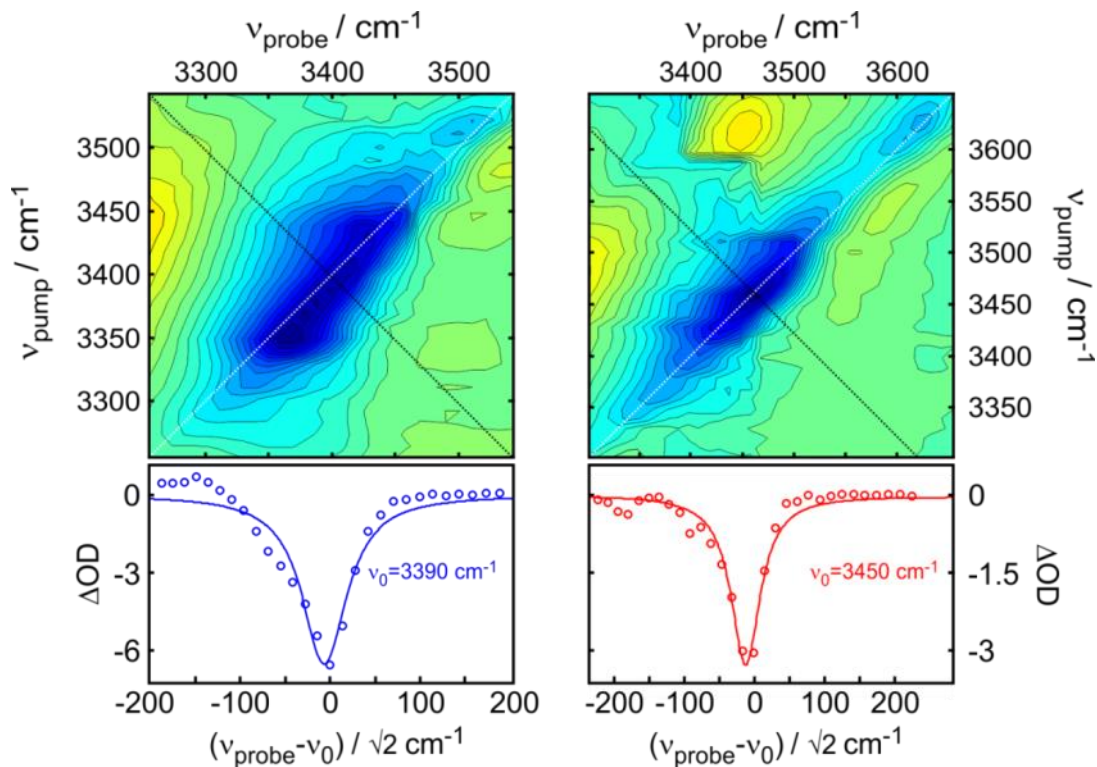


Abbildung 4-11: (oben) Ausschnittvergrößerung der 2D-IR-Konturdiagramme aus Abbildung 4-9 für die Verzögerungszeit  $T = 0.2 \text{ ps}$ . Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen die Messpunkte an, entlang derer der antidiagonale Schnitt geführt wurde. (unten) antidiagonaler Schnitt im Vergleich zu einer Anpassung mit Hilfe eines Lorentz-Profiles.

Bei der näheren Betrachtung der Tetrol-2D-Spektren zu späten Verzögerungszeiten, wie im Kontur-Diagramm von Abbildung 4-12 für  $T = 8 \text{ ps}$  dargestellt, fallen einige Besonderheiten auf. Konzentriert man sich zunächst auf das *syn*-Tetrol (links), stellt man fest, dass der erste angeregte Zustand  $|1\rangle$  vollständig verschwindet. Dies macht sich durch das Fehlen einer transienten Absorption des Überganges  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  im spektralen Bereich zwischen  $3000 \text{ cm}^{-1}$  und  $3200 \text{ cm}^{-1}$  bemerkbar. Dennoch ist ein ausgeprägter negativer Signalbeitrag im spektralen Bereich des Grundzustandes vorhanden, was darauf schließen lässt, dass dieser noch nicht vollständig wiederbevölkert ist. Vergleicht man nun die in Abbildung 4-12 gezeigten normierten transienten Spektren (oben), sind keine qualitativen Unterschiede in Abhängigkeit der Pumpfrequenz im *syn*-Tetrol feststellbar. Diese Beobachtung bestätigen noch einmal die

bisher getroffenen Aussagen über die Egalität der initialen Anregung. Darüber hinaus ist der hochfrequent verschobene positive Signalbeitrag im Verhältnis zu allen anderen spektralen Merkmalen gewachsen. Die Frage nach dem Ursprung dieses Signals liefern die normierten temperaturabhängigen Differenzspektren, die als durchgezogene Linien in Abbildung 4-12 eingezeichnet sind. Sie geben die Änderung des linearen Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

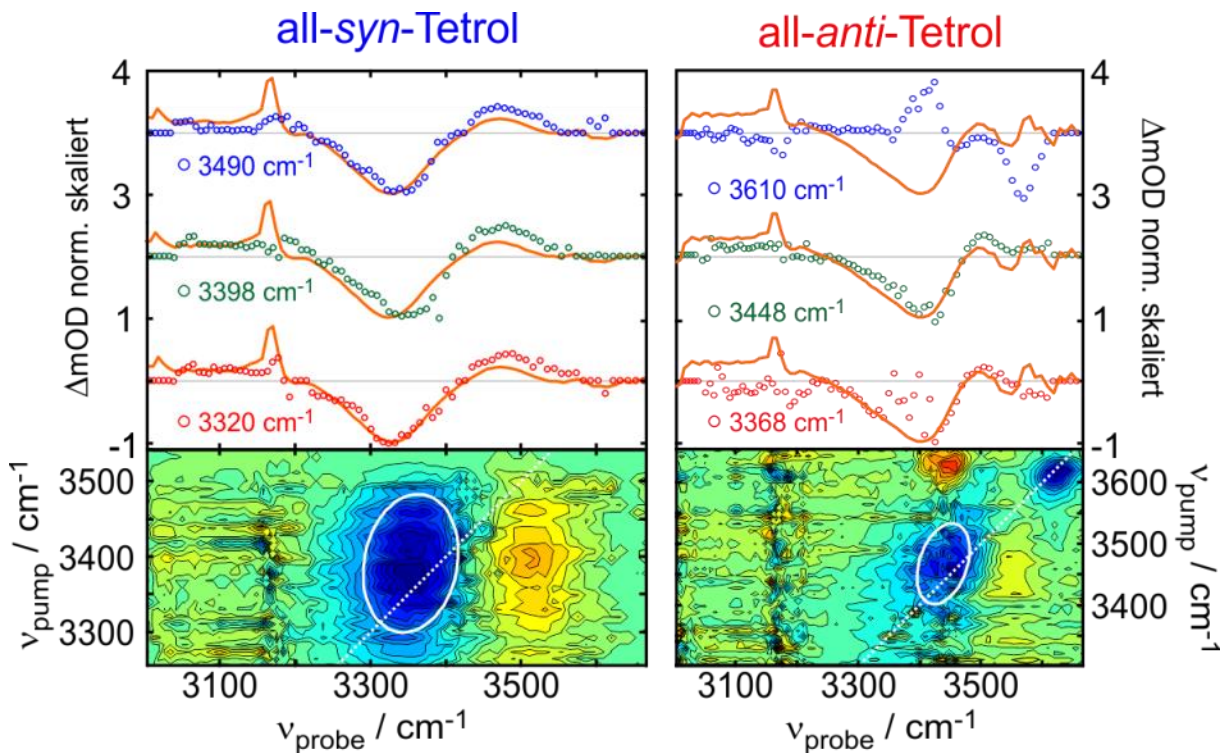


Abbildung 4-12: (Unten) Konturlinien-Diagramme der beiden Tetrole bei einer Verzögerungszeit von  $T = 8$  ps. (Oben) Transiente Spektren für jeweils drei repräsentative Anregungsfrequenzen (Punkte) im Vergleich mit linearen Temperaturdifferenz-Spektren (durchgezogene Linie) für einen Temperaturunterschied von 25 K.

Im gezeigten Fall wurde die Differenz eines Spektrums bei Zimmertemperatur und einer um 25 K erhöhten Temperatur gebildet. Dieses reproduziert die im 2D-Experiment ermittelten differentiellen optischen Dichten bei langen Verzögerungszeiten ( $T > 5$  ps) zufriedenstellend. Es ist also davon auszugehen, dass ein aufgeheiztes Molekülensemble vorliegt. Daraus ist unter anderem zu folgern, dass im Beobachtungszeitraum bis 27 ps der ursprüngliche Grundzustand  $|0\rangle$  nicht vollständig wiederbevölkert wird. Vielmehr existiert ein aufgeheizter Grundzustand  $|0'\rangle$ , dessen Besetzung nur sehr langsam durch vollständige Thermalisierung mit der Umgebung wieder verschwindet. Eine weitere Folge ist, dass die stimulierte Emission eine andere Relaxationszeit aufweist als die Wiederbesetzungszeit des Grundzustandes. Stimulierte Emission ist nur möglich, solange eine Population des ersten angeregten

Zustandes existiert, folglich klingt dieser Signalbeitrag mit der Lebensdauer  $T_1$  ab. Aufgrund dieses Umstandes ist es möglich, die spektrale Entwicklung des ausgeblichenen Grundzustandes auch über die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes hinaus zu beobachten.

Im Falle des *anti*-Tetrols (Abbildung 4-12 (rechts)) ist die Situation etwas anders. Es fällt auf, dass es nicht gleichgültig ist, bei welcher Anregungsfrequenz man die transienten Spektren betrachtet. So sieht man deutlich, dass eine Anregung im Bereich der freien OH-Oszillatoren ( $3610 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu Anregungen bei niedrigerer Frequenz zu einem gänzlich verschiedenem transienten Spektrum führt. Aufgrund der isolierten Stellung dieser Hydroxyl-Gruppe findet kein schneller Energietransfer auf die restlichen Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls statt, ein Aufheizen ist nicht erkennbar. Der Vergleich von Temperaturdifferenzspektren mit transienten Spektren der angeregten freien OH-Gruppen ist darüber hinaus nicht ganz „fair“, da das Aufheizen der optischen Zelle keine selektive Anregung generieren kann. Um diese Spektren miteinander zu vergleichen müsste man das integrale transiente Spektrum bilden.

$$\Delta OD(\nu_{probe}) = \int \Delta OD(\nu_{pump}, \nu_{probe}) d\nu_{pump} \quad 4-4$$

Letzteres entspräche einem herkömmlichen Pump-Probe-Spektrum zu einer bestimmten Verzögerungszeit ohne frequenzselektive Anregung [78].

Für die gebundenen Oszillatoren stellt man fest, dass eine gewisse Angleichung der transienten Spektren unterschiedlicher Anregungsfrequenzen stattfindet. In diesem Fall sind also die frequenz aufgelösten transienten Spektren, anders als beim *anti*-Tetrol, nahezu identisch mit einem Pump-Probe-Spektrum.



### 4.4.3. 2D-Spektren der Hexole

Auf die spektralen Charakteristika der Hexol-2D-Spektren (Abbildung 4-13) soll nur kurz eingegangen werden. Das *anti*-Hexol zeigt eine überwiegend diagonal ausgerichtete GB/SE Bande der gebundenen OH-Oszillatoren, die bei  $3470\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert ist. Es ist von einer inhomogen verbreiterten Resonanz auszugehen. Weiterhin zeigt sich eine um  $230\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen verschobene transiente Absorption. Letztere ist im Vergleich zur GB/SE-Bande hyperdiagonal verdreht, wie es auch im *anti*-Tetrol zu beobachten ist. Das Ausbleichen der freien OH-Oszillatoren ist bei  $3610\text{ cm}^{-1}$  im 2D-Spektren deutlich zu erkennen. Ebenso man ihre transiente Absorption mit einer diagonal-anharmonischen Verschiebung von  $175\text{ cm}^{-1}$ . Folgt man dem zeitlichen Verlauf der *anti*-Hexol-2D-Spektren in Abbildung 4-13 von oben nach unten, erkennt man, dass die GB/SE-Bande über den gesamten Beobachtungszeitraum nur wenig von der anfänglich diagonalen Ausrichtung abweicht. Einzig die antidiagonale Linienbreite scheint sich zu erhöhen. Bei einer Verzögerungszeit von 3.5 ps ist ein Aufheizsignal bei einer Probefrequenz von etwa  $3575\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Signalintensitäten der den freien OH-Oszillatoren zugeordneten Banden steigen mit fortschreitender Verzögerungszeit im Vergleich zur GB/SE- und TA-Bande der gebundenen OH-Oszillatoren deutlich an.

Im *syn*-Hexol liegt die GB/SE-Bande bei  $3360\text{ cm}^{-1}$ , sie ist bereits zum frühesten Zeitpunkt (0.3 ps) erheblich aus der diagonalen Neigung herausgedreht (Abbildung 4-13). Die zugehörige transiente Absorption ist um etwa  $230\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die freien OH-Gruppen ( $3610\text{ cm}^{-1}$ ) weisen nur geringe Signalbeiträge auf. Ab Verzögerungszeiten von 1.5 ps sind starke Aufheizsignale im 2D-Spektrum zu erkennen. Diese sind bei einer Probefrequenz von  $3500\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Zum spätesten dargestellten Zeitpunkt (3.5 ps) ist die spektrale Diffusion im *syn*-Hexol fast vollständig abgeschlossen. Dies erkennt man an der fast vertikalen Ausrichtung der GB/SE-Bande.

Die Analyse hinsichtlich der FFCF wird im Folgenden beschrieben. Im *syn*-Hexol ist, ähnlich wie es bereits beim *syn*-Tetrol der Fall war, eine signifikante Drehung der negativen Bande bereits bei den frühesten Verzögerungszeiten zu erkennen. Das inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ -Verfahren ergibt bei einer Verzögerungszeit von 0.1 ps eine Steigung von 0.77, was deutlich kleiner ist als die Steigung der Diagonalen von 1 ( $45^\circ$ ), siehe Abbildung 4-14 (B). Ab 4 ps ist im Rahmen der Messgenauigkeit die inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  auf 0 abgeklungen. Die aus dieser Auftragung mit einem monoexponentiellen Zerfall extrahierte Korrelationszeit beträgt

$\tau_s = 1.08 \text{ ps} \pm 0.12 \text{ ps}$ . Die Anfangssteigung im Fall des *anti*-Hexols ist zum Zeitpunkt  $T = 0.1 \text{ ps}$  0.9 und damit größer als der Vergleichswert des *syn*-Hexols (Abbildung 4-14 (B)).

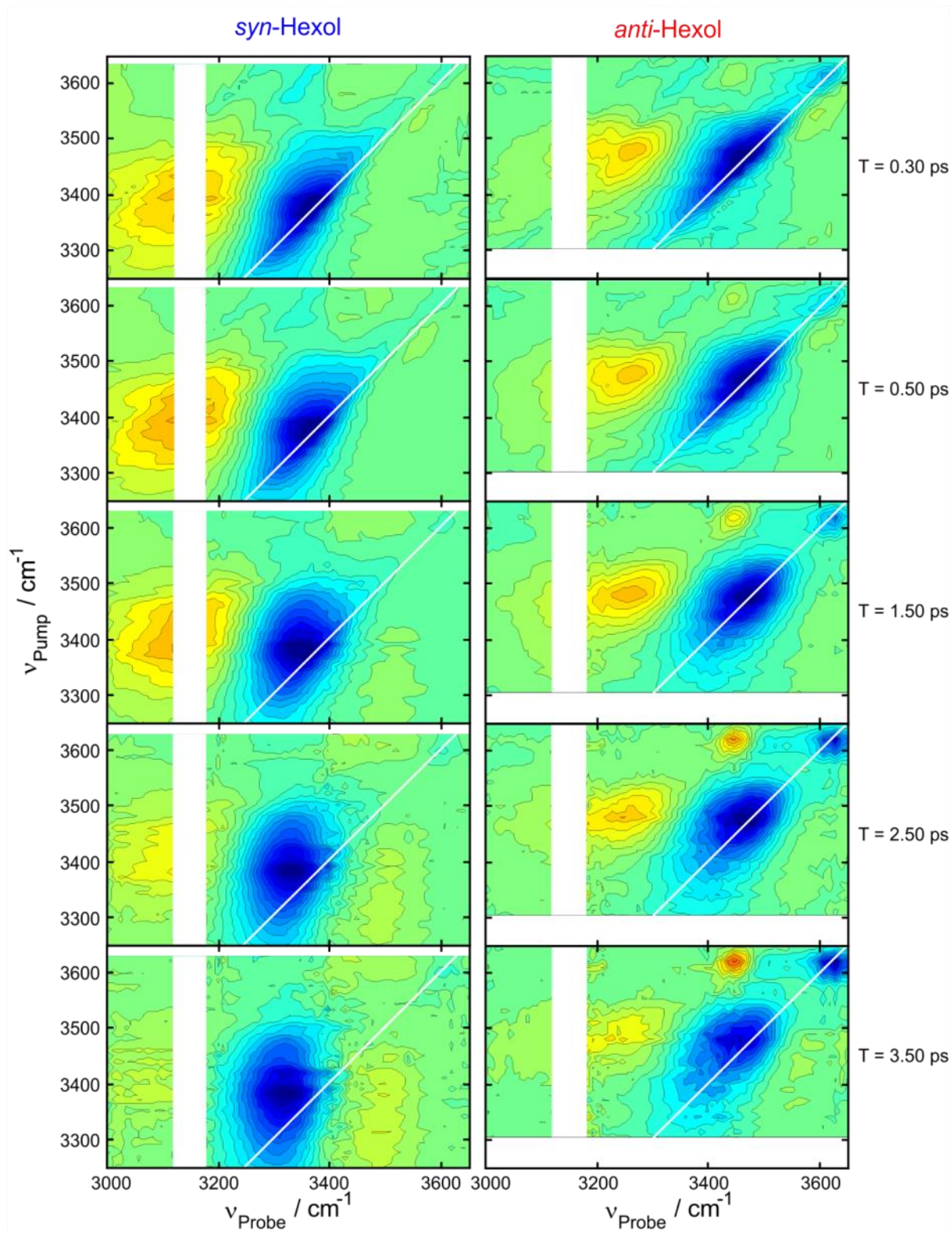


Abbildung 4-13: Konturdiagramme der Hexole für 5 repräsentative Verzögerungszeiten. Die Signalintensitäten sind jeweils auf das Maximum normiert, gelbe Konturen stehen für positive Signalbeiträge, blaue für negative. Die Achsen wurden so gewählt, dass beide Hexole die gleiche Skalierung erhalten, Bereiche in denen nicht gemessen wurde sind weiß.

Weiterhin ist kein vollständiges Abklingen der  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  für  $T \rightarrow \infty$  zu erkennen, vielmehr verbleibt im Vergleich zu allen anderen Polyolen der größte Restbetrag. Die Korrelationszeit des *anti*-Hexols beträgt  $\tau_a = 1.9 \text{ ps} \pm 0.2 \text{ ps}$ . Bei dieser Auswertung wird sehr deutlich, dass die Natur der Linienverbreiterung in beiden Hexolen grundlegend verschieden ist.

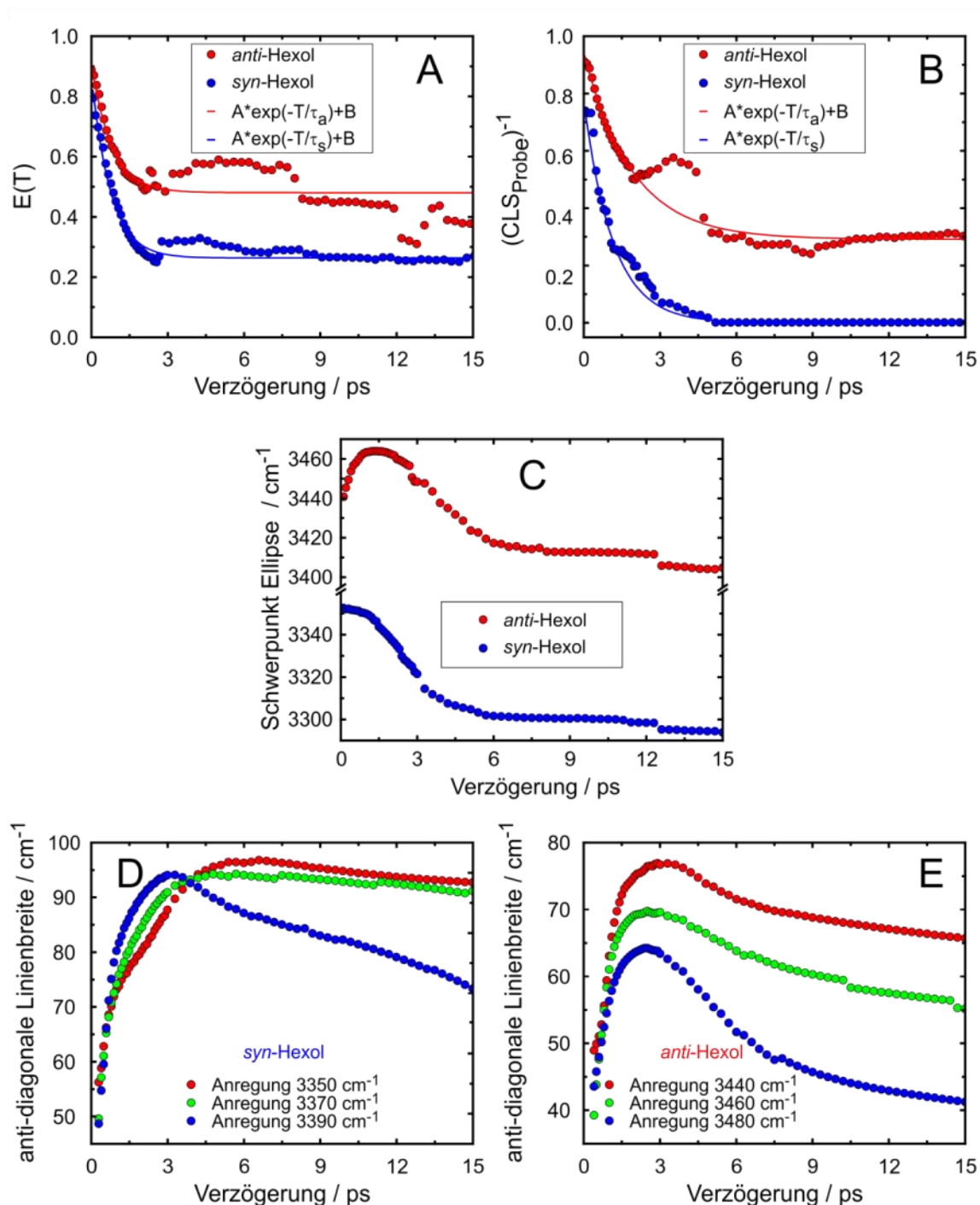


Abbildung 4-14: Vergleich der FFCF-Messgrößen Elliptizität und  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  von *syn*- und *anti*-Hexol (A) und (B) sowie die zeitlichen Verläufe der Ellipsenschwerpunkte (C) und antidiagonalen Linienbreiten (D) und (E).

Die  $CLS_{\text{Probe}}$  des *anti*-Hexols weicht zwischen 1.5 ps und 5 ps erheblich von der gezeigten Anpassung ab (siehe Abbildung 4-14 (B)). Es wurden auch bei allen anderen Polyolen geringfügige Abweichungen bei dieser Auswertungsmethode festgestellt, jedoch fielen diese deutlich geringer aus. Die vermeintliche Rückdrehung der  $CLS_{\text{Probe}}$  ist auf die starke Frequenzabhängigkeit der Lebensdauer des ersten angeregten OH-Streckschwingungszustandes zurückzuführen. Wie sich in den 2D-Spektren ab 1.5 ps andeutet (siehe Abbildung 4-13), klingen die GB/SE- und TA-Signale unterhalb einer Anregungsfrequenz von  $3400 \text{ cm}^{-1}$  deutlich schneller ab als es bei höheren Anregungsfrequenzen der Fall ist. Unterhalb der genannten Anregungsfrequenz verschieben sich die ermittelten Minima der  $CLS_{\text{Probe}}$  zu niedrigeren Abfragefrequenzen. Der Ursprung dieser Verschiebung liegt im Aufheizsignal, dass in diesem Anregungsfrequenzbereich früher entsteht. Dies ist eine direkte Folge der kürzeren Lebensdauer von OH-Oszillatoren mit rotverschobener Absorptionsfrequenz. Eine tiefergehende Analyse dieser Thematik enthält Kapitel 5.1.

Eine Auftragung der zeitlichen Elliptizitätsverläufe zeigt Abbildung 4-14 (A). Interessanterweise liefert eine monoexponentielle Anpassung für beide Hexole fast gleiche Korrelationszeiten  $\tau_s = 0.74 \text{ ps} \pm 0.03 \text{ ps}$  und  $\tau_a = 0.79 \text{ ps} \pm 0.1 \text{ ps}$ . Erneut ergeben die beiden Analysemethoden Elliptizität und  $CLS_{\text{Probe}}$  stark unterschiedliche Korrelationszeiten. Allerdings zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Elliptizität und einem monoexponentiellen Verlauf bei beiden Hexolen. So ist bei einer Verzögerungszeit von 3 ps ein deutlicher Wiederanstieg der Elliptizität zu erkennen Abbildung 4-14 (A). Das schnellere Abklingen des GB/SE-Signals für Anregungsfrequenzen unterhalb von  $3400 \text{ cm}^{-1}$  führt im *anti*-Hexol neben der bereits erwähnten Verschiebung der Minima zu einer Stauchung der Kontur, was den Wiederanstieg der Elliptizität erklären könnte. Im *syn*-Hexol ist der Wiederanstieg nicht so stark ausgeprägt, aber dennoch deutlich sichtbar. Das ausgeprägte Aufheizsignal führt auch hier zu einer Stauchung der GB/SE-Bande entlang der Probefrequenz-Achse, was die Kontur dieser Bande elliptischer erscheinen lässt.

Die Auftragung der Ellipsenschwerpunkte der Hexole in Abbildung 4-14 (C) ist mit denen der Tetrole vergleichbar (Abbildung 4-10 (C)). Auch im vorliegenden Fall ist der Flächenschwerpunkt der GB/SE-Bande im *anti*-Hexol aufgrund der asymmetrischen Bandenform nicht mit der spektralen Lage des Betragsmaximums identisch. Es findet daher zunächst wieder eine Verschiebung hin zum Maximum der Resonanzfrequenz statt und anschließend eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, ausgelöst durch das

anwachsende Aufheizsignal. Im *syn*-Hexol liegt eine zum Maximum symmetrische OH-Resonanz vor, so dass der Flächenschwerpunkt der Ellipse mit diesem übereinstimmt.

Im Vergleich dazu ist die OH-Absorptionsbande des *anti*-Hexols asymmetrisch. Abbildung 4-10 (C) macht deutlich, dass die Verschiebung der Ellipsenschwerpunkte zu niedrigeren Frequenzen entlang der Probe-Achse im *syn*-Hexol erheblich früher als im *anti*-Hexol einsetzt. Bereits direkt nach der Anregung sinkt der  $ME(v_{pr})$ -Wert des *syn*-Hexol. Im *anti*-Hexol steigt dieser Wert zuerst an und fällt erst nach etwa 1,5 ps wieder ab. Die beiden Hexol-Diastereomeren zeigen also ein ähnliches Verhalten wie die jeweiligen Tetrole gleicher Konformation.

Der Verlauf der antidiagonalen Linienbreiten beider Polyole ist in Abbildung 4-14 (D) und (E) dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass sich diese im *syn*-Hexol (Abbildung 4-14 (D)) bis zum Zeitpunkt  $T = 1$  ps näherungsweise anregungsfrequenzunabhängig entwickeln, erst bei Verzögerungszeiten größer als 3 ps weichen die ermittelten Halbwertsbreiten stärker voneinander ab. Im *anti*-Hexol (Abbildung 4-14 (E)) scheint über den gesamten Beobachtungszeitraum eine anregungsfrequenzabhängig zu existieren. Es ist also erneut von Nicht-Gauß'scher Dynamik auszugehen.

Überraschenderweise zeigen die Halbwertsbreiten der antidiagonalen Schnitte, Abbildung 4-15, keine sehr großen Unterschiede zwischen den beiden Diastereomeren. Es scheint, als ob die homogenen Beiträge zur Linienform in beiden Hexolen annähernd gleich sind.

Betrachtet man erneut die 2D-Spektren in Abbildung 4-13 erkennt man mit fortschreitender Zeit durchaus eine Verbreiterung des „spektralen“ Loches im *anti*-Hexol. Das Besondere ist, dass diese Verbreiterung nahezu symmetrisch zur ursprünglichen Anregung ist, die Maxima verbleiben also auf der Diagonalen, nur die Halbwertsbreiten ändern sich. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass in der Tat einzelne Molekül-Geometrien vorliegen, die sich nur schwer in eine andere Geometrie umwandeln lassen. Die initiale Anregungsinformation kann nur in einem engen Rahmen auf die einzelnen lokalen Moden der Geometrie diffundieren.

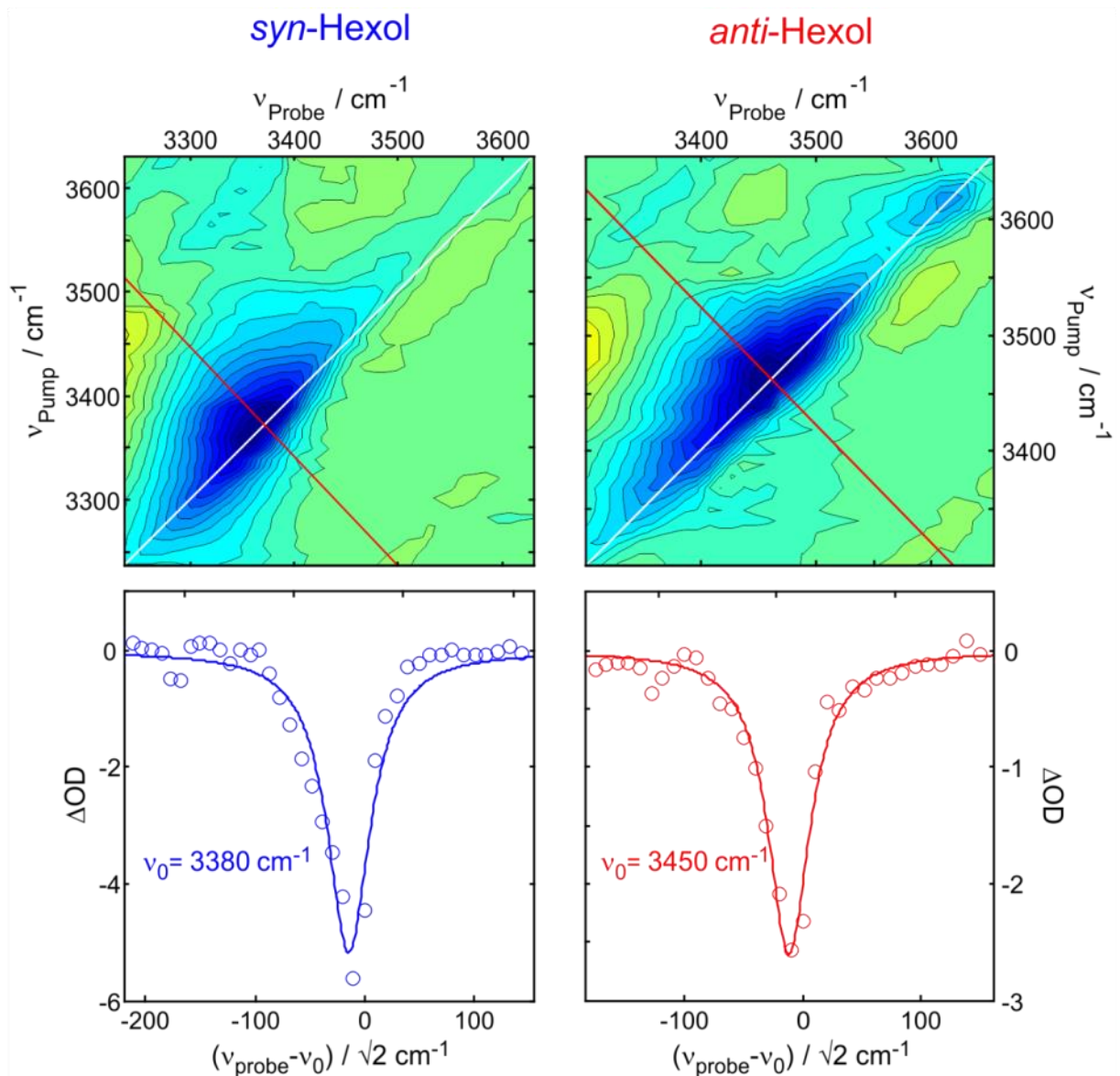


Abbildung 4-15: (Oben) Konturdiagramm der beiden Hexol für eine Verzögerungszeit von  $T = 0.3 \text{ ps}$ . (Unten) Antidiagonale Schnitte im Bereich der Ausbleich-Bande sind durch Punkte dargestellt, die durchgezogenen Linien entsprechen Lorentz-förmigen Anpassungen mit Halbwertsbreiten von  $48$  und  $42 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5. Quantitative Auswertung

### 5.1. Lebensdauern des ersten angeregten Zustandes

Die spezielle Form der transienten Absorption, die in den 2D-Kontur-Diagrammen der längerkettigen *anti*-Polyole aus Kapitel 4.4.1 bis 4.4.3 zu sehen ist, wirft die Frage auf, warum es eine Verschiebung der maximalen Absorption mit zunehmender Verzögerung entlang der Pump-Achse gibt. Eine mögliche Erklärung sind pumpfrequenzabhängige Lebensdauern. Um dies genauer zu betrachten, wurden für sämtliche Pumpfrequenzen, bei denen eine nennenswerte transiente Absorption vorhanden ist, die mittleren Lebensdauern der integralen transienten Signale bestimmt. Zu diesem Zweck summiert man innerhalb der transienten Absorption bei einer gegebenen Pumpfrequenz alle Signale auf und bestimmt die Lebensdauer.

$$\langle \Delta OD(t) \rangle = \sum_{i=1}^n \Delta OD(v_{pu}, v_{pr}, t) \quad 5-1$$

Im vorliegenden Fall werden alle Signalbeiträge, die größer als 50% der maximalen Absorption sind, berücksichtigt. Um die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten aufgrund des Kohärenzpeaks [116] nicht zu verfälschen, wurden alle Signale erst ab einer Verzögerungszeit von 700 fs angepasst. Die transienten Signale sind innerhalb des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses gut durch monoexponentielle Zerfallskurven beschreibbar. Abbildung 5-1 zeigt die semi-logarithmische Darstellung der transienten bei Signale einigen repräsentativen Pump-Frequenzen für *syn*- und *anti*-Tetrol.

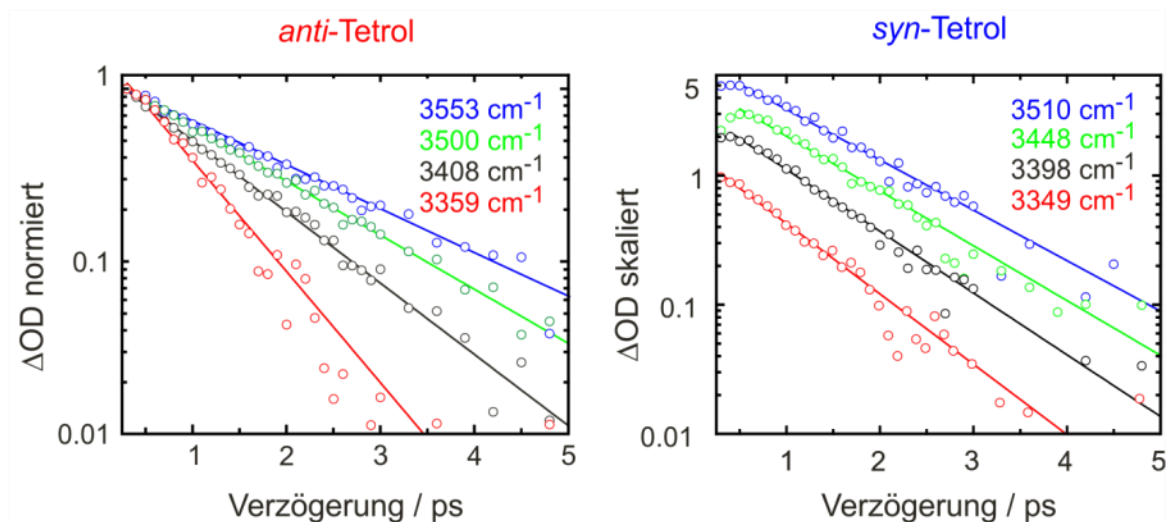


Abbildung 5-1: Zerfall der integrierten Lebensdauern für ausgewählte Pump-Frequenzen in halb-logarithmischer Darstellung für die untersuchten Tetrole. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit wurden die verschiedenen transienten Signale des *syn*-Tetrols linear verschoben.

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass für das *anti*-Polyol die Lebensdauer stark mit der Anregungsfrequenz variiert. Die Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer der transienten Absorptionen von der Pumpfrequenz im spektralen Bereich der OH-Streckschwingung aller untersuchten Polyole zeigt Abbildung 5-2.

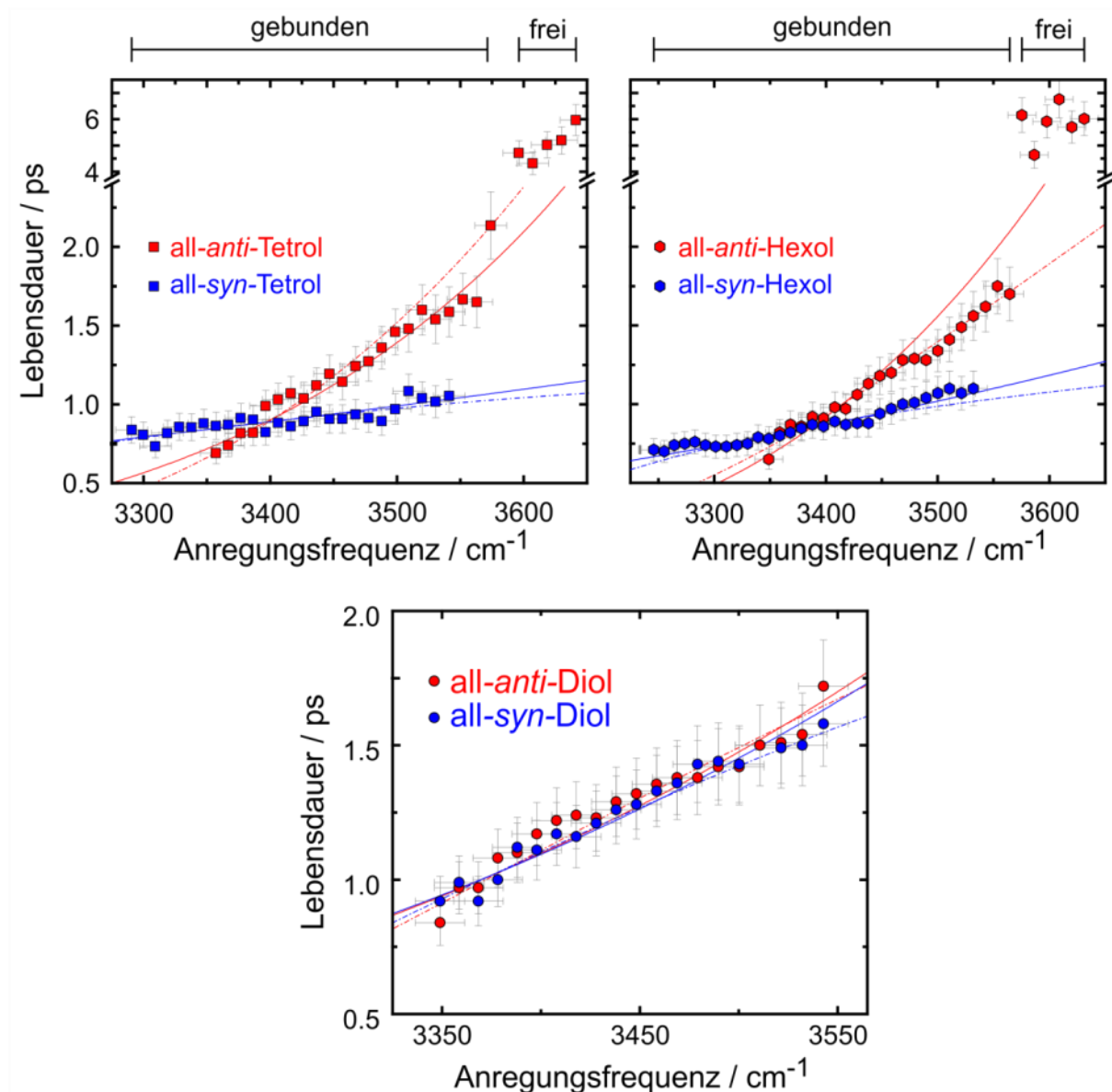


Abbildung 5-2: Pumpfrequenzabhängige Lebensdauern der Tetrole (oben links), Hexole (oben rechts) und Diole (Mitte unten) gelöst in CDCl<sub>3</sub>. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Anpassungen nach Gleichung 5-4 (klassische Landau-Teller Rate). Strichpunktierte Linien sind Reproduktionen beschrieben durch Gleichung 5-1 unter Verwendung einer spektralen Dichte nach der Gross-Linien-Form-Funktion (Gleichung 5-3)

Betrachtet man zunächst die beiden oberen Diagramme der Tetrole und Hexole, stellt man für den Frequenzbereich der gebundenen OH-Spezies, eine um einen Faktor 2,5 höhere Lebensdauer auf der blauen Flanke (1,7 ps bei 3550 cm<sup>-1</sup>) des Spektrums gegenüber der niedrigsten Anregungsfrequenz (0,7 ps bei 3360 cm<sup>-1</sup>) für beide *anti*-Polyole fest.



Die Lebensdauern der freien OH-Oszillatoren (bei  $3610\text{ cm}^{-1}$ ) betragen sowohl im *anti*-Hexol, als auch im *anti*-Tetrol zwischen 5 und 7 ps. Es zeigt sich für diese isolierten Schwingungen ein ähnliches Relaxationsverhalten wie bei der OH-Streckschwingung monomerer in  $\text{CCl}_4$  gelöster Ethanol-Moleküle, deren Lebensdauer 8 ps beträgt [117]. Im Gegensatz dazu konnte in den längerkettigen *syn*-Polyolen nur eine sehr geringe Pumpfrequenzabhängigkeit beobachtet werden. Für das *syn*-Tetrol variieren die Lebensdauern zwischen 0.75 ps und 1.1 ps. In einem vergleichbaren spektralen Bereich ( $3300$  bis  $3550\text{ cm}^{-1}$ ) variieren die Lebensdauern des *syn*-Hexols zwischen 0.7 und 1.1 ps. Auf Grund des geringen Anteils an „freien OH-Gruppen“ konnten keine verwertbaren Lebensdauern im Bereich um  $3610\text{ cm}^{-1}$  für *syn*-Tetrol und Hexol ermittelt werden. Wendet man sich den Diolen zu (Abbildung 5-2 unten) und vergleicht die Anregungsfrequenz-Abhängigkeit der gemittelten Lebensdauern der beiden Diastereomere miteinander, zeigen sich kaum Unterschiede. Auch bei diesen beiden Molekülen konnte die Lebensdauer des Zerfalls des ersten angeregten Zustandes der freien OH-Oszillatoren nicht quantitativ bestimmt werden. Eine Übersicht über alle gemessenen mittleren Lebensdauern enthalten die Tabellen im Anhang (Kapitel 10.1).

Um die Relaxationsraten der gebundenen OH-Oszillatoren anzupassen, wurden zwei Modelle verwendet. In einem Modell wird von einer intramolekularen Relaxation der OH-Streckschwingung in die spektral und räumlich nahe liegenden CH-Streckschwingungsmoden des gleichen Moleküls ausgegangen. Dieser Ansatz basiert auf den Ergebnissen der IR-Pump-Raman-Probe-spektroskopischen Experimenten an n-Alkanolen von Wang *et. al.* [118]. Der Energiefehlbetrag zwischen akzeptierender CH- und donierender OH-Streckschwingungsmode wird durch die niederfrequenten Phononen des umgebenden Lösungsmittels aufgenommen. Diese Form der Energieübertragung ist mechanischer Natur und wird durch die kubische anharmonische Kopplung vorgegeben, die sowohl von den Freiheitsgraden des Lösungsmittels als auch des Gelösten abhängt. Für Moleküle ausreichender Größe und Flexibilität sollten die niederfrequenten Moden des Gelösten allein genügen, um die Energie rein intramolekular umzuverteilen (IVR). Energieübertragung in den COH-Biegeschwingungsoberton wurde vernachlässigt, da die Relaxation der OH-Streckschwingung in diesen Oberton quartische Kopplungen benötigt [118,119]. Der Oberton der COH-Biegeschwingung hat allerdings Bedeutung für die nachfolgende Relaxation der CH-Streckschwingung, da ihr energetischer Abstand etwa  $k_B T \approx 200\text{ cm}^{-1}$  beträgt.

Die Rate der Energieübertragung von einem polyatomaren Molekül auf ein Wärmebad mit diskreten Zuständen wurde durch Fayer und Mitarbeiter bestimmt [120]:

$$k_{vib}(\nu_{pu}) = [1 + n(\nu_a)][1 + n(\nu_{pu} - \nu_a)]\rho(\nu_{pu} - \nu_a)C(\nu_{pu} - \nu_a) + n(\nu_a) \\ \times [1 + n(\nu_{pu} + \nu_a)]\rho(\nu_{pu} + \nu_a)C(\nu_{pu} + \nu_a) \quad 5-2$$

Eine hochfrequente Schwingung des gelösten Moleküls, in unserem Falle die OH-Streckschwingung eines Polyols, die bei der Frequenz  $\nu_{pu}$  angeregt wird, teilt sich auf in eine niederfrequenter Schwingung des Gelösten  $\nu_a$  (akzeptierende Mode) und eine Mode aus der spektralen Dichte des Phononenbades, die resonant zum Energiefehlbetrag  $(\nu_{pu} \pm \nu_a) \cdot h$  ist. Die spektrale Dichte wird durch den Linienformfaktor  $\rho(\nu_{pu} \pm \nu_a)$  nach Gross beschrieben [121]. Mit den Parametern  $\nu_0 = 50 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma = 200 \text{ cm}^{-1}$  aus Referenz [2] wurde die spektrale Dichte in Abhängigkeit der Frequenz berechnet [121]:

$$\rho(\nu) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\gamma^2 \nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \gamma^2 \nu^2} \quad 5-3$$

Der Term  $C(\nu_{pu} \pm \nu_a)$  aus Gleichung 5-2 berücksichtigt die anharmonischen kubischen Kopplungen. Des Weiteren beschreibt  $n(\nu)$  die Bose-Einstein-Besetzungszahl bei der Frequenz  $\nu$  zu einer gegebenen thermischen Energie  $k_B T$ :

$$n(\nu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad 5-4$$

Die spektrale Lage der akzeptierenden Mode kann aus den FTIR-Spektren abgelesen werden und beträgt  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , was dem CH-Streckschwingungsbereich aller behandelten Polyole entspricht. Die kubischen Kopplungsterme  $C(\nu_{pu} \pm \nu_a)$  wurden durch lineare Regression angepasst, die ermittelten Parameter aller Polyole sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

	<i>anti</i> -Diol	<i>syn</i> -Diol	<i>anti</i> -Tetrol	<i>syn</i> -Tetrol	<i>anti</i> -Hexol	<i>syn</i> -Hexol
$C(\nu_{pu} - \nu_a)$	5.507*1e5	5.092*1e5	1.049*1e6	1.135*1e5	8.838*1e5	2.145*1e5
$C(\nu_{pu} + \nu_a)$	1.498*1e9	1.672*1e9	4.630*1e8	3.989*1e9	9.351*1e8	3.646*1e9

Tabelle 5-1: Anpassungsparameter des Modells nach Fayer und Mitarbeitern.

Das alternative Modell zur Beschreibung der Relaxation ist ein klassischer Landau-Teller-Ansatz für einen wechselwirkungsinduzierten Übergang zwischen zwei Schwingungsniveaus, die eine Energielücke  $\Delta E = h\Delta\nu$  aufweisen [122]:

$$k_{vib}(\Delta\nu) = \frac{1}{\tau_{vib}(\Delta\nu)} = c\nu_0 \exp \left\{ -3 \left[ \frac{T_{LT}(\Delta\nu)}{T} \right]^{\frac{1}{3}} \right\} \quad 5-5$$

Dabei ist die charakteristische Landau-Teller-Temperatur gegeben durch:

$$T_{LT}(\Delta\nu) = \frac{2\pi^4 c^2 \mu a^2 \Delta\nu^2}{k_B}, \quad 5-6$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Das Produkt aus der reduzierten Masse  $\mu$  und dem Quadrat des kritischen Wechselwirkungsradius  $a$  dient, ebenso wie der Vorfaktor  $\nu_0$ , als Anpassungsparameter, da keine detaillierten Informationen über diese Größen vorhanden sind. Die Relaxationsraten der gebundenen OH-Oszillatoren aller untersuchten Polyole lassen sich durch beide Ansätze im Rahmen der Messgenauigkeit gut reproduzieren, wie die strichpunktierten Linien in Abbildung 5-2 verdeutlichen. Wie zu erwarten war, unterscheiden sich die Parameter der Diole nur wenig. Auffällig sind weiterhin sehr große Vorfaktoren der längerkettigen *anti*-Polyole sowie hohe Landau-Teller-Temperaturen, was die Anwendbarkeit von Gleichung 5-4 auf diese Systeme in Frage stellt. Die für das *syn*-Tetrol und Hexol ermittelten Parameter liegen in derselben Größenordnung wie diejenigen aus Ref. [29] für HOD gelöst in D<sub>2</sub>O.

	<i>anti</i> -Diol	<i>syn</i> -Diol	<i>anti</i> -Tetrol	<i>syn</i> -Tetrol	<i>anti</i> -Hexol	<i>syn</i> -Hexol
$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	291	270	1029	110	972	127
$T_{LT}(\nu_{max})/\text{K}$	168	141	531	12.9	499	17.1

Tabelle 5-2: Anpassungsparameter für die Berechnung der Raten nach Landau-Teller, die Landau-Teller-Temperatur ist jeweils für das spektrale Maximum der OH-Bande angegeben.

Im Vergleich zum Prädissoziationsmodell von Staib *et al.* [69], sind die hier ermittelten Relaxationsraten um eine Größenordnung schneller, sie weisen aber eine ähnliche Abhängigkeit von der Pumpfrequenz auf. Gründe für die signifikanten Unterschiede der Relaxationsraten zwischen *syn*- und *anti*-Hexolen und -Tetrolen sind entweder verschiedene spektrale Dichten des koppelnden Bades oder aber eine fundamental unterschiedliche intramolekulare Energieumverteilung der jeweiligen Diastereomerenpaare.

Da alle untersuchten Moleküle im gleichen Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ ) gelöst wurden und bis auf die Stereochemie identisch sind, sollten die akzeptierenden Moden sowie das niederfrequente Modenkontinuum für die Polyole gleicher Länge ebenfalls gleich sein.

In der Tat weisen sowohl *anti*- als auch *syn*-Spezies sehr ähnliche CH-Streckschwingungsspektren auf. Der Frequenzbereich zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  (OH-Biegeschwingung) und  $2800\text{ cm}^{-1}$  (Beginn des CH-Streckschwingungsbereichs) weist keine IR-Absorptionen auf, während sie zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  für alle Polyole nahezu identisch sind. Unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  ist das verwendete Fenstermaterial ( $\text{CaF}_2$ ) optisch dicht, sodass keine experimentell bestätigten Aussagen möglich sind.

Die in Referenz [52] verwendeten DFT-Rechnungen für beide Tetrole zeigen in diesem Frequenzbereich qualitativ ähnliche niederfrequente Moden des Kohlenwasserstoff Grundgerüsts. Es ist also davon auszugehen, dass der Ursprung der oben beschriebenen Diskrepanzen allein in der stereochemischen Orientierung der OH-Oszillatoren liegt und der daraus resultierenden unterschiedlichen Natur der OH-Schwingungen und den Linienverbreiterungsmechanismen, die auf diese wirken.

## 5.2. Kinetische Analyse der Populationsdynamik

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, weisen die Signale der Polyole im Bereich der transienten Absorption einen monoexponentiell abklingenden Verlauf auf. Betrachtet man jedoch deren GB/SE-Bande, können die einzelnen Transienten auf diese Weise nicht beschrieben werden. Es wurden daher verschiedene multiexponentielle Modelle getestet, um die Daten anzupassen. In Referenz [3] wurde von Seehusen *et. al.* ein Modell für das *syn*-Tetrol vorgestellt, das eine biexponentielle Anpassung mit konstantem Restsignal verwendet. Die global extrahierten Zeitkonstanten betragen  $\tau_1 = 0.85$  ps und  $\tau_2 = 14$  ps. Auch die anderen *syn*-Polyole wurden mit dem gleichen Modell beschrieben, allein die Zeitkonstanten unterscheiden sich [52]. Für die hier vorgestellten 2D-IR-Spektren ist dieses Modell nicht ausreichend, da die Frequenzabhängigkeit der mittleren Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes berücksichtigt werden muss. Es kann daher keine globale Zeitkonstante  $T_1$  existieren. Darüber hinaus ist es möglich, anders als in Referenz [52], die Daten ohne konstantes Restsignal (Offset) zu beschreiben. Ein weiterer Parameter ist  $T_{HA}$  das Kürzel HA steht für engl. „heated absorption“. Die modifizierte Gleichung zur Anpassung der Signale lautet:

$$\Delta OD(\nu_{pr}, \nu_{pu}, t) = A_1(\nu_{pr}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1(\nu_{pu})}\right) + A_2(\nu_{pr}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{HA}(\nu_{pu})}\right) \quad 5-7$$

Einige repräsentative transiente Signale im Bereich des Grundzustandsausbleichens, sowie transienter Absorption und des Aufheizsignals für das *syn*-Tetrol, sind in Abbildung 5-3 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der transienten Absorption (rot) ein anderer Relaxationsprozess zu Grunde liegt als im Bereich des Grundzustand Ausbleichens (grün). Erstere ist bei einer Verzögerung von 4 ps innerhalb des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses vollständig auf 0 abgeklungen, während der Grundzustand auch nach 25 ps noch nicht vollständig wiederbevölkert ist. Das hochfrequent verschobene Signal der HA (blau) wächst innerhalb der ersten 5 ps an und klingt dann synchron zum GB/SE-Signal ab. Für eine Anregungsfrequenz von  $3388 \text{ cm}^{-1}$ , also im Maximum der *syn*-Tetrol-Absorptionsbande, wurden die Zeitkonstanten  $T_1 = 0.83$  ps und  $T_{HA} = 14.6$  ps bestimmt. Dies stimmt gut mit den von Seehusen ermittelten Werten aus Referenz [3] überein.

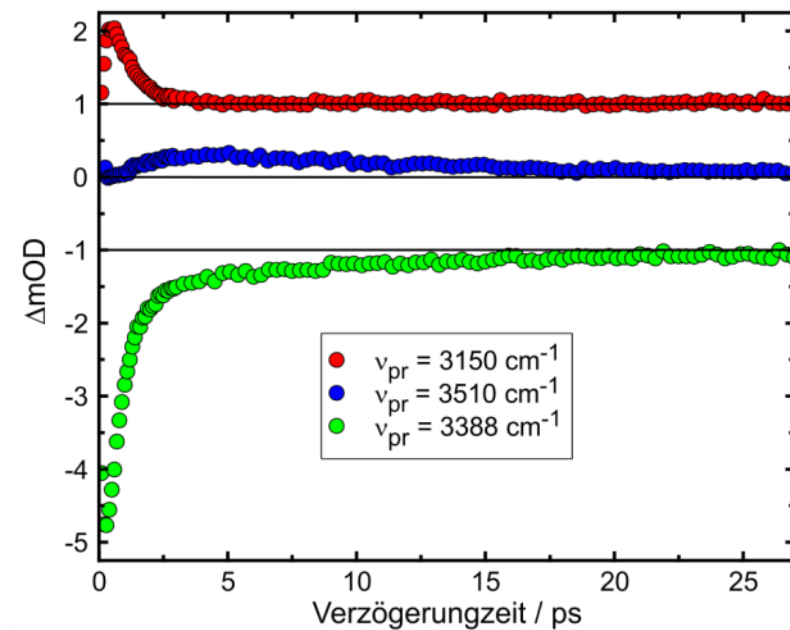


Abbildung 5-3: Transiente Signale bei einer Anregungsfrequenz von  $3388\text{ cm}^{-1}$  im *syn*-Tetrol, für drei verschiedene Probefrequenzen. Zur besseren Unterscheidbarkeit wurden die Signale parallel um  $1\text{ mOD}$  zur Zeitachse verschoben, zusätzlich ist das Signal bei  $3510\text{ cm}^{-1}$  mit einem Faktor zwei skaliert. Die eingezeichneten schwarzen Linien dienen als Orientierung.

Bei einer niederfrequenten Anregung von  $3310\text{ cm}^{-1}$  beträgt die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes  $T_1 = 0.72\text{ ps}$ , die zweite Zeitkonstante wurde mit  $T_{\text{HA}} = 13.8\text{ ps}$  bestimmt. Eine im Vergleich zum Absorptionsmaximum blau verschobene Anregung ( $3459\text{ cm}^{-1}$ ) liefert  $T_1 = 0.96\text{ ps}$  und  $T_{\text{HA}} = 12.6\text{ ps}$ . Ein Problem bei der Bestimmung der Zeitkonstante  $T_{\text{HA}}$  besteht darin, dass die Signalbeiträge des Aufheizens vor allem im Bereich des Grundzustandsausbleichen und der stimulierten Emission liegen. Da insbesondere in diesem Bereich die Signalentwicklungen unter anderem durch spektrale Diffusion beeinflusst werden, ist die Bestimmung ungenau. Eine Auftragung der Amplituden, aus einer Anpassung mit den oben genannten Zeitkonstanten, zeigt Abbildung 5-4.

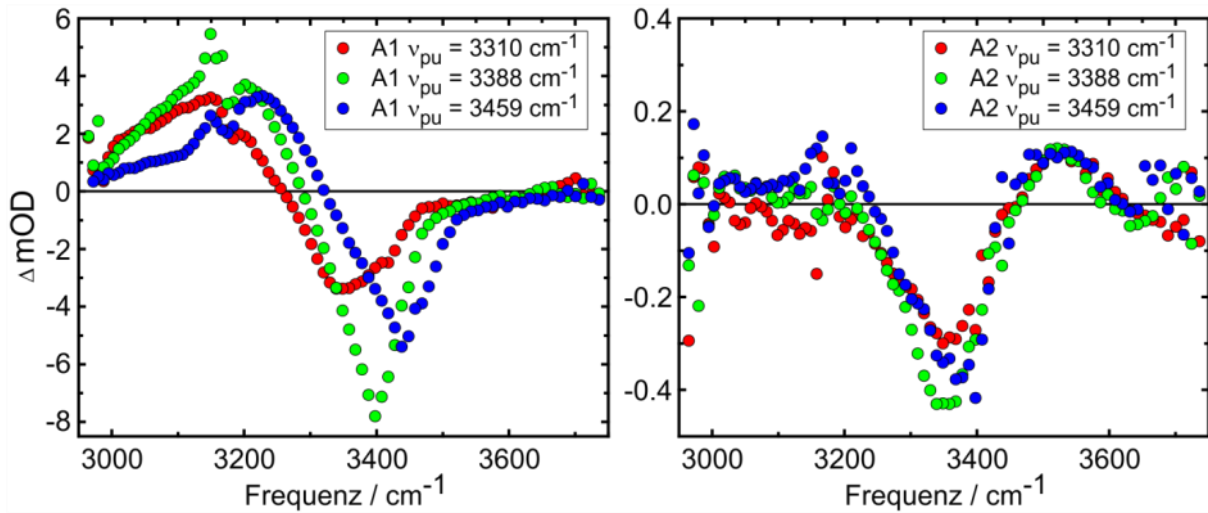


Abbildung 5-4: Amplituden  $A_1$  und  $A_2$  der bi-exponentiellen Anpassung für drei repräsentative Anregungsfrequenzen für das *syn*-Tetrol.

Deutlich zu erkennen ist, dass die Minima der Amplitude  $A_1$  ungefähr bei der Anregungsfrequenz des jeweiligen Pumpimpulses lokalisiert sind. Hingegen befinden sich die Minima der Amplituden  $A_2$  innerhalb der Messgenauigkeit bei identischen Frequenzen. Auf den Vergleich zwischen transienten Signalen zu späten Verzögerungszeiten und thermischer Differenzspektren wurde bereits in Kapitel 4.4.1 eingegangen. Man kann davon ausgehen, dass die Amplitude  $A_2$  sowie der zugehörige exponentielle Zerfall die Abkühlung eines kanonisch aufgeheizten Moleküls widerspiegelt. Die Amplitude  $A_1$  beschreibt die zeitliche Entwicklung der transienten Absorption und stimulierten Emission aus dem ersten angeregten Zustand. Das Relaxationsschema für diesen beschriebenen Mechanismus sowie die Populationen der beteiligten Zustände sind in Abbildung 5-5 dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$ , nach der Anregung durch den Pump-Puls, ist der erste angeregte Zustand  $|1\rangle$  maximal bevölkert. Dessen Entvölkerung führt mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_1 = 1/T_1$  zum aufgeheizten Grundzustand  $|0'\rangle$ , der wiederum mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_2 = 1/T_{HA}$  entvölkert wird. Stellt man die Ratengleichungen für die Besetzung der Zustände auf, erhält man:

$$\frac{d[|1\rangle](t)}{dt} = -k_1 \cdot [1](t=0) \quad 5-8$$

$$\frac{d[|0'\rangle](t)}{dt} = k_1 \cdot [1](t) - k_2 \cdot [0'](t) \quad 5-9$$

$$\frac{d[|0\rangle](t)}{dt} = k_2 \cdot [0''(t)](t) \quad 5-10$$

Es handelt sich formal um zwei konsekutive Reaktionen erster Ordnung. Die Lösungen der Differentialgleichungen lauten nach Referenz [123]:

$$[|1\rangle](t) = [|1\rangle] \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad 5-11$$

$$[|0'\rangle](t) = [|1\rangle] \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad 5-12$$

$$[|0\rangle](t) = [|1\rangle] \left[ 1 - \frac{k_2 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)}{(k_2 - k_1)} \right] \quad 5-13$$

Dabei ist zu beachten, dass die zeitabhängige Größe  $[|0\rangle](t)$  nicht der absoluten Bevölkerung des Grundzustandes entspricht. Es ist nur der Teil erfasst, der durch das Anregungsereignis entvölkert wurde. Daraus ergibt sich, dass die Beiträge von stimulierter Emission und Grundzustandsausbleichen unterschiedliche Populationsdynamiken aufweisen.

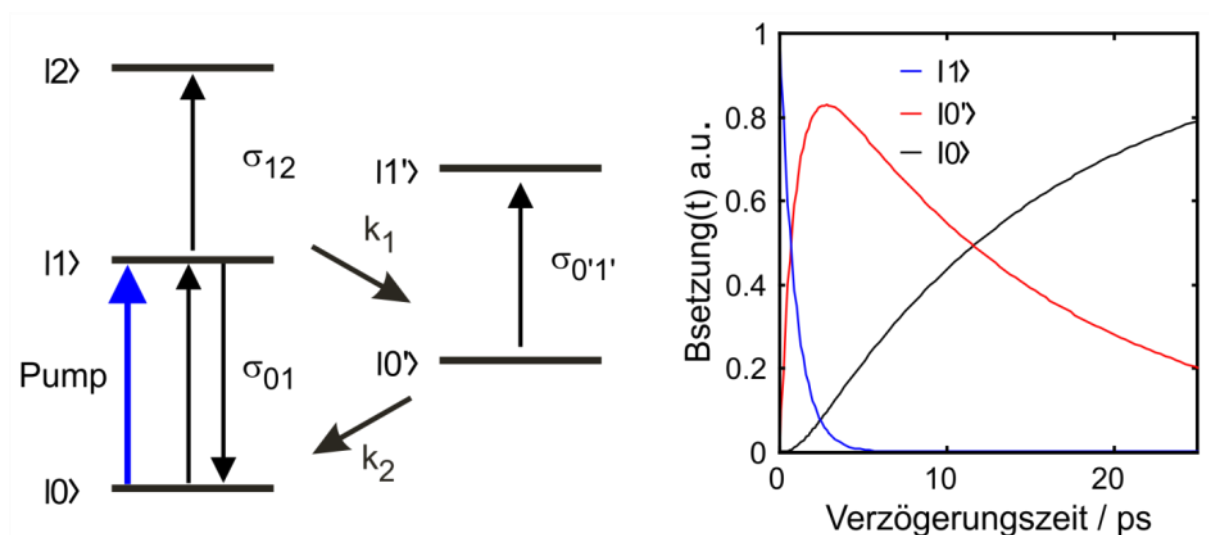


Abbildung 5-5: kinetisches Modell für die Relaxation der gebundenen OH-Oszillatoren der *syn*-Polyole, die Größen  $\sigma_{ij}$  geben dabei die Absorptionsquerschnitte zwischen den Zuständen  $|i\rangle$  und  $|j\rangle$  an. Die verwendeten Zeitkonstanten sind  $T_1 = 1$  ps und  $T_{HA} = 15$  ps.



### 5.3. Simulation der Polyol-2D-Spektren

#### 5.3.1. Frequenzunabhängige Relaxationskinetik

Die numerische Simulation von Konturliniendiagrammen erfolgt durch Berechnung der Antwortfunktion dritter Ordnung. Um die Übergänge der gebundenen OH-Oszillatoren der untersuchten Moleküle hinreichend zu beschreiben, wurden die Beiträge  $R_1$  bis  $R_6$  zur Antwortfunktionen für ein Drei-Niveau-System verwendet [124]. Die dazu korrespondierenden doppelseitigen Feynman-Diagramme sind in Abbildung 5-6 dargestellt. Signalbeiträge, die durch das Aufheizen der Probe entstehen, wurden wie von Stenger *et al.* [125] berücksichtigt und sind durch die beiden Komponenten  $R_7$  und  $R_8$  repräsentiert. Das Aufheizen wird formal so behandelt wie eine Austauschreaktion. Dabei wird durch die ersten beiden Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld des Pumpimpulses der erste angeregte Zustand bevölkert.

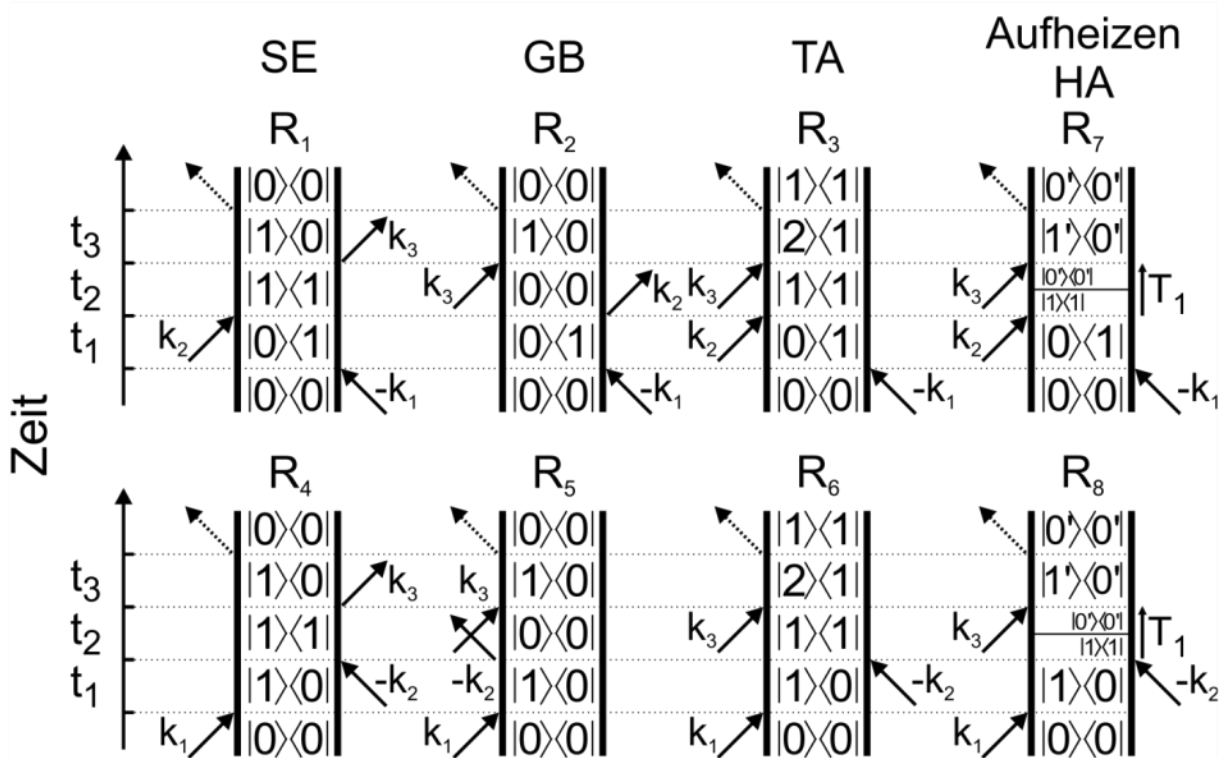


Abbildung 5-6: Doppelseitige Feynman-Diagramme der einzelnen Komponenten der nichtlinearen Antwortfunktion.  $R_1$  bis  $R_3$  und  $R_7$  beschreiben dabei die rephasierenden Liouville-Raum-Pfade, während  $R_4$  bis  $R_8$  die nicht-rephasierenden Pfade berücksichtigen. Die beobachteten spektroskopischen Prozesse sind wie folgt zu interpretieren: Stimulierte Emission  $R_1$  und  $R_4$ , Ausbleichen des Grundzustandes  $R_2$  und  $R_5$ , transiente Absorption  $R_3$  und  $R_6$ . Die zwei verbleibenden Pfade  $R_7$  und  $R_8$  sind ebenfalls Absorptionen, die durch aufgeheizte Spezies erfolgt. Diese sind zu Beginn der Anregung nicht vorhanden, und werden mit der Rate  $1/T_1$  gebildet.

Die anschließende Relaxation erfolgt in einen aufgeheizten Grundzustand. Der Probepuls generiert dann ein Nichtdiagonalelement in der Dichtematrix der Art  $|1'\rangle\langle 0'|$ . Dieses oszilliert mit einer im Vergleich zum Grundzustand blauverschobenen Resonanz-Frequenz. Die anschließende Emission der Polarisation dritter Ordnung führt in den aufgeheizten Zustand  $|0'\rangle\langle 0'|$ .

Im Rahmen der Condon-Näherung, der kumulanten Expansion, sowie unter Annahme von Gauß'scher Dynamik können die Antwortfunktionen von stimulierter Emission und Grundzustandsausbleichen in Abhängigkeit einer Linienverbreiterungsfunktion  $g(t)$  beschrieben werden. Vor allem im *syn*-Tetrol und -Hexol zeigt sich in den vorliegenden Messungen jedoch eine erheblich größere Halbwertsbreite der transienten Absorption im Vergleich zur GB/SE-Bande. Daher wird zur Beschreibung der Antwortfunktion dieser Moleküle zusätzlich die Kreuzkorrelation  $C_{01-12} = \langle \delta\omega_{12}(\tau_1)\delta\omega_{01}(0) \rangle$  der Frequenzfluktuationen der Übergänge  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  und  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  verwendet. Weiterhin wird die Autokorrelation  $C_{12-12} = \langle \delta\omega_{12}(\tau_1)\delta\omega_{12}(0) \rangle$  der Frequenzfluktuationen des Übergangs  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  benutzt (vgl. Kapitel 2.6). Die zugehörigen Linienverbreiterungsfunktionen sind  $g_{01-12}$  und  $g_{12-12}$ . Mit den in Abbildung 5-6 dargestellten Feynman Diagrammen erhält man:

$$\begin{aligned}
R_1(t_3, T, t_1) = & -i\mu_{01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3 + i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{SE}(t_3, T, t_1) \\
& \cdot \exp(-g(t_1) + g(T) - g(t_3) - g(t_1 + T) - g(T + t_3) \\
& + g(t_1 + T + t_3))
\end{aligned} \tag{5-14}$$

$$\begin{aligned}
R_4(t_3, T, t_1) = & -i\mu_{01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3 - i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{SE}(t_3, T, t_1) \\
& \cdot \exp(-g(t_1) - g(T) - g(t_3) + g(t_1 + T) + g(T + t_3) \\
& - g(t_1 + T + t_3))
\end{aligned} \tag{5-15}$$

$$\begin{aligned}
R_2(t_3, T, t_1) = & -i\mu_{01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3 + i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{GB}(t_3, T, t_1) \\
& \cdot \exp(-g(t_1) + g(T) - g(t_3) - g(t_1 + T) - g(T + t_3) \\
& + g(t_1 + T + t_3))
\end{aligned} \tag{5-16}$$

$$\begin{aligned}
R_5(t_3, T, t_1) = & -i\mu_{01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3 - i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{GB}(t_3, T, t_1) \\
& \cdot \exp(-g(t_1) - g(T) - g(t_3) + g(t_1 + T) + g(T + t_3) \\
& - g(t_1 + T + t_3))
\end{aligned} \tag{5-17}$$

$$\begin{aligned}
R_3(t_3, T, t_1) = & i\mu_{01}^2\mu_{12}^2 \cdot \exp(-i\omega_{12}t_3 + i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{TA}(t_3, T, t_1) \\
& \cdot \exp(-g(t_1) + g_{01-12}(T) - g_{12-12}(t_3) - g_{01-12}(t_1 + T) - g_{01-12}(T + t_3) \\
& + g_{01-12}(t_1 + T + t_3))
\end{aligned} \tag{5-18}$$

$$\begin{aligned}
R_6(t_3, T, t_1) &= i\mu_{01}^2 \mu_{12}^2 \cdot \exp(-i\omega_{12}t_3 - i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{TA}(t_3, T, t_1) \\
&\quad \cdot \exp(-g(t_1) - g_{01-12}(T) - g_{12-12}(t_3) + g_{01-12}(t_1 + T) + g_{01-12}(T + t_3) \\
&\quad - g_{01-12}(t_1 + T + t_3))
\end{aligned} \tag{5-19}$$

$$\begin{aligned}
R_7(t_3, T, t_1) &= i\mu_{01}^2 \mu_{0'1'}^2 \cdot \exp(-i\omega_{0'1'}t_3 + i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{HA}(t_3, T, t_1) \\
&\quad \cdot \exp(-g'(t_3) - g(t_1))
\end{aligned} \tag{5-20}$$

$$\begin{aligned}
R_8(t_3, T, t_1) &= i\mu_{01}^2 \mu_{0'1'}^2 \cdot \exp(-i\omega_{0'1'}t_3 - i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{HA}(t_3, T, t_1) \\
&\quad \cdot \exp(-g'(t_3) - g(t_1))
\end{aligned} \tag{5-21}$$

Für die Linienverbreiterungsfunktion der aufgeheizten Spezies muss berücksichtigt werden, dass diese sich nach der Kohärenzzeit  $t_1$  durch die „Austauschreaktion“ verändert. Dies wird durch einen Strich symbolisiert. Der im Folgenden vorgestellte Ansatz setzt voraus, dass die Korrelationszeiten  $\tau_c$  für die beiden Funktionen  $g(t)$  und  $g'(t)$  identisch sind, sich jedoch die Fluktuationsamplituden aufgrund der höheren Badtemperatur, die im Fall der aufgeheizten Spezies vorherrscht, unterscheiden. Die so genannten Lebensdauerbreiterungsfaktoren  $\Gamma$  [86] enthalten die Populationsrelaxation, für die verschiedenen Integrationszeiträume:

$$\Gamma_{TA}(t_3, T, t_1) = \exp\left(-\frac{(k_1 + k_{21})t_3}{2} - k_1T - \frac{k_1t_1}{2}\right) \tag{5-22}$$

$$\Gamma_{SE}(t_3, T, t_1) = \exp\left(-\frac{k_1t_3}{2} - k_1T - \frac{k_1t_1}{2}\right) \tag{5-23}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{GB}(t_3, T, t_1) &= \exp\left(-\frac{k_1t_3}{2} - \frac{k_1t_1}{2}\right) \\
&\quad \cdot \left\{1 - \left[1 - \frac{k_2 \cdot \exp(-k_1 \cdot T)}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot T)}{(k_2 - k_1)}\right]\right\}
\end{aligned} \tag{5-24}$$

$$\Gamma_{HA}(t_3, T, t_1) = \exp\left(-\frac{k_1t_3}{2} - \frac{k_1t_1}{2}\right) \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 \cdot T) - \exp(-k_2 \cdot T)] \tag{5-25}$$

$k_1$  und  $k_{21}$  sind die inversen Lebensdauern des ersten bzw. zweiten angeregten Zustandes. Die komplexere Populationsrelaxation des Grundzustandes (Gleichung 5-24) und aufgeheizten Grundzustandes (Gleichung 5-25-25) wird zusätzlich mit der Relaxationsrate  $k_2$  beschrieben (vgl. Abbildung 5-5). Wie bereits im kinetischen Modell erwähnt, bleibt der Grundzustand deutlich länger ausgeblüht, als eine Besetzung des ersten angeregten Zustands vorhanden ist. Ein solches Relaxationsverhalten wurde bereits in anderen Systemen beobachtet [125,126].

Es ist möglich, dass durch die Relaxation vom ersten angeregten Zustand  $\nu_1$  in den aufgeheizten Grundzustand  $\nu_0'$  jegliche Korrelation zwischen beiden verloren geht [125]. In diesem Fall existiert dann keine Kreuzkorrelation zwischen den Frequenzfluktuationen des  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  und  $|0'\rangle \rightarrow |1'\rangle$  Übergangs, es werden für die Komponenten  $R_7$  und  $R_8$  dann nur die Terme  $g'(t_3)$  und  $g(t_1)$  benötigt (Gleichungen 5-20 und 5-21). Hierbei entspricht  $g'(t_3)$  der Frequenz-Frequenz-Autokorrelations-Funktion des aufgeheizten Zustandes mit der Fluktuationsamplitude  $\Delta_{1'}$ .

Bleibt hingegen die ursprüngliche Anregungsinformation auch über die Austauschreaktion hinweg erhalten, wird im Folgenden von einem vollkorrelierten Aufheizsignal gesprochen. In diesem Fall wird eine Kreuzkorrelationsfunktion der Art  $C_{01-0'1'} = \langle \delta\omega_{01}(\tau_1)\delta\omega_{0'1'}(0) \rangle$  benötigt. Im vorliegenden Fall wird letztere durch die gleiche Linienverbreiterungsfunktion wie die der Autokorrelation  $g'(t_3)$  beschrieben. Die Beiträge zur nichtlinearen Antwortfunktion lauten somit:

$$\begin{aligned}
 R_7'(t_3, T, t_1) &= i\mu_{01}^2\mu_{0'1'}^2 \cdot \exp(-i\omega_{0'1}t_3 + i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{HA}(t_3, T, t_1) \\
 &\quad \cdot \exp(-g'(t_3) - g(t_1) + g'(T) - g'(t_1 + T) - g'(T + t_3) \\
 &\quad + g'(t_1 + T + t_3))
 \end{aligned} \tag{5-26}$$

$$\begin{aligned}
 R_8'(t_3, T, t_1) &= i\mu_{01}^2\mu_{0'1'}^2 \cdot \exp(-i\omega_{0'1}t_3 - i\omega_{01}t_1) \cdot \Gamma_{HA}(t_3, T, t_1) \\
 &\quad \cdot \exp(-g'(t_3) - g(t_1) - g'(T) + g'(t_1 + T) + g'(T + t_3) \\
 &\quad - g'(t_1 + T + t_3))
 \end{aligned} \tag{5-27}$$

Die spektrale Lage des Überganges  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  wird aus den linearen Absorptionsspektren des jeweiligen Polyols abgelesen und mit einem Faktor  $2 \cdot \pi$  in die Kreisfrequenz  $\omega_{01}$  umgerechnet (c ist hierbei die Lichtgeschwindigkeit in cm/ps). Die diagonal anharmonischen Verschiebungen  $\Delta\omega_{12}$  wurden aus den experimentellen Spektren mit  $225 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt und dienen als Startparameter für die weiter unten beschriebene Anpassung. Man benötigt diese, um die Kreisfrequenz  $\omega_{12}$  des Überganges  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  zu berechnen. Für die Lebensdauern des ersten angeregten Zustandes, wurden die in Kapitel 5.1 aufgeführten Relaxationszeiten verwendet, jeweils bei der maximalen Absorptionsfrequenz der betrachteten Spezies. Die Lebensdauer  $T_{1,2}$  des zweiten angeregten Zustandes  $|2\rangle$  kann mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht bestimmt werden, und ist in der Simulation mit  $T_{1,2} = 0.5 T_1$  berücksichtigt (harmonische Näherung).

Es wurden drei unterschiedliche FFCF getestet, um die 2D-Spektren zu simulieren. Die erste Funktion entspricht dem klassischen Kubo-Ansatz, mit einem dynamischen Linienbreiten Parameter  $\Delta_1$  und der Korrelationszeit  $\tau_c$ , die den diffusen Anteil des Spektrums beschreiben. Die Korrelationsfunktion und die daraus resultierende Linienverbreiterungsfunktion lauten:

$$C_1(t) = \Delta_1^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad 5-28$$

$$\Rightarrow g_1(t) = \Delta_1^2 \tau_c^2 \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + \frac{t}{\tau_c} - 1 \right] \quad 5-29$$

Bei der zweiten FFCF wird ein homogener Anteil mit der reinen Dephasierungszeit  $T_2^*$  sowie ein dynamisch inhomogener Parameter  $\Delta_1$  mit der Korrelationszeit  $\tau_c$  verwendet:

$$C_2(t) = \frac{\delta(t)}{T_2^*} + \Delta_1^2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) \quad 5-30$$

$$\Rightarrow g_2(t) = \frac{t}{T_2^*} + \tau_c^2 \Delta_1^2 \left( \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) - 1 \right) + t \Delta_1^2 \tau_c \quad 5-31$$

Für die Berücksichtigung der statisch inhomogenen Anteile, die vor allem in den länger-kettigen *anti*-Polyolen zu beobachten sind, wird die folgende Korrelationsfunktion verwendet:

$$C_3(t) = \Delta_1^2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) + \Delta_2^2 \quad 5-32$$

$$\Rightarrow g_3(t) = \tau_c^2 \Delta_1^2 \left( \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) - 1 \right) + t \Delta_1^2 \tau_c + \frac{\Delta_2^2}{2} t^2 \quad 5-33$$

Die Beschreibung der freien OH-Oszillatoren erfolgt mittels einer eigenen FFCF und sechs Liouville-Pfaden für die nichtlineare Antwortfunktion dritter Ordnung. Die Aufstellung erfolgt analog zum oben beschriebenen Vorgehen. Im Folgenden weist der Index  $f$  darauf hin, dass es sich um freie OH-Spezies handelt:

$$\begin{aligned} R_{f1}(t_3, T, t_1) = & -i\mu_{f01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{f01}t_3 + i\omega_{f01}t_1) \cdot \Gamma_{fGB}(t_3, T, t_1) \\ & \cdot \exp\left(-g_f(t_3) - g_f(t_1) + g_f(T) - g_f(t_1 + T) - g_f(T + t_3) \right. \\ & \left. + g_f(t_1 + T + t_3)\right) \end{aligned} \quad 5-34$$

$$\begin{aligned} R_{f4}(t_3, T, t_1) = & -i\mu_{f01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{f01}t_3 - i\omega_{f01}t_1) \cdot \Gamma_{fGB}(t_3, T, t_1) \\ & \cdot \exp\left(-g_f(t_3) - g_f(t_1) - g_f(T) + g_f(t_1 + T) + g_f(T + t_3) \right. \\ & \left. - g_f(t_1 + T + t_3)\right) \end{aligned} \quad 5-35$$

$$\begin{aligned}
R_{f_2}(t_3, T, t_1) &= -i\mu_{f_01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{f_01}t_3 + i\omega_{f_01}t_1) \cdot \Gamma_{f_{SE}}(t_3, T, t_1) \\
&\quad \cdot \exp\left(-g_f(t_3) - g_f(t_1) + g_f(T) - g_f(t_1 + T) - g_f(T + t_3) \right. \\
&\quad \left. + g_f(t_1 + T + t_3)\right)
\end{aligned} \tag{5-36}$$

$$\begin{aligned}
R_{f_5}(t_3, T, t_1) &= -i\mu_{f_01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{f_01}t_3 - i\omega_{f_01}t_1) \cdot \Gamma_{f_{SE}}(t_3, T, t_1) \\
&\quad \cdot \exp\left(-g_f(t_3) - g_f(t_1) - g_f(T) + g_f(t_1 + T) + g_f(T + t_3) \right. \\
&\quad \left. - g_f(t_1 + T + t_3)\right)
\end{aligned} \tag{5-37}$$

$$\begin{aligned}
R_{f_3}(t_3, T, t_1) &= i\mu_{f_01}^2\mu_{f_12}^2 \cdot \exp(-i\omega_{f_12}t_3 + i\omega_{f_01}t_1) \cdot \Gamma_{f_{TA}}(t_3, T, t_1) \\
&\quad \cdot \exp\left(-g_f(t_3) - g_f(t_1) + g_f(T) - g_f(t_1 + T) - g_f(T + t_3) \right. \\
&\quad \left. + g_f(t_1 + T + t_3)\right)
\end{aligned} \tag{5-38}$$

$$\begin{aligned}
R_{f_6}(t_3, T, t_1) &= i\mu_{f_01}^2\mu_{f_12}^2 \cdot \exp(-i\omega_{f_12}t_3 - i\omega_{f_01}t_1) \cdot \Gamma_{f_{TA}}(t_3, T, t_1) \\
&\quad \cdot \exp\left(-g_f(t_3) - g_f(t_1) - g_f(T) + g_f(t_1 + T) + g_f(T + t_3) \right. \\
&\quad \left. - g_f(t_1 + T + t_3)\right)
\end{aligned} \tag{5-39}$$

Ein durch die freien OH-Oszillatoren induziertes Aufheizen wurde nicht beobachtet. Zur Beschreibung der Lebensdauerbreiterungsfaktoren der nicht wasserstoffverbrückten OH-Gruppen reicht daher ein Drei-Niveau-System. Somit haben Grundzustandsausbleichen, stimulierte Emission und transiente Absorption die gleichen Lebensdauern. Die Lebensdauerbreiterungsfaktoren lauten:

$$\Gamma_{f_{TA}}(t_3, T, t_1) = \exp\left(-\frac{(k_{f_1} + k_{f_2})t_3}{2} - k_{f_1}T - \frac{k_{f_1}t_1}{2}\right) \tag{5-40}$$

$$\Gamma_{f_{SE}}(t_3, T, t_1) = \exp\left(-\frac{k_{f_1}t_3}{2} - k_{f_1}T - \frac{k_{f_1}t_1}{2}\right) \tag{5-41}$$

$$\Gamma_{f_{GB}}(t_3, T, t_1) = \exp\left(-\frac{k_{f_1}t_3}{2} - k_{f_1}T - \frac{k_{f_1}t_1}{2}\right) \tag{5-42}$$

Die FFCF der freien OH-Oszillatoren ist gegeben durch:

$$C_f(t) = \Delta_{f_1}^2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{f_1}}\right) \tag{5-43}$$

$$\Rightarrow g_f(t) = \tau_{f_1}^2 \Delta_{f_1}^2 \left( \exp\left(\frac{-t}{\tau_{f_1}}\right) - 1 \right) + t \Delta_{f_1}^2 \tau_{f_1} \tag{5-44}$$

Im Folgenden soll nun die Prozedur erläutert werden, mit der die Parameter zur Beschreibung der experimentellen Daten durch numerische Simulationen bestimmt wurden. Das lineare Absorptionsspektrum der einzelnen Polyole ist der erste Anhaltspunkt, um das Verhältnis von Fluktuationsamplitude zur Zeitskala der spektralen Diffusion einzugrenzen. Der Zusammenhang zwischen linearem Spektrum und Linienverbreiterungsfunktion ist aus Gleichung 2–68 bekannt.

Die dominierende Größe ist hierbei  $\Delta_1^2$  für den Fall, dass man sich zwischen den beiden Grenzfällen des Kubo-Modells bewegt. Wählt man beispielsweise Korrelationszeiten zwischen 1.0 ps und 2.3 ps für das *syn*-Tetrol (die Korrelationszeit konnte durch die gezeigten Analyseverfahren in diesem Bereich eingegrenzt werden), erhält man mit  $g_1(t)$  Fluktuationsamplituden zwischen  $70 \text{ cm}^{-1}$  und  $80 \text{ cm}^{-1}$ .

Weiterhin kann anhand der thermischen Differenzspektren abgeschätzt werden, um welchen Faktor sich die Halbwertsbreite der OH-Resonanz des aufgeheizten Spektrums im Vergleich zum „kalten“ Spektrum ändert. Darüber hinaus kann die Verschiebung des Absorptionsmaximums der aufgeheizten Spezies eingegrenzt werden. Noch genauer gelingt dies mit Hilfe transientser Spektren zu späten Verzögerungszeiten. Anhand der differentiellen optischen Dichte kann zusätzlich das Verhältnis der Übergangsdipolmomente von Grundzustand zu aufgeheiztem Grundzustand bestimmt werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die stimulierte Emission vollständig abgeklungen sein muss, damit nur das reine Grundzustandsausbleichen mit der Absorption des aufgeheizten Grundzustandes verglichen wird. Im Fall des *syn*-Tetrols ist ab 5 ps keine nennenswerte Besetzung des ersten angeregten Zustandes mehr vorhanden, wie anhand der Populationsverläufe des vorgestellten kinetischen Modells in Abbildung 5-5 des vorherigen Kapitels nachvollziehbar ist. Ausgehend von  $g_1(t)$  und  $g'_1(t)$  erhält man ein simuliertes transientes Spektrum näherungsweise nach folgender Gleichung:

$$A(\omega) \propto \text{Re} \int_0^\infty -\mu_{01}^2 \exp(i(\omega - \omega_{01})t) \exp\left(-\Delta_1^2 \tau_1^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + \frac{t}{\tau_c} - 1\right]\right) + \mu_{0'1'}^2 \exp(i(\omega - \omega_{0'1'})t) \exp\left(-\Delta_1'^2 \tau_1'^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + \frac{t}{\tau_c} - 1\right]\right) dt \quad 5-45$$

Hierbei ist  $\omega$  die Probefrequenz,  $\omega_{01}$  entspricht der spektralen Position der OH-Bande des betrachteten Polyols. Die Resonanzfrequenz  $\omega_{0'1'}$ , die Fluktuations-Amplitude  $\Delta_1'$ , sowie das Übergangsdipolmoment  $\mu_{0'1'}$  werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Daten angepasst.

Für die Berechnungen ist es zweckmäßiger, diese Komponenten durch einen Faktor, bzw. eine Verschiebung, relativ zu den Referenzwerten des Grundzustandes zu verwenden. Tabelle 5-3 enthält hierbei die Absolutwerte für die in Abbildung 5-7 gezeigte Simulation. Die dominierenden spektralen Charakteristika, namentlich der ausgeblüchene Grundzustand und die hochfrequent verschobene Absorption, werden dabei gut wiedergegeben. Allein die Signalbeiträge unterhalb von  $3200\text{ cm}^{-1}$  können im Rahmen der gemachten Näherungen nicht zufriedenstellend reproduziert werden.

$\nu_{01}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{0'1'}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_1/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_{1'}/\text{cm}^{-1}$	$\mu_{01}\text{ a.u.}$	$\mu_{0'1'}\text{ a.u.}$
3390	3402	77	82	1	0.96

Tabelle 5-3: Anpassungsparameter für die Simulation des transienten Spektrums zu späten Verzögerungszeiten (15 ps).

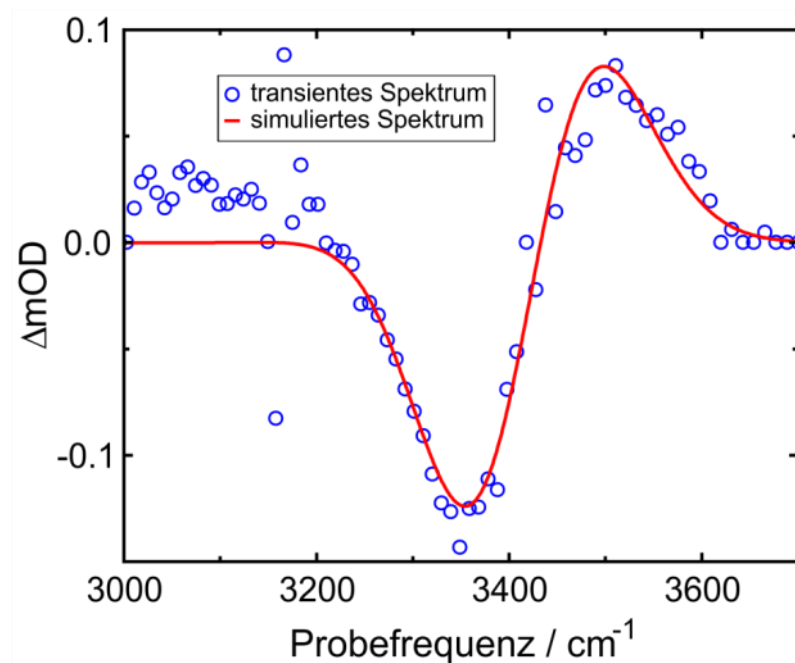


Abbildung 5-7: Vergleich eines transienten Spektrums zu späten Verzögerungszeiten, mit einem simulierten Spektrum nach Gleichung 5-45 (*syn*-Tetrol), bei  $T = 15\text{ ps}$ .

Die in diesem Frequenzbereich existierende differentielle Restabsorption kann durch das ebenfalls aufgeheizte Lösungsmittel entstehen. Das verwendete Simulationsprogramm ist nicht geeignet, solche Effekte zu berücksichtigen.

Die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Werte werden als Startparameter für eine globale Simulation verwendet, die an die experimentellen Konturdaten bei einer Reihe von Verzögerungszeiten angepasst wird. Dazu minimiert man die Differenz aus den simulierten und gemessenen 2D-Spektren.



Die numerisch berechneten 2D-Spektren erhält man gemäß:

$$A(\omega_{pu}, \omega_{pr}, T) \propto \text{Re} \int_0^\infty \int_0^\infty \left( \sum_{i=1}^8 R_i(t_3, T, t_1) + \sum_{i=1}^6 R_{fi}(t_3, T, t_1) \right) \cdot \exp(i\omega_{pu}t_1 + i\omega_{pr}t_3) dt_1 dt_3 \quad 5-46$$

Das äquidistante Frequenzraster der Simulation ergibt sich gemäß  $\Delta\omega = \frac{1}{(cN\Delta t)}$ . Hierbei ist  $N$  die Anzahl der Punkte der numerischen Fourier-Transformation,  $\Delta t$  die Integrationsschrittweite und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit in  $[\text{cm ps}^{-1}]$  [93]. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Abtastzeit von  $N \cdot \Delta t = 4.2 \text{ ps}$  gewählt, was einer maximal auflösbaren Frequenz von  $4096 \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Letztere bezeichnet man auch als Nyquist-Frequenz [78]. Mit  $N = 512$  erhält man beispielsweise eine Integrationsschrittweite von  $\Delta t = 8.2 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ .

Für die Minimierung der Differenz aus den simulierten und gemessenen 2D-Spektren wird nur der Frequenzbereich betrachtet, in dem auch tatsächlich gemessen wurde. Die zu minimierende Zielfunktion  $F$  in Abhängigkeit der Anzahl an Verzögerungszeiten  $N_{De}$ , Probefrequenzen  $N_{Pr}$  und Pumpfrequenzen  $N_{pu}$  lautet:

$$F = \sum_{i=1}^{N_{De}} \sum_{j=1}^{N_{Pr}} \sum_{k=1}^{N_{pu}} [A_{exp}(\omega_{pu(k)}, \omega_{pr(j)}, T_i) - A_{sim}(\omega_{pu(k)}, \omega_{pr(j)}, T_i)]^2 \quad 5-47$$

Durch die experimentellen Gegebenheiten werden die gemessenen 2D-Spektren in Abhängigkeit der Probe-Wellenlänge erhalten. Aufgrund der Umrechnung von Wellenlängen in Frequenzen ist die daraus resultierende Probefrequenzachse des Experiments nicht äquidistant. Über den betrachteten Spektralbereich variiert die Auflösung zwischen 8 und  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Die Simulation hingegen liefert, wie oben beschrieben, ein Spektrum mit äquidistantem Frequenzraster. Um das gleiche Frequenzraster bei Experiment und Simulation zu erreichen, werden die experimentellen Daten zweidimensional linear interpoliert.

In der Regel würde man die berechneten Spektren interpolieren. Dieses Vorgehen führt jedoch zu einigen Nachteilen bei der oben beschriebenen Minimierung der Zielfunktion  $F$ . Bei jedem Iterationsschritt der Optimierung muss die Zielfunktion  $F$  neu berechnet werden. Interpoliert man die simulierten Daten auf das Messraster des Experimentes, muss dies für jeden Iterationsschritt neu geschehen. Interpoliert man hingegen die experimentellen Daten auf das Frequenzraster der Simulation, reicht eine einzige Interpolation aus. Dieses Vorgehen führt zu einer erheblichen Zeitersparnis bei der Anpassung der 2D-Spektren.

Beispielhaft soll die Nachbildung der experimentellen Daten nun anhand des *syn*-Tetrols für mehrere Frequenz-Frequenz-Korrelationsfunktionen gezeigt werden. Für alle anderen Polyole werden nur die optimalen Frequenz-Frequenz-Korrelationsfunktionen gepaart mit dem jeweils optimalen kinetischen Modell dargestellt.

### 5.3.2. Beispiel *syn*-Tetrol

Eine vollständige Übersicht der aus den globalen Simulationen der gebundenen OH-Oszillatoren des *syn*-Tetrols erhaltenen optimierten Parameter für die FFCF  $C_1$ , des reinen Kubo-Ansatzes (vgl. 5–28) enthält Tabelle 5-4. Parameter für die freien OH-Oszillatoren sind nicht enthalten, da letztere im Modell des *syn*-Tetrols nicht berücksichtigt wurden. Die Größe  $\Delta\omega_{0'1'}$  gibt dabei den Betrag der Verschiebung zu höheren Frequenzen des aufgeheizten Grundzustandes gegenüber der Frequenz der OH-Resonanz bei Raumtemperatur an. Die anharmonische Verschiebung zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand ist  $\Delta\omega_{12}$ . Die Größe  $\Delta_1$  gibt die Frequenzfluktuationsamplitude der Linienverbreiterungsfunktion  $g_1(t)$  an (Gleichung 5–29). Die FFCF  $C_{1,12-12}$  zwischen den Übergängen  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  und  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  verwendet den Parameter  $\Delta_{12-12}$ , der ebenfalls einer Frequenzfluktuationsamplitude entspricht. Die zugehörige Linienverbreiterungsfunktion  $g_{1,12-12}$  lautet:

$$g_{1,12-12}(t) = \Delta_{12-12}^2 \tau_c^2 \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + \frac{t}{\tau_c} - 1 \right] \quad 5-48$$

Zuletzt wird noch die Linienverbreiterungsfunktion der aufgeheizten Spezies  $g_1'$  mit  $\Delta_1'$  benötigt:

$$g_1'(t) = \Delta_1'^2 \tau_c^2 \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + \frac{t}{\tau_c} - 1 \right] \quad 5-49$$

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  ist für  $g_1$ ,  $g_1'$  und  $g_{1,12-12}$  identisch. Zur Überprüfung des kinetischen Modells aus Kapitel 5.2 wurde die Lebensdauer  $T_{\text{HA}}$  der aufgeheizten Spezies ebenfalls als anpassbarer Parameter gewählt. Als Referenz für die beiden Übergangsdipolmomente  $\mu_{12}$  (Übergang  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ ) und  $\mu_{0'1'}$  (Übergang  $|0'\rangle \rightarrow |1'\rangle$ ), wird  $\mu_{01} = 1$  verwendet.

Polyol	$\Delta\omega_{12}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_{11'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_1'$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{12-12}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_c$ [ps]	$T_{\text{HA}}$ [ps]	$\mu_{12}$ a.u.	$\mu_{0'1'}$ a.u.
<i>syn</i> -Tetrol	226	25	77	86.2	100.1	1.25	11	1.44	0.945

Tabelle 5-4: Aus den globalen Simulationen erhaltene optimierte Parameter für das einfache kinetische Modell mit zwei globalen Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_{\text{HA}}$  und unkorreliertem Aufheizen sowie einer Kubo-Linienform-Funktion.

Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den nach dem Kubo-Modell simulierten Konturdiagrammen zu fünf verschiedenen Verzögerungszeiten enthält Abbildung 5-8.

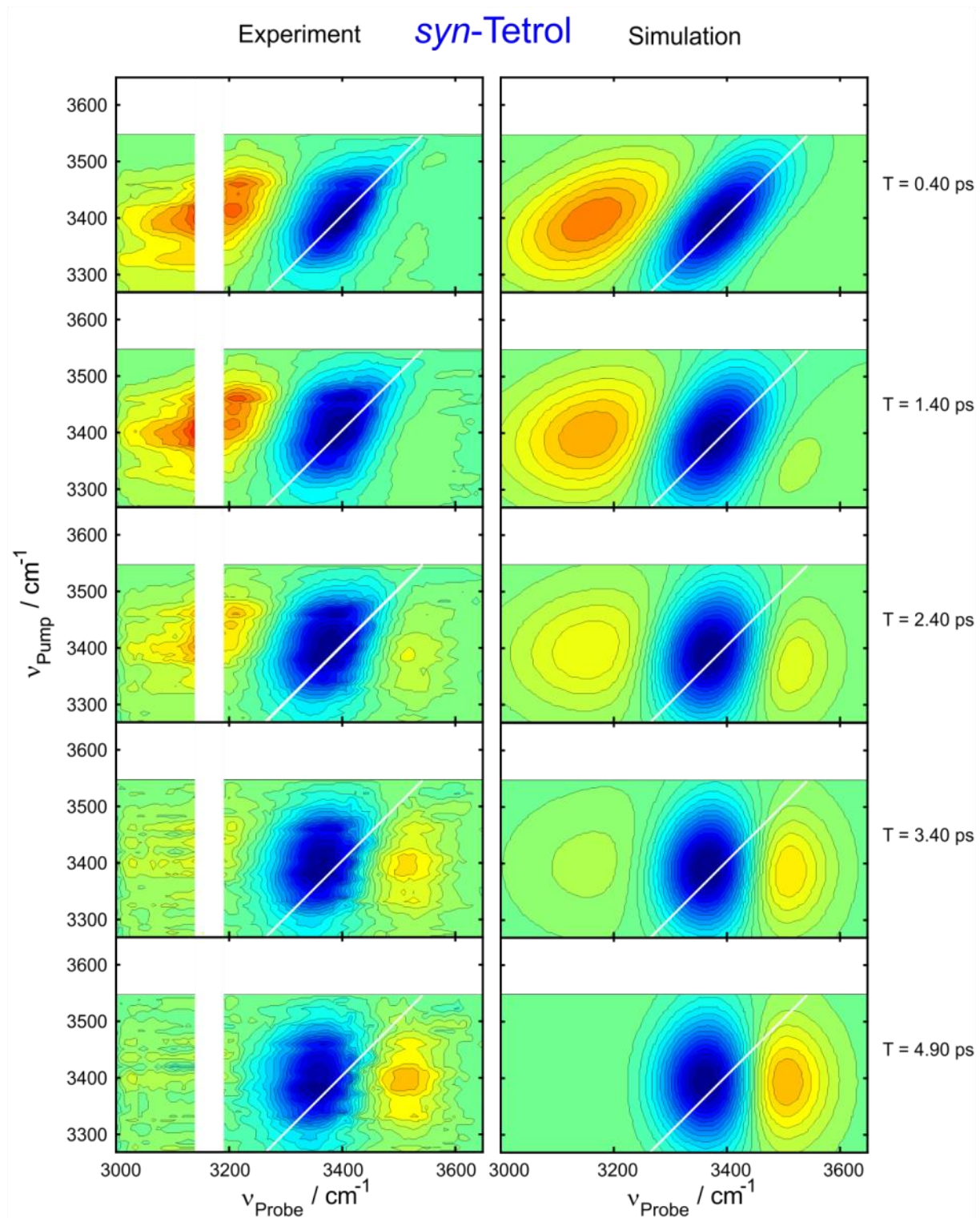


Abbildung 5-8: Experimentelle Daten des *syn-Tetrols* (links) und nach der Linien-Verbreiterungs-Funktion  $g_1$  (Kubo-Modell) simulierte 2D-Spektren (rechts), die Signalbeiträge des Aufheizens sind nicht mit der Fundamentalanregung korreliert.

Bei der Simulation fällt zunächst auf, dass die Knotenlinie zwischen Ausbleichen und transienter Absorption zu frühen Verzögerungszeiten (0.4 ps) nicht so stark aus der Diagonalen herausgedreht ist, wie es bei den experimentellen Daten der Fall ist. Zusätzlich sind die berechneten antidiagonalen Linienbreiten zu diesem Zeitpunkt kleiner als die des Experimentes. Die Ursache beider Diskrepanzen liegt darin, dass kein gesonderter Parameter zur Anpassung der homogenen Linienbreite verwendet wurde. Wählt man die Korrelationszeit in diesem Ansatz kürzer, würde man zwar eine größere homogene Linienbreite und eine stärker gedrehte Knotenlinie erhalten, gleichzeitig jedoch die gesamte Drehung der GB/SE- und TA-Bande ebenfalls beschleunigen, und dadurch zu späten Verzögerungszeiten größere Abweichungen zwischen Simulation und Experiment generieren. Zu allen späteren Zeitpunkten bildet die Simulation die experimentellen Daten gut nach, insbesondere das Aufheizsignal ist in Amplitude und Bandbreite gut wiedergegeben. Die im Rahmen des Kubo-Ansatzes angepasste Thermalisierungszeit  $T_{HA}$  stimmt gut mit den Werten der zweiten Abklingkonstante des kinetischen Modells aus Kapitel 5.2 überein. Für das *syn*-Tetrol wurde eine kurze Korrelationszeit von 1.25 ps bestimmt, die in der Größenordnung der Populationsrelaxation des ersten angeregten Zustandes liegt.

Neben der Minimierung der Zielfunktion  $F$  (Gleichung 5-47) wurden die Messgrößen der FFCF, Elliptizität und  $CLS_{\text{Probe}}$  sowie das lineare Absorptionsspektrum und die Trajektorie des Ellipsenschwerpunktes in den Simulationen bestimmt und mit denen des Experiments verglichen, siehe Abbildung 5-9. Es wurden dazu dieselben Auswertungsprogramme verwendet wie für die experimentellen 2D-Spektren, um systematische Fehler auszuschließen. Auf diese Weise erhält man eine einfache Möglichkeit die Güte der Anpassung visuell zu beurteilen.

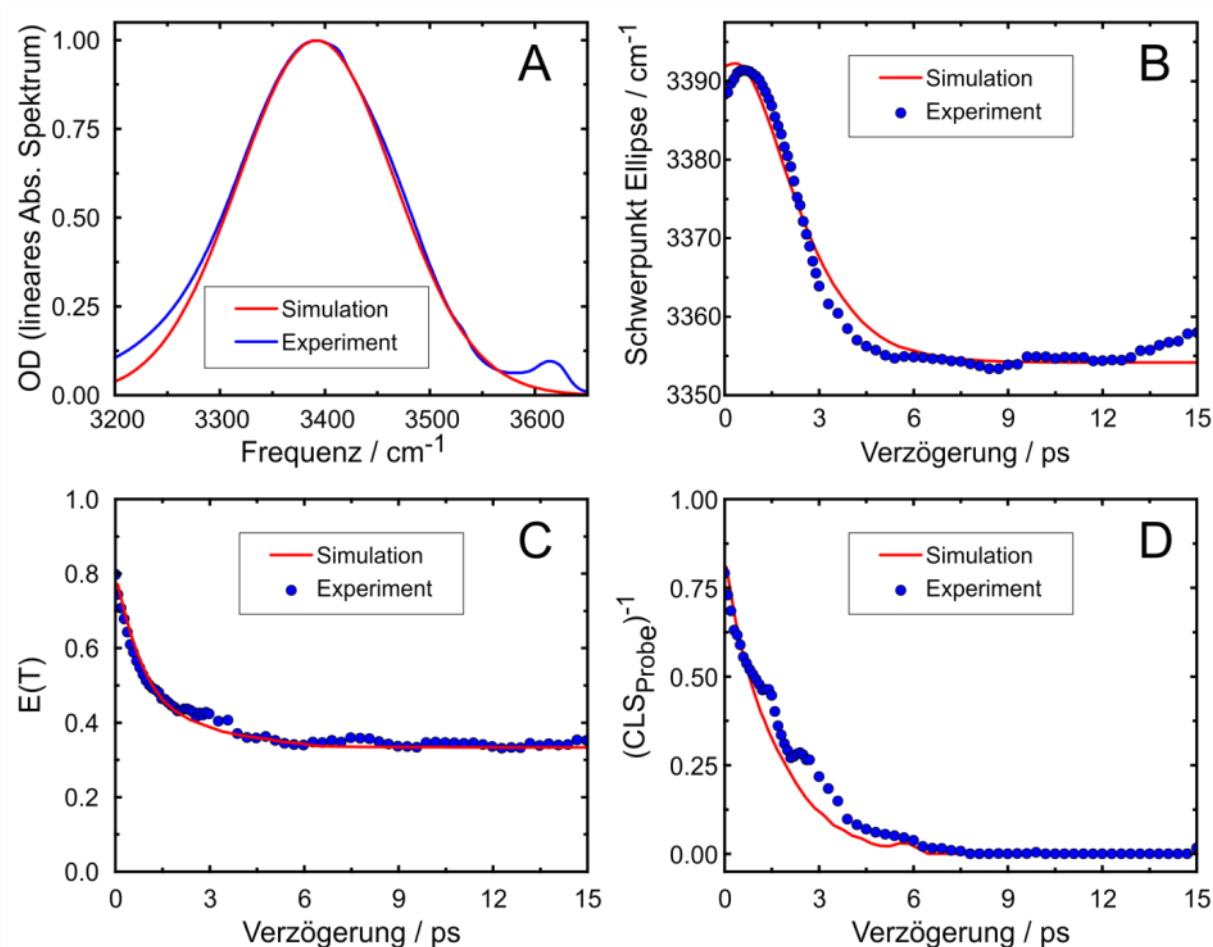


Abbildung 5-9: Vergleich von Experiment und Simulation, für das *syn*-Tetrol und den Anpassungsparametern aus Tabelle 5-4. (A) Lineares IR-Absorptionsspektrum. (B) Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte entlang der Probeachse. (C) Elliptizitätsverlauf und (D) inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ .

Das statische Absorptionsspektrum, dargestellt in Abbildung 5-9 (A), wird im Maximum und auf der hochfrequenten Seite der Bande gut wiedergegeben, es existieren jedoch systematische Abweichungen im Frequenzbereich kleiner als  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . Diese haben ihren Ursprung in der nicht ideal gaußförmigen Bande im Spektralbereich der gebundenen OH-Oszillatoren und können mit dem verwendeten Modell auch nicht beschrieben werden. Auf die Grenzen der Simulationen wird in Kapitel 5.3.4 näher eingegangen.

Der Verlauf der Ellipsenschwerpunkte wird gut reproduziert (Abbildung 5-9 (B)), allerdings ist die Verschiebung entlang der Probeachse im simulierten Spektrum zwischen 3 ps und 6 ps zu langsam.

In Abbildung 5-9 (C) ist der schnelle Abfall der experimentell bestimmten Elliptizität durch die Simulation, bei Verzögerungszeiten kleiner als 1.5 ps exzellent wiedergegeben. Jedoch weisen die Abweichungen zwischen 1.5 ps und 3.5 ps darauf hin, dass mit der Simulation nicht sämtliche real ablaufende Prozesse reproduzierbar sind. Die verbleibende Restelliptizität für  $T > 5$  ps wird wiederum im Rahmen der Messgenauigkeit gut wiedergegeben.

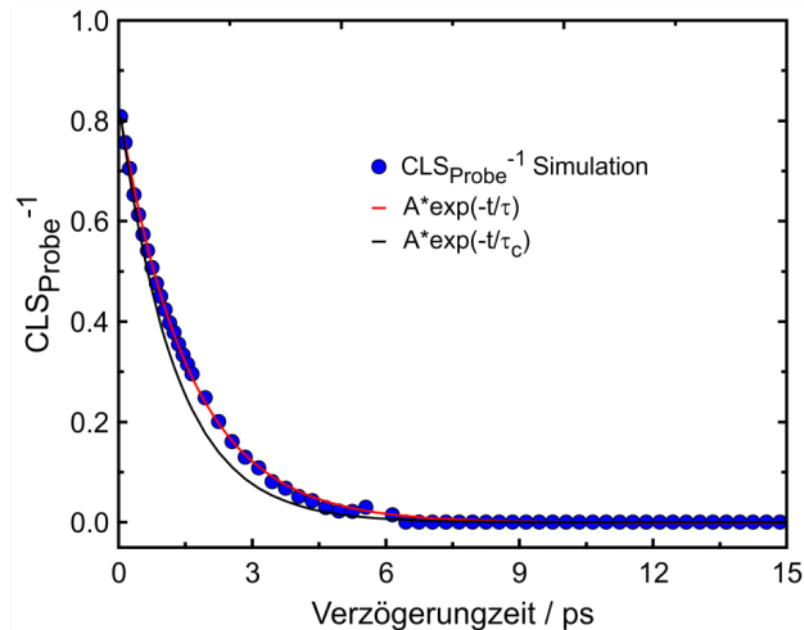


Abbildung 5-10: Vergleich der aus der Simulation ermittelten  $CLS_{\text{Probe}}$  (blaue Kreise), mit einer monoexponentiell abklingenden exponentiellen Anpassungsfunktion mit der Zeitkonstanten  $\tau$  (rote Linie) und einem monoexponentiellen Zerfall mit der Korrelationszeit  $\tau_c$  (schwarze Linie).

Anhand der  $CLS_{\text{Probe}}$ -Auswertung aus Abbildung 5-9 (D) ist zu erkennen, dass das Kubo-Modell zu frühen Zeiten bis etwa 1.5 ps das Experiment gut reproduziert. Zwischen 1.5 ps und 6 ps ist der Abfall der Bandensteigung der Simulation zu schnell gegenüber dem experimentell ermittelten. Der Zeitpunkt, an dem die  $CLS_{\text{Probe}}$  vollständig abgeklungen ist (ca. 7 ps), wird hingegen fast gleichzeitig erreicht.

Weiterhin wurde versucht, die aus den simulierten 2D-Spektren ermittelte inverse  $CLS_{\text{Probe}}$  mit einer monoexponentiellen Exponentialfunktion zu reproduzieren, wie in Abbildung 5-10 gezeigt. Dabei ist bemerkenswert, dass die Zeitkonstante  $\tau = 1.55$  ps (rote Linie) signifikant größer als  $\tau_c = 1.25$  ps der Simulationsparameter ist. Es ist also möglich, dass die  $CLS_{\text{Probe}}$  Methode ebenfalls keine zuverlässige Korrelationszeitanalyse für ein, wie oben beschriebenes Fünf-Niveau-System ist (vgl. Abbildung 5-5).

Eine Verbesserungsmöglichkeit, ohne Veränderung der Linienverbreiterungsfunktion besteht darin, die Pulsdauer der Anregungspulse in den Simulationen zu berücksichtigen. Diese bewirken eine Dehnung der Konturlinien entlang der Pump-Achse [83,78,93].

Dazu wird ein weiterer monoexponentiell abklingender Term  $\exp(-t_1/\tau_{Puls})$  in die Antwortfunktionen integriert, wobei die Pulsdauer  $\tau_{Puls}$  0.45 ps beträgt. Da diese Operation in der Zeitdomäne durchgeführt wird, entspricht es in der Frequenzdomäne einer Faltung der Linienverbreiterungsfunktion mit einem Lorentz-Profil. Die mit dieser Methode erhaltenen optimierten Parameter, weichen nur geringfügig von den oben beschriebenen ab, und bringen keine signifikante Verbesserung der Simulationsergebnisse. Daher sind keine Konturdiagramme dieser Simulation dargestellt.

Um die antidiagonale Linienbreite zu Beginn des Experimentes besser zu reproduzieren, kann die FFCF  $C_2$  bzw. die Linienverbreiterungsfunktion  $g_2$  aus Gleichung 5-31 verwendet werden. Mit der reinen Dephasierungszeit  $T_2^*$  lässt sich so die antidiagonale Linienbreite zu frühen Verzögerungszeiten nachbilden. Im Gegensatz zum einfachen Kubo-Modell, bei der nur zwei Parameter zur Gesamtlinienbreite beitragen, sind es nun drei: Die Korrelationszeit  $\tau_c$ , die Frequenzfluktuationsamplitude  $\Delta_1$  sowie die reine Dephasierungszeit  $T_2^*$ . Dabei sind diese Parameter nicht unabhängig voneinander. Die Summe der einzelnen Beiträge muss immer das lineare Absorptionsspektrum wiedergeben. Einen Vergleich der experimentellen und simulierten 2D-Spektren für *syn*-Tetrols mit reiner Dephasierung  $T_2^*$  zeigt Abbildung 5-11.



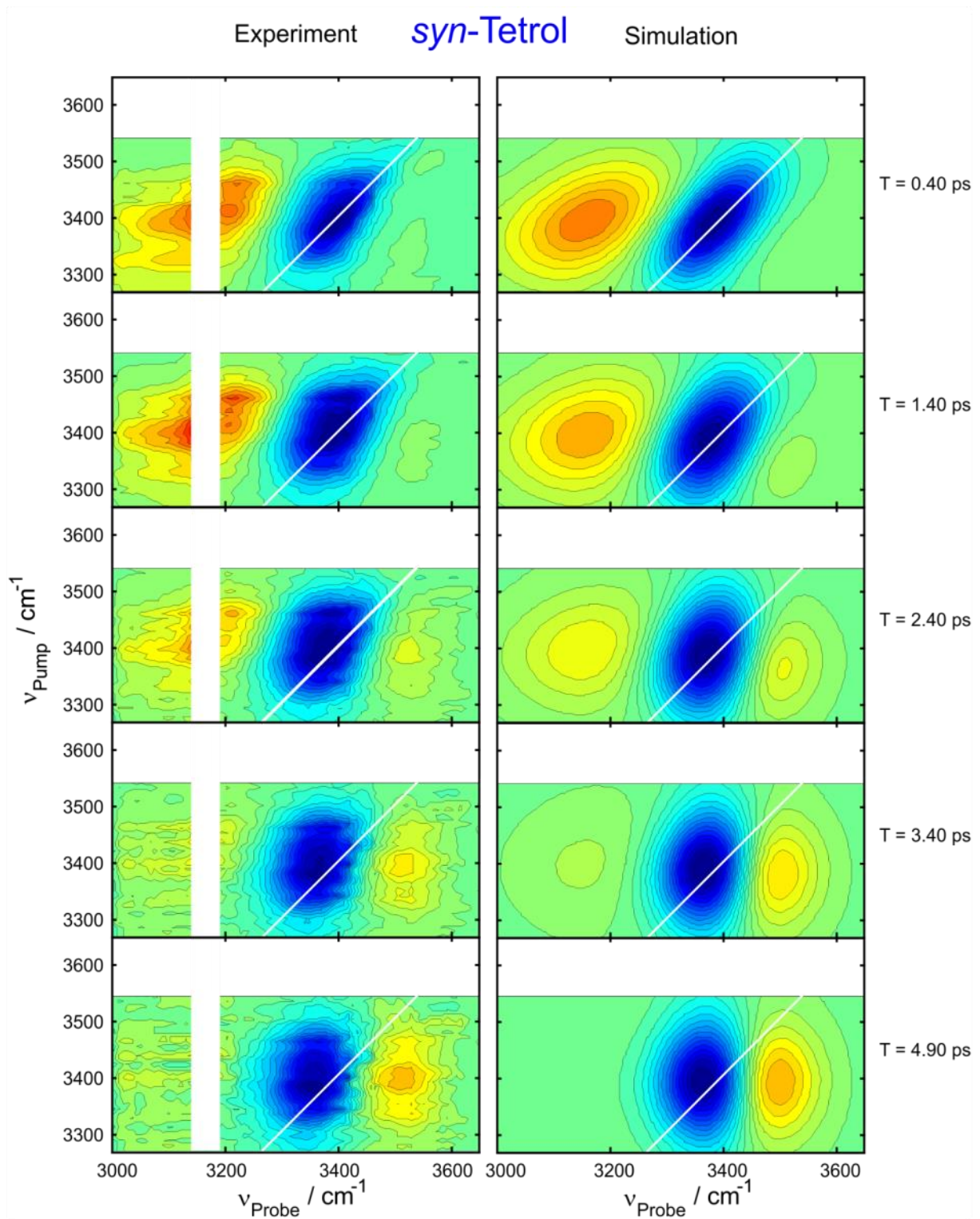


Abbildung 5-11: Vergleich von Experiment und Simulation des *syn*-Tetrols (links), die berechneten Spektren wurden mit der Linienverbreiterungsfunktion  $g_2$  Gleichung 5-31 erzeugt, unter Verwendung eines unkorrelierten Aufheizsignals.

Die Anpassungsparameter des globalen Fits sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst. Zu beachten sind insbesondere die Änderung der Korrelationszeit  $\tau_c$  und die niedrigere Fluktuationsamplitude  $\Delta_1$ . Die auf diese Art bestimmte reine Rephasierungszeit von 0.38 ps führt zu einem Beitrag zur homogenen Linienbreite von  $28 \text{ cm}^{-1}$ . Auf den ersten Blick erscheint dies kleiner als die bisher angegebene homogene Linienbreite des *syn*-Tetrols von  $48 \text{ cm}^{-1}$ , es muss jedoch noch der Beitrag der spektralen Diffusion zur Linienbreite berücksichtigt werden. Abbildung 5-11 zeigt die so erhaltenen Konturliniendiagramme. Diese geben vor allem für frühe Verzögerungszeiten das Experiment besser wieder als der reine Kubo-Ansatz. Die ermittelten Fehlerquadratsummen sind für den Ansatz mit zusätzlicher reiner Dephasierung um 5% niedriger als bei der Verwendung der Kubo-Linienverbreiterungsfunktion. Allerdings ergeben sich mit der globalen Anpassungsmethode unter der Verwendung der Linienverbreiterungsfunktion  $g_2$  ebenfalls Unterschiede zwischen simulierten und experimentellen Konturdiagrammen bei kleinen Verzögerungszeiten (0.4 ps). Insbesondere die Knotenlinie im Übergangsbereich zwischen GB/SE und TA kann nicht zufriedenstellend reproduziert werden.

Polyol	$\Delta\omega_{12}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta\omega_{11'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta_{1'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta_{12-12}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tau_c$ [ps]	$T_{\text{HA}}$ [ps]	$\mu_{12}$ a.u.	$\mu_{0'1'}$ a.u.
<i>syn</i> -Tetrol	226	25	69	77.3	93.15	1.35	10.4	1.40	0.944

Tabelle 5-5 Optimierte Parameter für die Simulation mit  $g_2$  unter Berücksichtigung der reinen Rephasierungszeit  $T_2^* = 0.38 \text{ ps}$ , die Pulsdauer der Anregungspulse wurde nicht implementiert.

Der Verlauf der Ellipsenschwerpunkte in Abbildung 5-12 (B) ist gut wiedergeben. Im direkten Vergleich zum alternativen Kubo-Ansatz mit der Linienverbreiterungsfunktion  $g_1$  (Abbildung 5-9 (B)) existieren größere Abweichungen zu frühen Verzögerungszeiten zwischen 0 und 3 ps. Ab 3 ps gibt die Linienverbreiterungsfunktion  $g_2$  die Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte besser wieder. Das lineare Absorptionsspektrum in Abbildung 5-12 (A) weist eine etwas zu geringe Halbwertsbreite auf. Die bereits weiter oben beschriebenen Abweichungen aufgrund der Asymmetrie der experimentell ermittelten Absorptionsbande sind auch im gezeigten Fall vorhanden.

Auch die Elliptizität des GB/SE-Signals dieser Simulation wurde mit den experimentellen Daten verglichen, dabei stellt man fest, dass beide FFCF-Messgrößen über einen langen Zeitraum identische Verläufe zeigen. Es existieren aber immer noch systematische Abweichungen bei Verzögerungszeiten um 3 ps, siehe Abbildung 5-12 (C).

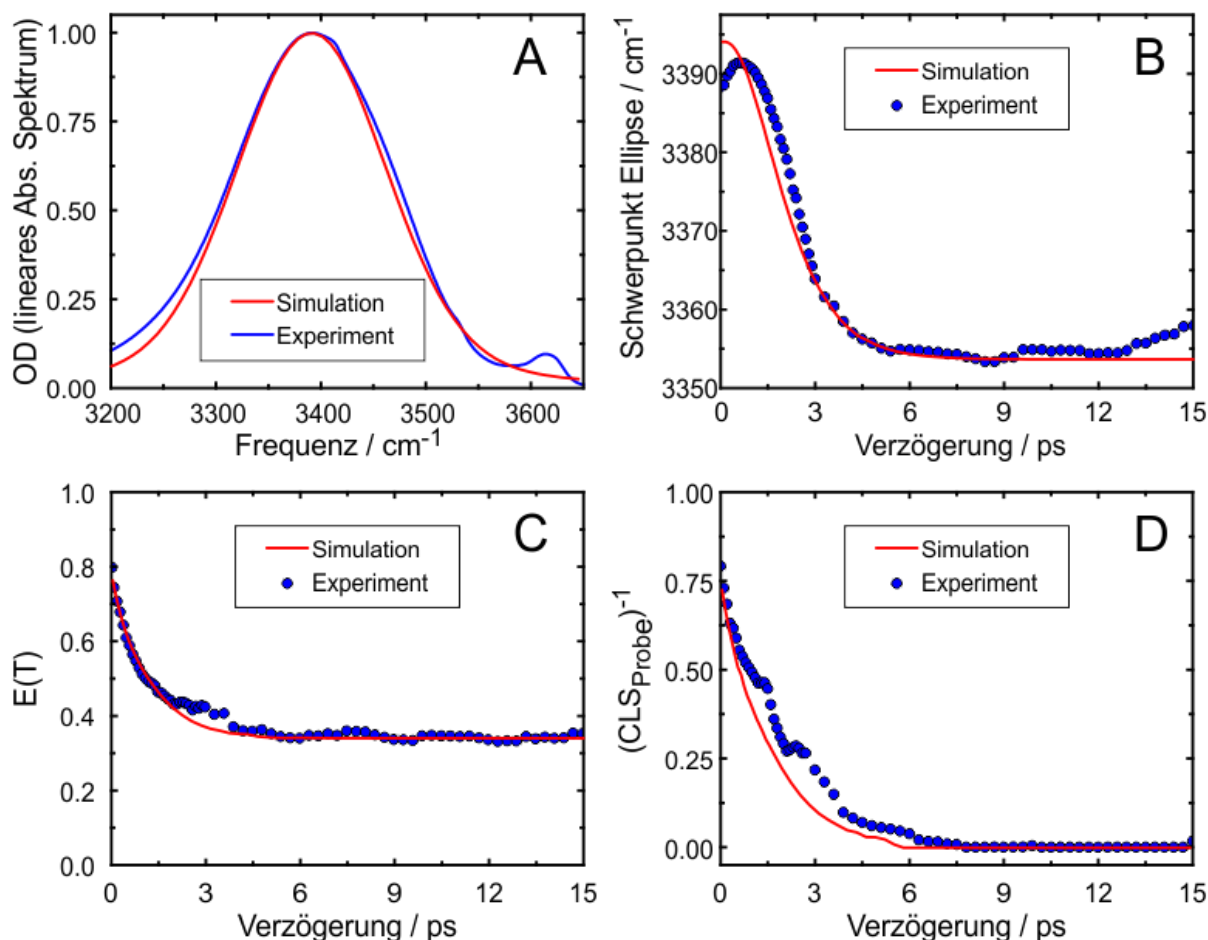


Abbildung 5-12: Vergleich von Experiment und Simulation, für das *syn*-Tetrol. Die verwendete Linienverbreiterungsfunktion ist im gezeigten Fall  $g_2$  (5–31). (A) Lineares IR-Absorptionsspektrum. (B) Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte entlang der Probeachse. (C) Elliptizitätsverlauf und (D) inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ .

Trotz der höheren Korrelationszeit gegenüber der Anpassung mit der FFCF  $C_1$  (reiner Kubo-Ansatz) klingt die in der Simulation mit  $C_2$  (Ansatz mit Dephasierung) ermittelte  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$  ähnlich schnell auf 0 ab, vgl. Abbildung 5-12 (D) und Abbildung 5-9 (D). Die ermittelte Zerfallszeit einer monoexponentiellen Anpassung an die Simulationsdaten beträgt  $\tau = 1.58$  ps, dargestellt als rote Linie in Abbildung 5-13. Erneut zeigt sich ein langsames Abklingen der  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ , als man es anhand der für  $g_2$  verwendeten Korrelationszeit von  $\tau_c = 1.35$  ps erwarten würde (Abbildung 5-13 schwarze Linie).

Insgesamt konnte die Korrelationszeit  $\tau_c$ , die für die Spektrale Diffusion verantwortlich ist, auf 1.25-1.35 ps bestimmt werden, unter der Voraussetzung, dass die Relaxation des ersten angeregten Zustandes  $|1\rangle$  in den aufgeheizten Grundzustand  $|0'\rangle$  jegliche „Erinnerung“ an die Hydroxyl-Gruppen-Geometrie, die zum Zeitpunkt der initialen Anregung vorlag, zerstört.

Weiterhin zeigt sich, dass für ein solches Fünf-Niveau-System (Abbildung 5-5) keine der angewendeten FFCF Analyse-Methoden zu einer quantitativen Bestimmung der Korrelationszeit geeignet ist.

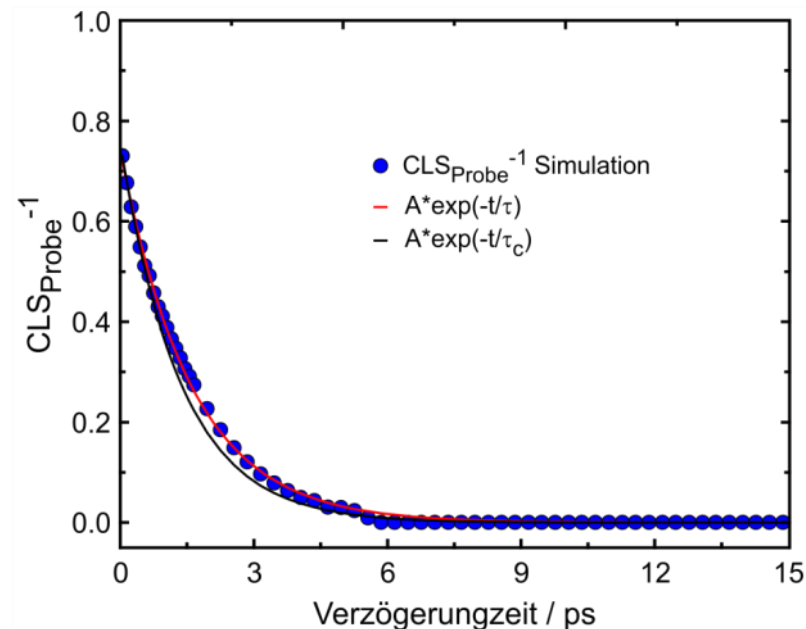


Abbildung 5-13: Blaue Kreise stellen die ermittelte  $CLS_{\text{Probe}}^{-1}$  der Simulation mit reiner Dephasierung ( $g_2$ ) dar. Im Vergleich dazu sind eine monoexponentiell abklingende Anpassung mit der Zeitkonstanten  $\tau$  (rote Linie) an die experimentellen Daten und ein monoexponentieller Zerfall mit der Korrelationszeit  $\tau_c$  (schwarze Linie) gezeigt.

Für die Nachbildung der *anti*-Polyol- sowie der *syn*-Diol-2D-Spektren sind die Linienverbreiterungsfunktionen  $g_1$  und  $g_2$  nicht geeignet. Insbesondere führen im Vergleich zu den längerkettigen *syn*-Polyolen größere Korrelationszeiten dazu, dass die 2D-Spektren zu frühen Verzögerungszeiten sich aufgrund der zu geringen homogenen Linienbreite erheblich von den gemessenen Daten abweichen. Weiterhin ist die konstante Restdrehung, die in allen *anti*-Polyolen sowie im *syn*-Diol auftritt, auf diese Weise nicht nachzubilden. Darüber hinaus scheint das unkorrelierte Aufheiz-Signal ungeeignet, die Thermalisierung im *anti*-Tetrol und Hexol zufriedenstellend zu reproduzieren. Es zeigt sich deutlich, dass die Frequenzunabhängige Relaxationszeit  $T_1$  zu großen Abweichungen im niederfrequenten Spektralbereich der Konturdiagramme führt. Es wird daher im folgenden Abschnitt ein erweitertes Modell für die Simulation verwendet, dass den oben genannten Abweichungen Rechnung trägt.

### 5.3.3. Frequenzabhängige Relaxationskinetik

Für eine verbesserte Nachbildung der experimentellen 2D-Spektren, insbesondere des Relaxationsverhaltens, wurden zusätzlich Simulationen durchgeführt, bei denen die Abhängigkeit der Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes von der Anregungsfrequenz phänomenologisch berücksichtigt ist. Die dafür benötigten Antwortfunktionen  $R_1$  bis  $R_8$  (Gleichung 5-14 bis 5-21) sind dabei identisch mit den bisher vorgestellten, allein die Populationsrelaxation während der Populationszeit  $T$  wurde so separiert, dass diese erst nach der Fourier-Transformation als ein Faktor in den 2D-Konturdiagrammen berücksichtigt wird. Für die Antwortfunktionen der einzelnen spektralen Beiträge soll dies nun anhand der stimulierten Emission erläutert werden. Die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes ist der entscheidende Term, der das Abklingen der stimulierten Emission mit zunehmender Verzögerungszeit bestimmt. Bisher wurde dies durch die Lebensdauererbreiterungsfaktoren  $\Gamma$  berücksichtigt (Gleichung 5-22 bis 5-25). In der folgenden Betrachtung, wird die Relaxationsrate  $k_1(\omega_{pu})$  während der Kohärenzeit  $t_1$  und Detektionszeit  $t_3$  durch den Mittelwert  $\langle k_1(\omega_{pu}) \rangle$  ersetzt. Für die Populationszeit  $T$  behandelt man  $k_1(\omega_{pu})$  so, als sei Letztere näherungsweise nicht zu  $t_1$  konjugiert. Der modifizierte Relaxationsfaktor  $\bar{F}_{SE}(t_3, T, t_1)$  lautet:

$$\bar{F}_{SE}(t_3, T, t_1) = \exp\left(-\frac{\langle k_1(\omega_{pu}) \rangle t_3}{2} - k_1(\omega_{pu})T - \frac{\langle k_1(\omega_{pu}) \rangle t_1}{2}\right) \quad 5-50$$

Da  $k_1(\omega_{pu})$  unter den oben genannten Voraussetzungen näherungsweise nicht von  $t_1$  abhängig ist, kann man es vom Linienverbreiterungsfaktor separieren und vor das Fourier-Integral ziehen, vgl. Paarman *et al.* [126]. Somit ist zwar die Populationsrelaxation abhängig von der Anregungsfrequenz  $\omega_{pu}$ , die Lebensdauererbreiterung jedoch nicht, da ein Mittelwert  $\langle k_1(\omega_{pu}) \rangle$  verwendet wird.

Diese Vorgehensweise verursacht im vorliegenden Fall keinen großen Fehler in Bezug auf die spektrale Entwicklung der Simulationen [91], denn die Variation der Lebensdauererbreiterung durch die anregungsfrequenzabhängige  $T_1$  Zeit des Zustandes |1) ist klein gegenüber der beobachteten Gesamtlinienbreite. Am Beispiel des *anti*-Hexols, welches die größte Anregungsfrequenzabhängigkeit zeigt, soll dies nun erläutert werden: Die kürzeste Lebensdauer von 0.6 ps bei einer Anregungsfrequenz von 3350  $\text{cm}^{-1}$  führt zu einer Verbreiterung des Spektrums von 17.7  $\text{cm}^{-1}$ .

Im Vergleich dazu beträgt die längste Lebensdauer der gebunden OH-Oszillatoren bei diesem Molekül 1.7 ps, was einer Verbreiterung von  $6.3 \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Unter Berücksichtigung der Halbwertsbreite der transienten Absorption von über  $100 \text{ cm}^{-1}$  und einer Frequenz-Auflösung von etwa  $8 \text{ cm}^{-1}$ , fällt dieser Unterschied in den Bereich des experimentellen Fehlers. Die modifizierte rephasierende Antwortfunktion  $\bar{R}_1$  lautet:

$$\begin{aligned} \bar{R}_1(t_3, T, t_1) = & -\mu_{01}^4 \cdot \exp(-i\omega_{01}t_3 + i\omega_{01}t_1) \cdot \bar{I}_{SE}(t_3, t_1) \\ & \cdot \exp(-g(t_3) - g(t_1) + g(T) - g(t_1 + T) - g(T + t_3) \\ & + g(t_1 + T + t_3)) \end{aligned} \quad 5-51$$

Die Besetzung des beobachteten Zustandes, demonstriert am Beispiel der stimulierten Emission, wird durch eine dreidimensionale  $\omega_{pu} \times \omega_{pr} \times T$  Matrix  $N_{SE}$  beschrieben. Die Einträge sind abhängig von der Pumpfrequenz  $\omega_{pu}$  und Verzögerungszeit  $T$ . Die Werte der Matrix entlang der  $\omega_{pr}$ -Dimension sind konstant. Für die stimulierte Emission erhält man mit Gleichung 5-11:

$$N_{SE}(\omega_{pu}, T) = \exp(-k_1(\omega_{pu}) \cdot T) \quad 5-52$$

Zusammen mit dem nicht-rephasierenden Anteil der Antwortfunktion  $\bar{R}_4$  kann nun ein absorptives 2D-Spektrum berechnet werden:

$$\begin{aligned} A_{SE}(\omega_{pu}, T) \propto & N_{SE}(\omega_{pu}, T) \cdot \text{Re} \int_0^\infty \int_0^\infty (\bar{R}_1(t_3, T, t_1) + \bar{R}_4(t_3, T, t_1)) \\ & \cdot \exp(i\omega_{pu}t_1 + i\omega_{pr}t_3) dt_1 dt_3 \end{aligned} \quad 5-53$$

Die gleiche Vorgehensweise wird für alle anderen spektralen Beiträge wiederholt und aus diesen dann additiv das 2D-Spektrum konstruiert. Dabei sind die Populationsmatrizen durch die bereits bekannten kinetischen Gleichungen 5-11 bis 5-13 bestimmbar:

$$N_{TA}(\omega_{pu}, T) = N_{SE}(\omega_{pu}, T) \quad 5-54$$

$$N_{GB}(\omega_{pu}, T) = \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{k_2 \cdot \exp(-k_1(\omega_{pu}) \cdot T)}{(k_2 - k_1(\omega_{pu}))} + \frac{k_1(\omega_{pu}) \cdot \exp(-k_2 \cdot T)}{(k_2 - k_1(\omega_{pu}))} \right] \right\} \quad 5-55$$

$$N_{HA}(\omega_{pu}, T) = \frac{k_1(\omega_{pu})}{k_2 - k_1(\omega_{pu})} \cdot [\exp(-k_1(\omega_{pu}) \cdot T) - \exp(-k_2 \cdot T)] \quad 5-56$$

Zur Vereinfachung wurde die Frequenzabhängigkeit der Lebensdauern  $T_1$  den experimentellen Daten entnommen (vgl. Kapitel 5.1) und mit einer Geradengleichung genähert:

$$T_1(\nu_{pu}) = a \cdot \nu_{pu} + b \quad 5-57$$

Da das Frequenzraster der Simulation nicht genau dem des Experimentes entspricht, können auf diese Weise die zu den jeweiligen Anregungsfrequenzen gehörenden Lebensdauern aus der linearen Regression (Gleichung 5-57) bestimmt werden.

Auch wenn für die längerkettigen *syn*-Polyole nur eine im Vergleich zu allen anderen Polyolen geringe Frequenzabhängigkeit besteht, führt die Verwendung des oben beschriebenen Modells zu einer Verbesserung der Simulationsergebnisse. So sinkt die Fehlerquadratsumme um ca. 10% gegenüber den Simulationen mit frequenzunabhängiger Relaxationskinetik (vgl. Kapitel 5.3.2). Die genauen Zahlenwerte der Regressionen (Gleichung 5-57) sind im Anhang (Kapitel 10.1) zu finden. Zusätzlich wurde bei Anwendung dieser Methode festgestellt, dass die experimentell bestimmten Lebensdauern für  $T_1$  geringfügig nach oben korrigiert werden müssen, um eine optimale Übereinstimmung von Simulation und Experiment zu erreichen. Je nach Polyol wurde ein Offset  $T_{\text{off}}$  von 0.1 ps bis 0.3 ps zu  $T_1(\nu_{pu})$  hinzuaddiert. Dies führt zu einer Parallelverschiebung der Ausgleichgeraden entlang der Zeitachse. Dies lässt vermuten, dass die aus Kapitel 5.1 ermittelten Relaxationszeiten zu einem gewissen Grad durch spektrale Diffusion kontaminiert sind (siehe auch Seite 140).

Für die Simulation der *syn*-Hexol-2D-Spektren hat sich die Linienformfunktion des Kubo-Modells  $g_1$  (Gleichung 5-29) als am besten geeignet erwiesen. In Abbildung 5-14 sind einige repräsentative Konturliniendiagramme aus Simulation und Experiment dargestellt. Bis auf die Verzögerungszeit 0.4 ps werden die experimentellen Daten gut nachgebildet.

Eine Übersicht der wichtigsten Anpassungsparameter für das *syn*-Hexol des *syn*-Tetrol enthält Tabelle 5-6. Das *syn*-Hexol weist von allen Polyolen die geringste Korrelationszeit und die größte Fluktuationsamplitude auf.

Polyol	$\Delta\omega_{12}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_{11'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{1'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{12-12}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_l$ [ps]	$T_{HA}$ [ps]
<i>syn</i> -Tetrol	226	25	75	84	97.5	1.25	11
<i>syn</i> -Hexol	226	33.5	85	89.3	103.2	0.82	9.7

Tabelle 5-6: Simulation Parameter für *syn*-Tetrol und *syn*-Hexol. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde für beide Spezies der reine Kubo-Ansatz gewählt ( $g_1$ ).

Alle in Abbildung 5-15 für das *syn*-Hexol gezeigten Vergleiche weisen eine hohe Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation auf. Allerdings sind systematische Abweichungen zwischen simuliertem und experimentellem Absorptionsspektrum vorhanden. Die Absorption der freien OH-Oszillatoren ist in der Simulation überhöht. Im Bereich der gebunden OH-Oszillatoren sind geringe Abweichungen auf der hoch- und niederfrequenten Seite des Spektrums vorhanden. Diese sind allerdings im direkten Vergleich mit den anderen Polyolen als gering einzustufen.



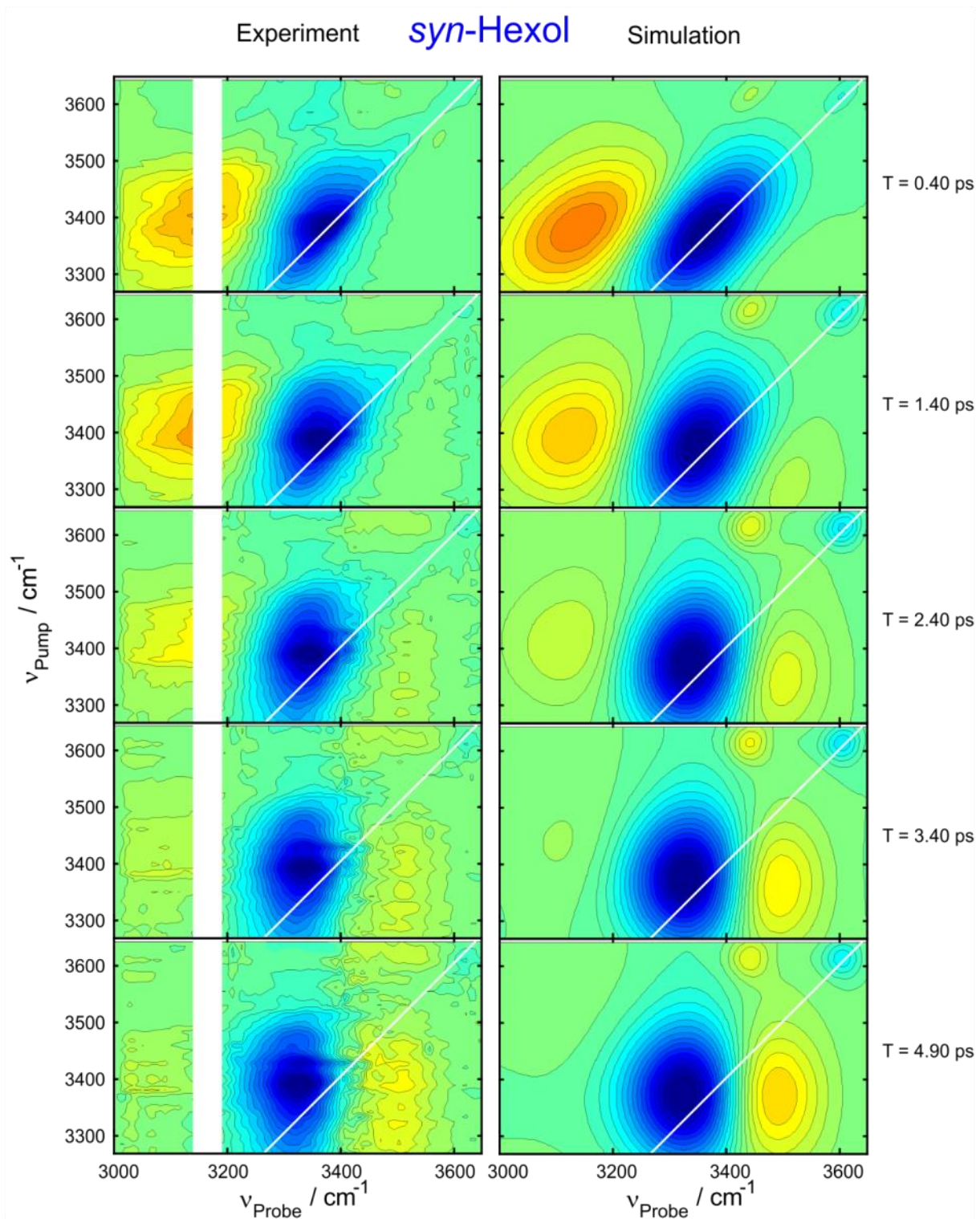


Abbildung 5-14: Simulation und Experiment *syn*-Hexol, mit frequenzabhängiger Lebensdauer  $T_1$  und unkorreliertem Aufheizsignal

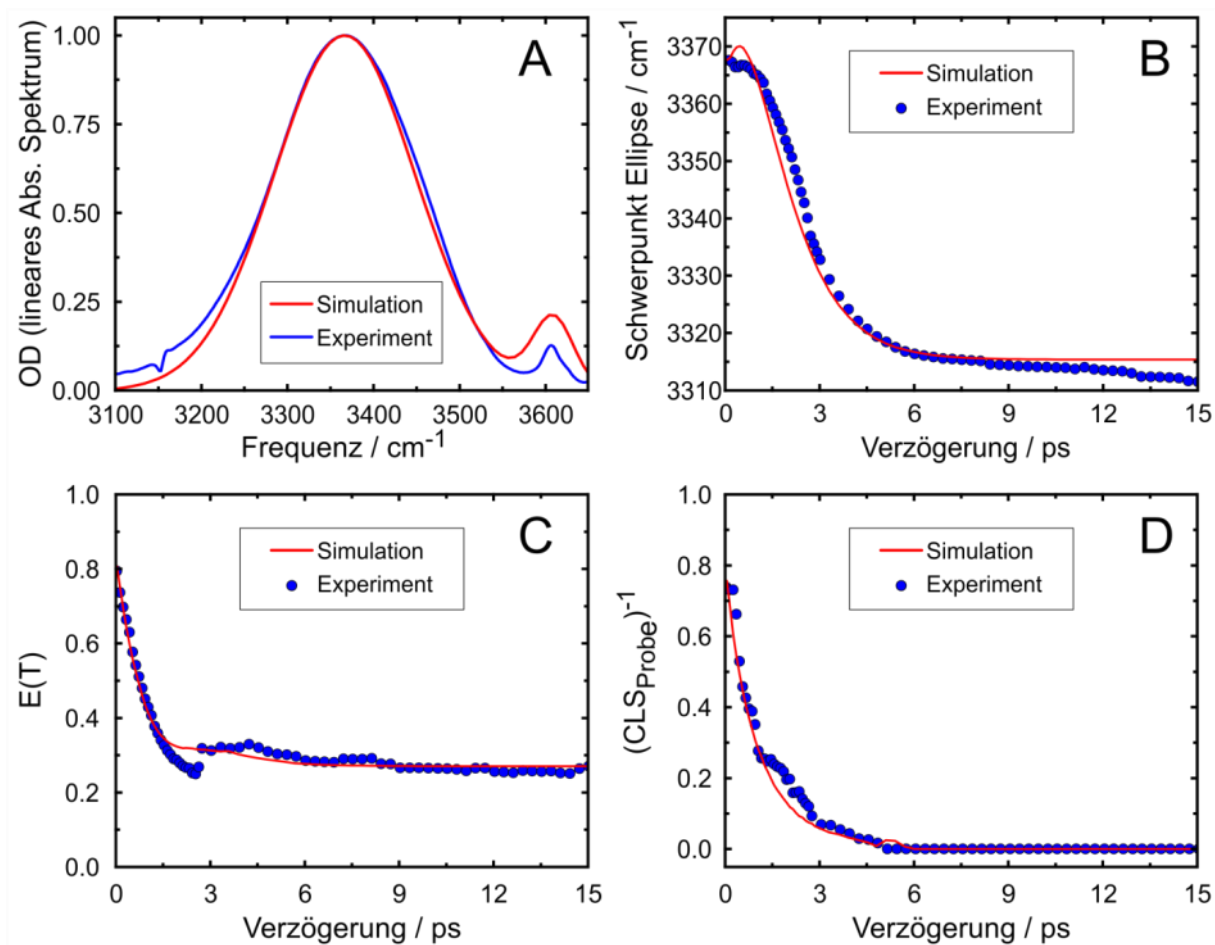


Abbildung 5-15: Vergleich von Experiment und Simulation für das *syn*-Hexol unter Verwendung der Linienformfunktion  $g_1$  und unkorreliertem Aufheizsignal mit frequenzabhängiger Lebensdauer  $T_1$ . (A) Lineares IR-Absorptionsspektrum. (B) Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte entlang der Probeachse. (C) Elliptizitätsverlauf und (D) Inverse Center-Line-Slope-Probe.

Die Ergebnisse aller Anpassungen für die *anti*-Polyole und das *syn*-Diol mit der Linienformfunktion  $g_3$  sind in Tabelle 5-7 enthalten. Für die Beschreibung von *anti*-Tetrol und Hexol werden etwas größere Korrelationszeiten  $\tau_c$  benötigt, um den diffusiven Teil der 2D-Spektren zu reproduzieren. Die Korrelationszeiten der Diole liegen deutlich unter denen der beiden *anti*-Polyole. Die Fluktuationsamplitude  $\Delta_1$  liegt für alle vier unten aufgeführten Moleküle in der gleichen Größenordnung.

Polyol	$\Delta\omega_{12}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\omega_{11'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{1'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{12-12}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_c$ [ps]	$T_{1,2}$ [ps]	$T_{HA}$ [ps]
<i>syn</i> -Diol	219	22	57	62.1	18	72.9	1.1	0.9	12.5
<i>anti</i> -Diol	215	21.2	48	53.8	22	65.6	1.1	0.9	12.65
<i>anti</i> -Tetrol	225	21	52	55.7	31	74.3	1.67	0.65	8
<i>anti</i> -Hexol	225	12	53	56.1	35	78.4	1.75	0.63	15.6

Tabelle 5-7: Optimierte Parameter für die Simulation der *anti*-Polyole sowie des *syn*-Diols, mit der Linienformfunktion  $g_3$ . Das Aufheizsignal wurde als vollkorreliert behandelt.

Der augenscheinlichste Unterschied im Vergleich zu *syn*-Tetrol und -Hexol sind die statisch inhomogenen Linienbreiten-Parameter  $\Delta_2$ , die bisher nicht benötigt wurden. Wie die Vergleiche der experimentellen und simulierten 2D-Spektren in den Abbildungen 5-16, 5-18, 5-20 und 5-22 zeigen, können die gemessenen Daten zufriedenstellend reproduziert werden. Bei der Analyse der FFCF-Messgrößen, der linearen Absorptionsspektren und den Trajektorien der Ellipsenschwerpunkte fallen jedoch einige Schwachpunkte in den Simulationen auf (Abbildungen 5-17, 5-19, 5-21 und 5-23). Zum einen können die zu frühen Verzögerungszeiten niederfrequent verschobenen Ellipsenschwerpunkte nicht wiedergegeben werden, was allerdings nicht verwunderlich ist. Da die Simulationen ausschließlich symmetrische Bandenformen generieren können, liegt der Flächenschwerpunkt zu Beginn des Experimentes immer an derselben spektralen Position wie das maximale Ausbleichsignal (und ist daher nicht niederfrequent verschoben). Weiterhin bestehen große Abweichungen in den linearen Spektren im Bereich  $< 3400 \text{ cm}^{-1}$ . Die simulierten Spektren zeigen dort zu kleine Signalamplituden. Dies ist ebenfalls ein Resultat der asymmetrischen Bandenform der experimentellen Spektren, die nicht nachgebildet werden kann. Der direkte Vergleich der FFCF-Messgrößen für Simulation und Experiment zeigt, dass die  $CLS_{\text{Probe}}$  gut reproduziert wird, der Verlauf der Elliptizität allerdings nur qualitativ übereinstimmt. Als generellen Trend lässt sich festhalten, dass die Korrelationszeiten im Fall der *anti*-Polyole mit steigender Kettenlänge zunehmen. Analog verhalten sich die dynamischen und statischen Linienbreitenparameter  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$ .

Darüber hinaus sinkt das Verhältnis von dynamischer zu statischer Linienbreite, es beträgt etwa 2.2:1 im *anti*-Diol, 1.67:1 im *anti*-Tetrol, das *anti*-Hexol weist ein Verhältnis von 1.5:1 auf. Das *syn*-Diol verhält sich bei diesem Vergleich in Bezug auf die Korrelationszeit genau wie das *anti*-Diol, es existieren aber Abweichungen bei den Linienbreiten.

Um die Güte der Simulationen aller Polyole zu vergleichen, enthält Tabelle 5-8 eine Bewertung der einzelnen Vergleichsgrößen zwischen Simulation und Experiment. Im Einzelnen sind dies Elliptizität,  $CLS_{\text{Probe}}$ , lineares Absorptionsspektrum und der Verlauf der Ellipsenschwerpunkte entlang der Probeachse. Die Bewertungsskala ist dabei in drei Kategorien eingeteilt: + = gute Übereinstimmung, o = mittelmäßige Übereinstimmung und - für schlechte Reproduktion. Wie bereits weiter oben beschrieben zeigen die Simulationen zur Nachbildung der 2D-Spektren des *syn*-Hexol in allen Punkten gute Übereinstimmung. Auch das *syn*-Tetrol, wird gut nachgebildet, einzig die  $CLS_{\text{Probe}}$ -Methode zeigt nur eine mittelmäßige Übereinstimmung zwischen Experiment und Reproduktion. Bemerkenswert ist, dass bei allen verbleibenden Polyolen die  $CLS_{\text{Probe}}$  nahezu quantitativ nachgebildet werden kann.

Polyol	lin. Spektrum	Ellipsenschw.	E(T)	$CLS_{\text{Probe}}$
<i>anti</i> -Diol	+	-	+	+
<i>syn</i> -Diol	+	o	-	+
<i>anti</i> -Tetrol	o	o	o	+
<i>syn</i> -Tetrol	+	+	+	o
<i>anti</i> -Hexol	o	o	+	+
<i>syn</i> -Hexol	+	+	+	+

Tabelle 5-8: Gegenüberstellung aller verwendeten Vergleichsgrößen zwischen Experiment und Simulation, für sämtliche untersuchte Polyole.

Abschließend soll an dieser Stelle auf die Unterschiede zwischen den experimentell bestimmten Lebensdauern  $T_1$  des ersten angeregten Zustandes und den in der Simulation durch den Offset  $T_{\text{off}}$  korrigierten Werten eingegangen werden. Wie aus Kapitel 2.7 bekannt, führt allein die Verwendung einer Kubo-Linienverbreiterungsfunktion ohne explizite Berücksichtigung von Populationsrelaxation zu einem Abklingen der transienten Signale im Bereich der Resonanzfrequenz (Abbildung 2-16). Die Fläche aller transienten Spektren bleibt jedoch konstant, da mit fortschreitender Verzögerungszeit das Spektrum breiter wird, was im Randbereich zu einem Signalzuwachs führt. Dieser Zuwachs ist genau so groß wie die Signalabnahme im Zentrum des transienten Spektrums.

Bei der Auswertung der experimentellen Daten konnten nicht alle transienten Signale berücksichtigt werden, da sie teilweise außerhalb des spektralen Beobachtungsintervalls lagen und zum anderen durch die  $\text{CDCl}_3$ -Lösungsmittelbande bei  $3160\text{ cm}^{-1}$  gestört wurden. Dies hat zur Folge, dass bei der Integration der Einfluss der spektralen Diffusion auf das Abklingen der transienten Absorption eventuell nur unvollständig kompensiert wird. Die ermittelten Abweichungen der Lebensdauer sind aber relativ klein, sie liegen zwischen 10% und 20% je nach untersuchtem Polyol. Da nicht klar ist, ob bei der Simulation nicht ohnehin durch die gemachten Näherungen zusätzliche Fehler in der Lebensdauer auftreten, werden die experimentell ermittelten  $T_1$ -Zeiten als maßgebend betrachtet. Das Kapitel 5.3.4 geht auf weitere Fehlerquellen ein.

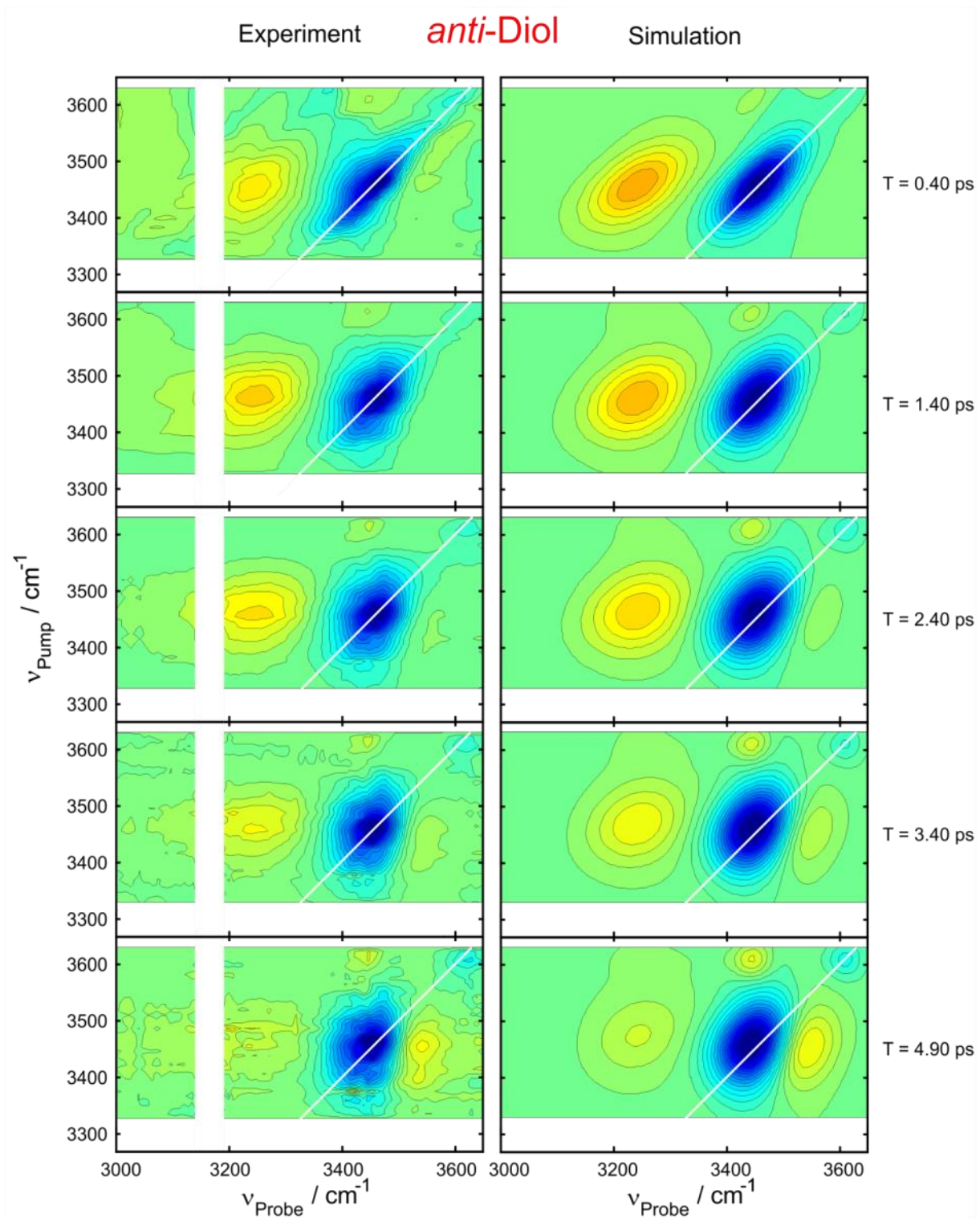


Abbildung 5-16: Vergleich von Simulation und Experiment für das *anti-Diol*, die verwendete FFCF ist  $c_3$ , das verwendete Aufheizsignal vollkorreliert.

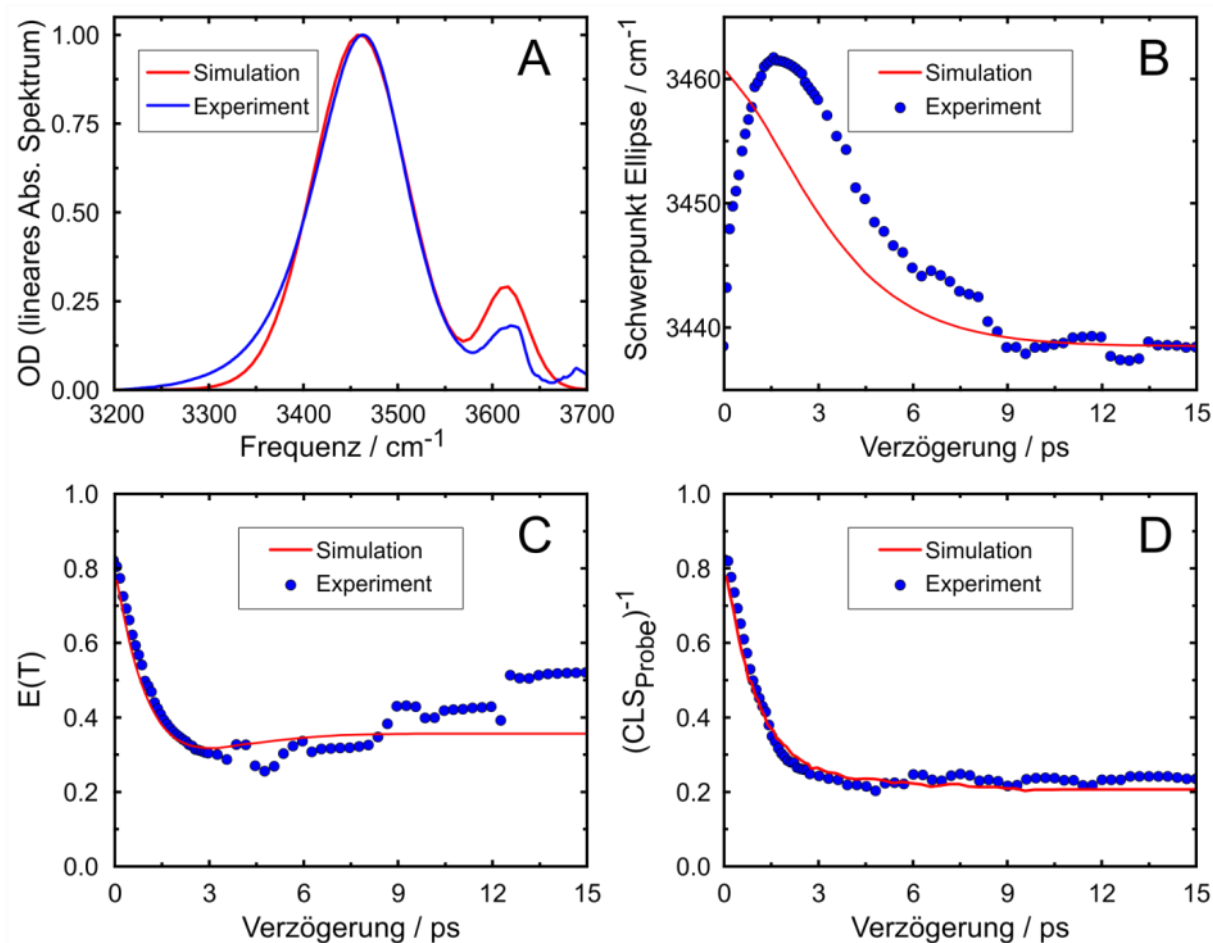


Abbildung 5-17: Vergleich von Experiment und Simulation, für das *anti*-Diol. Die verwendete Linienverbreiterungsfunktion ist im gezeigten Fall  $g_3$ . (A) Lineares IR-Absorptionsspektrum. (B) Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte entlang der Probeachse. (C) Elliptizitätsverlauf und (D) Inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ .

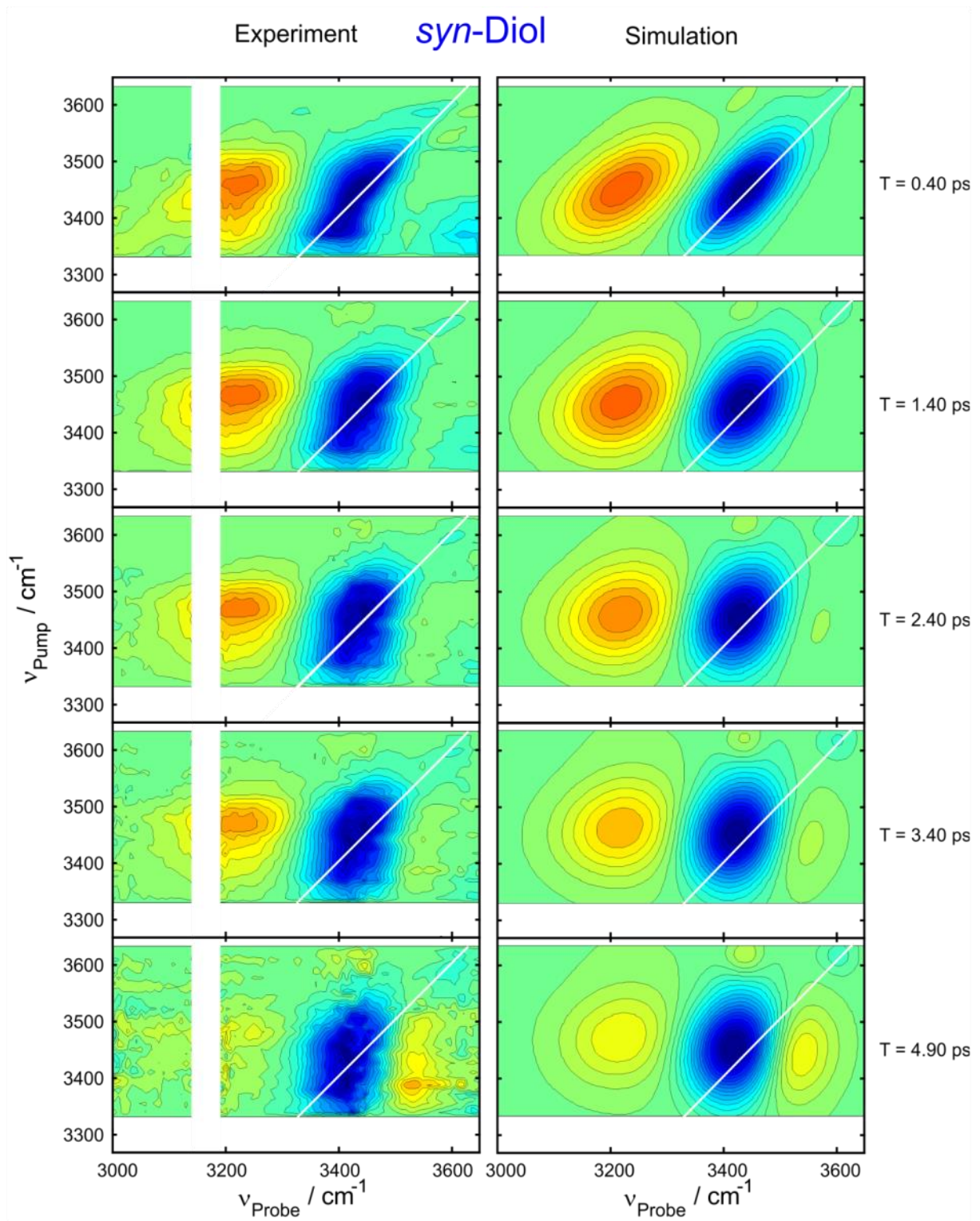


Abbildung 5-18: Vergleich von Simulation und Experiment für das *syn*-Diol, die verwendete FFCF ist  $c_3$ , das Aufheizsignal vollkorreliert.



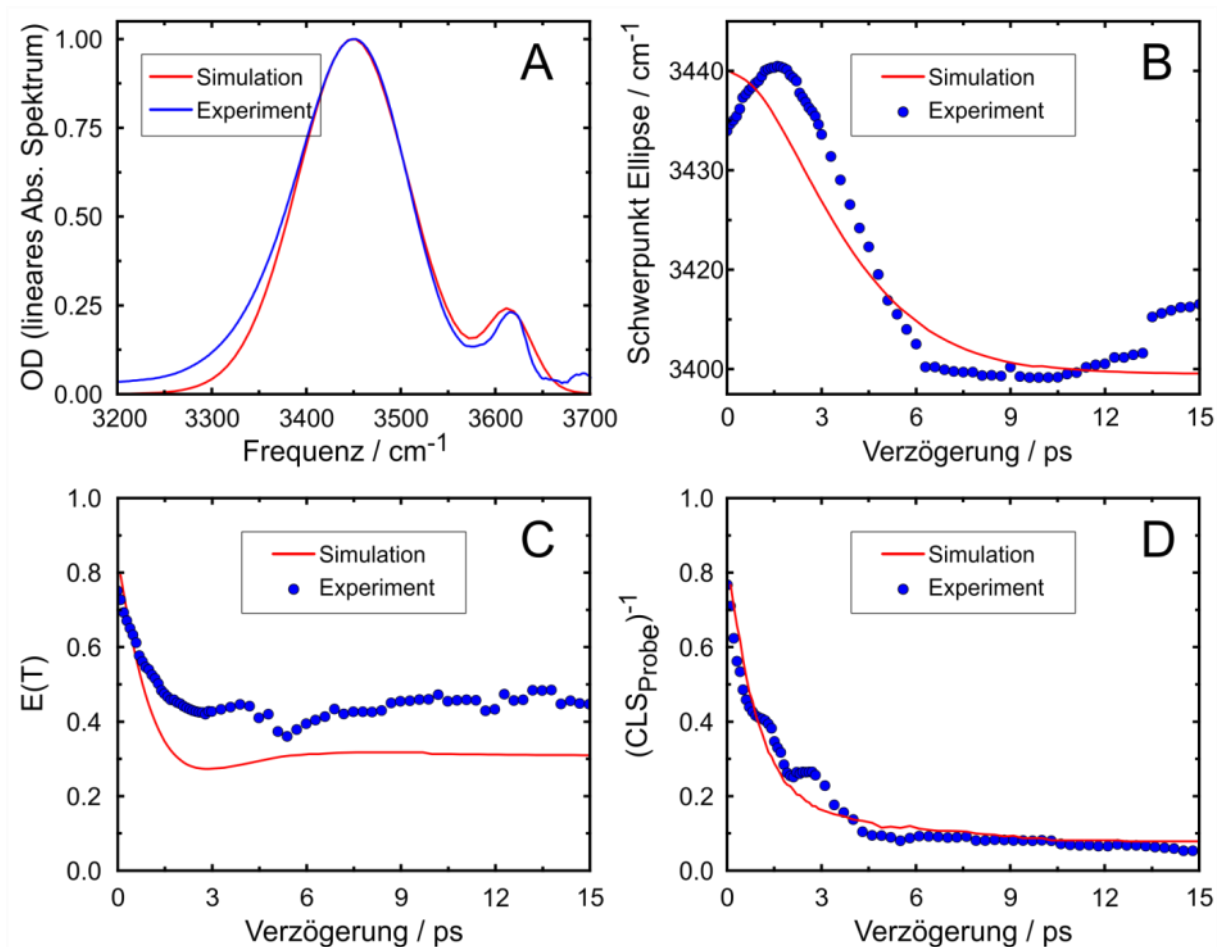


Abbildung 5-19: Vergleich von Experiment und Simulation, für das *syn*-Diol. Die verwendete Linienverbreiterungs-Funktion ist im gezeigten Fall  $g_3$ . (A) Lineares IR-Absorptionsspektrum. (B) Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte entlang der Probeachse. (C) Elliptizitätsverlauf und (D) Inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ .

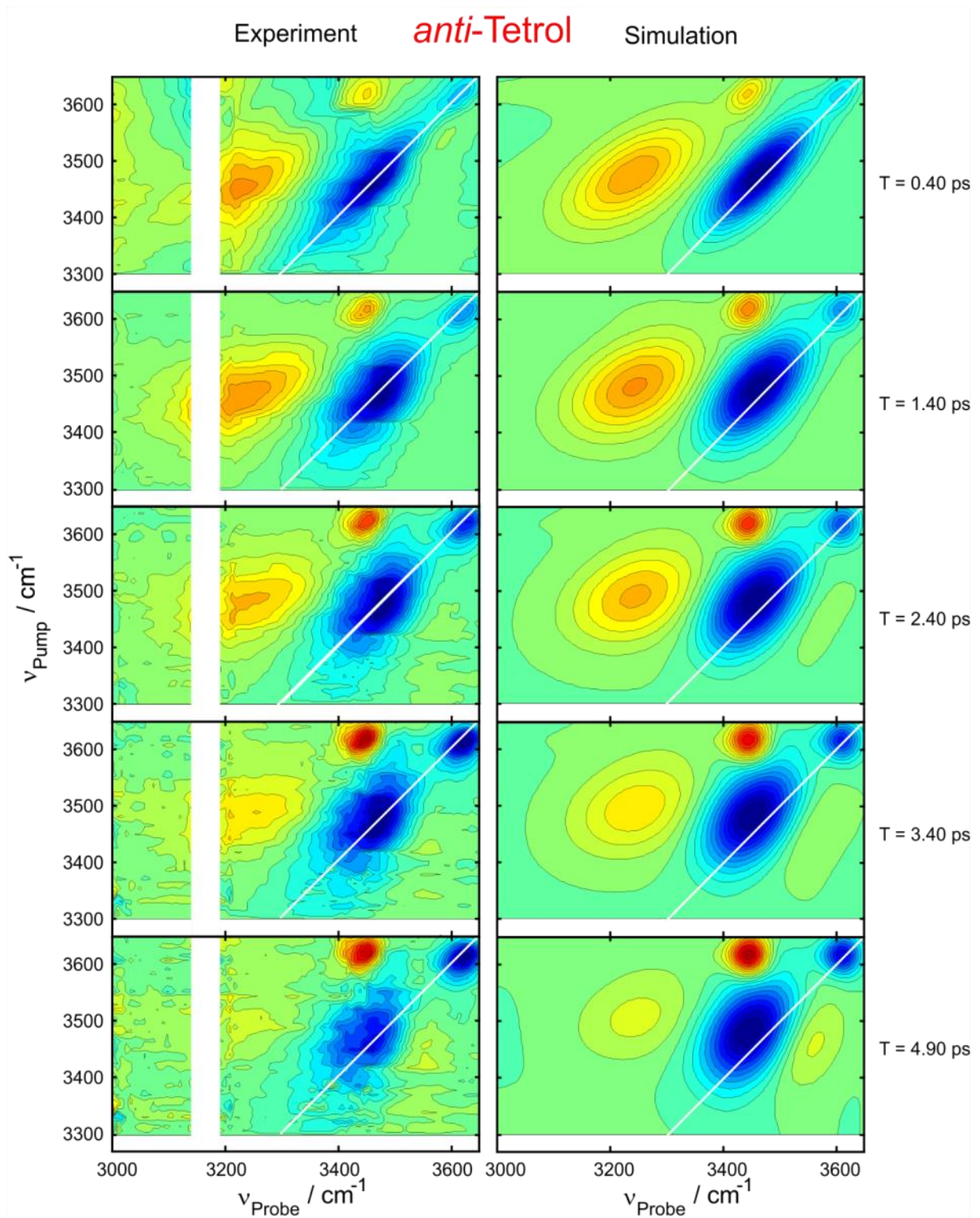


Abbildung 5-20: Vergleich von Simulation und Experiment für das *anti*-Tetrol, die verwendete FFCF ist  $c_3$ , das verwendete Aufheizsignal ist vollkorreliert.

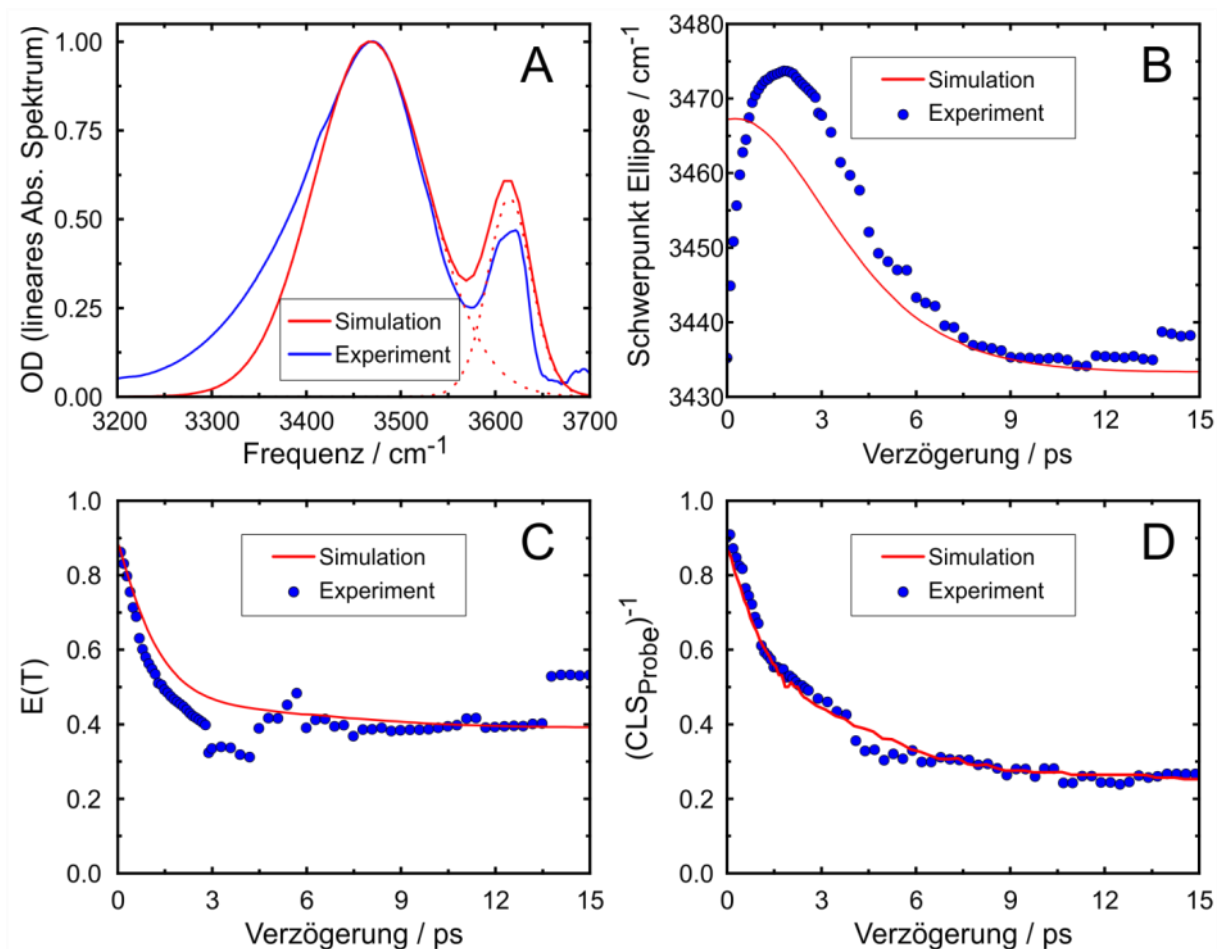


Abbildung 5-21: Vergleich von Experiment und Simulation, für das *anti*-Tetrol. Die verwendete Linien-Verbreiterungs-Funktion ist im gezeigten Fall  $g_3$ . (A) Lineares IR-Absorptionsspektrum. (B) Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte entlang der Probeachse. (C) Elliptizitätsverlauf und (D) Inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ .

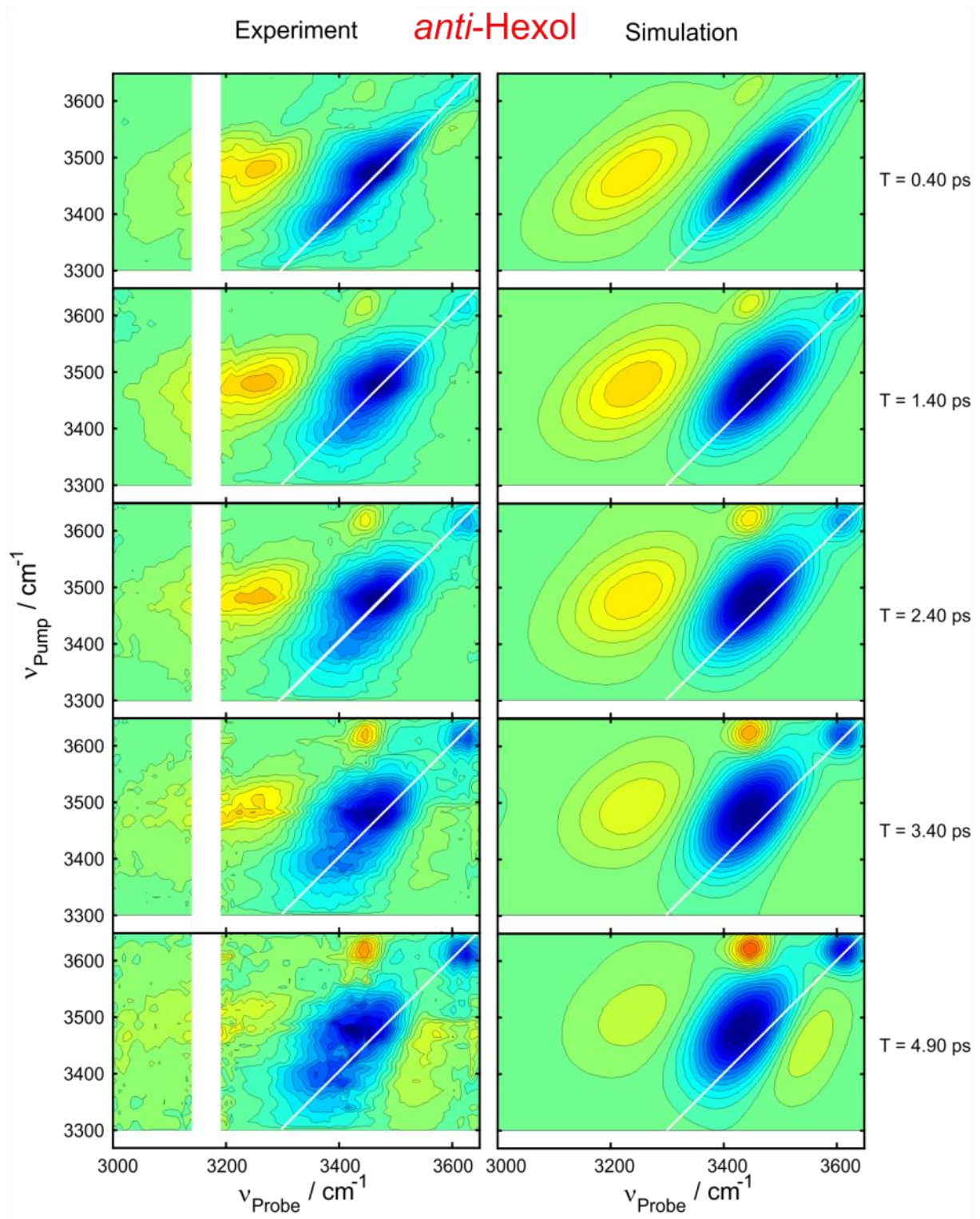


Abbildung 5-22: Vergleich von Simulation und Experiment für das *anti-Hexol*, die verwendete FFCF ist  $c_3$ , das verwendete Aufheizsignal vollkorreliert.

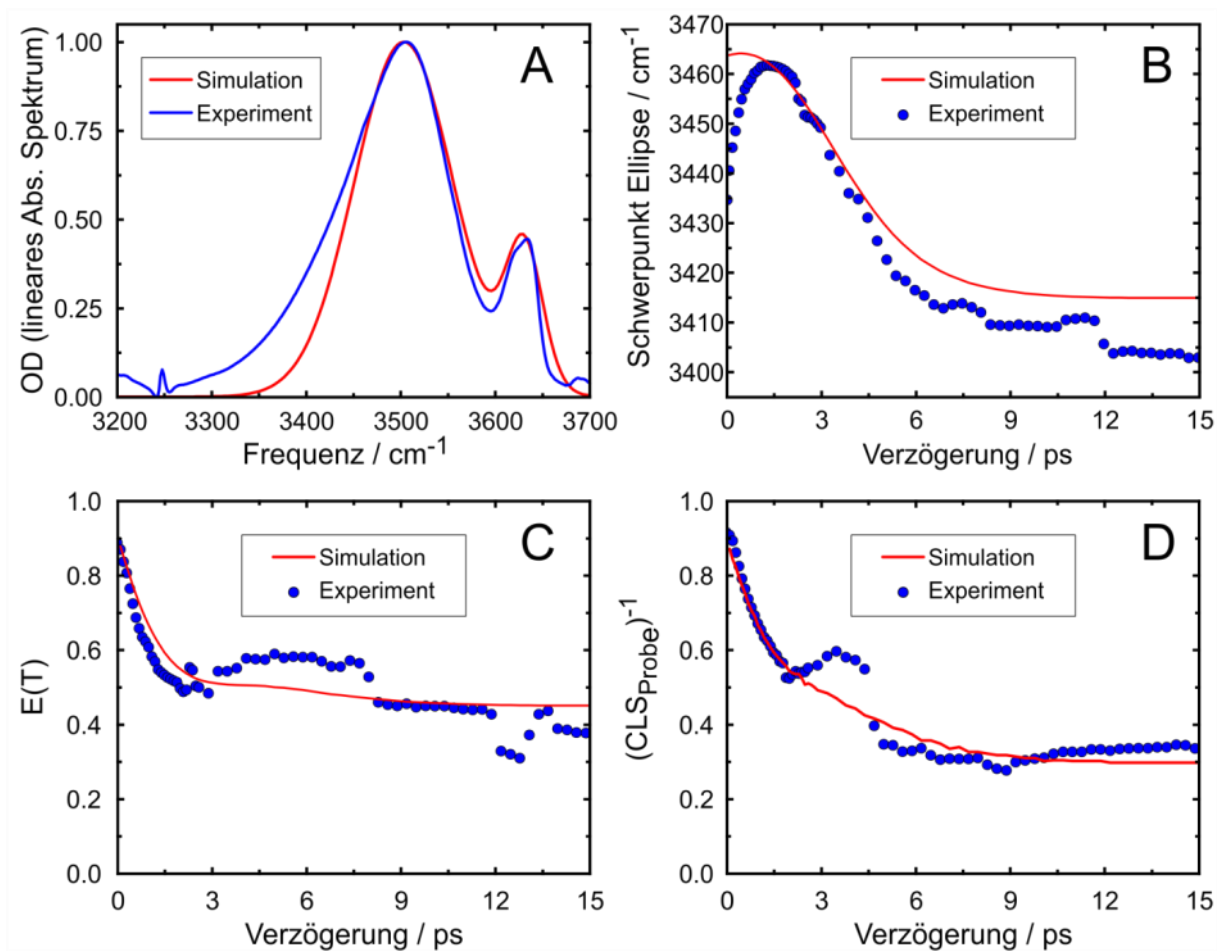


Abbildung 5-23: Vergleich von Experiment und Simulation, für das *anti*-Hexol. Die verwendete Linienverbreiterungsfunktion ist im gezeigten Fall  $g_3$ . (A) Lineares IR-Absorptionsspektrum. (B) Trajektorie der Ellipsenschwerpunkte entlang der Probeachse. (C) Elliptizitätsverlauf und (D) Inverse  $\text{CLS}_{\text{Probe}}$ .

### 5.3.4. Grenzen der Simulationen

In Kapitel 5.3.3 wurde deutlich, dass die verwendeten Näherungen vor allem in Bezug auf die *anti*-Polyole zu Abweichungen zwischen Experiment und numerischer Simulation führen. In erster Linie sind die Verwendung der Kumulanten-Expansion und die Condon-Näherung im vorliegenden Fall nur bedingt anwendbar. Es ist bekannt, dass in wasserstoffverbrückten Systemen große Nicht-Condon-Effekte auftreten. Dies wirkt sich besonders auf die Übergangsdipolmomente aus, die stark von der Resonanzfrequenz der OH-Streckschwingungsschwingungszuständen abhängig sind. Im Fall des Wasser wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen experimentelle und theoretische Methoden verwendet, um diese Effekte zu bestimmen und zu berücksichtigen [110,127,128]. Generell wird die Übergangsdipolstärke H-verbrückter Moleküle zu hohen Frequenzen niedriger. Dadurch erscheint die hochfrequente Flanke des linearen Absorptionsspektrums solcher Systeme meist etwas steiler, und die niederfrequente Seite besitzt eine flachere Schulter. Loparo *et al.* fanden mit Hilfe temperatur- und druckabhängiger IR- und Raman-Spektren eine analytische Gleichung, um das Übergangsdipolmoment der OH-Streckschwingung von HOD in D<sub>2</sub>O als Funktion der Absorptionsfrequenz zu beschreiben (siehe Erratum in Referenz [127]).

$$\mu(\nu) = 2.087048 \cdot 10^{-10} \cdot \nu^4 - 2.983164 \cdot 10^{-6} \cdot \nu^3 + 1.595702 \cdot 10^{-2} \cdot \nu^2 - 37.86765 \cdot \nu + 33651.27$$

5- 58

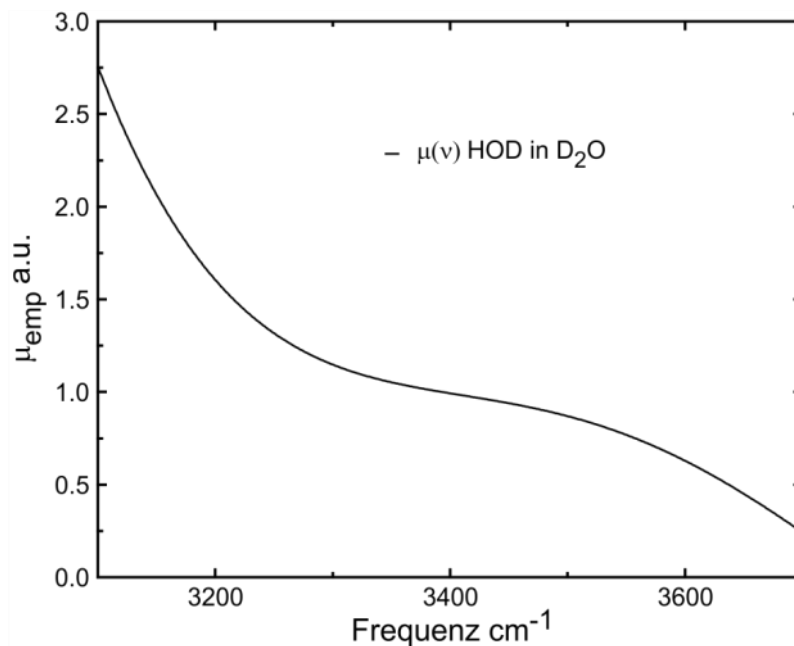


Abbildung 5-24: Empirisch ermitteltes frequenzabhängiges Dipolmoment der OH-Streckschwingung von HOD in D<sub>2</sub>O, normiert auf 3400 cm<sup>-1</sup> [127].

Die Kurve in Abbildung 5-24 wurde mit Hilfe von Gleichung 5-58 berechnet und auf eine Frequenz von  $3400\text{ cm}^{-1}$  normiert. Es zeigt sich, dass im Frequenzbereich zwischen  $3300\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  eine im Vergleich zum restlichen Bereich annähernd lineare Frequenzabhängigkeit der Übergangsdipolmomente besteht. Außerhalb dieser Grenzen ist der Verlauf stark nicht linear. Wie sich dies auf ein simuliertes lineares Spektrum des *syn*-Tetrols auswirkt, zeigt Abbildung 5-25. Das blaue Spektrum  $A(\nu)$  wurde dabei wie bisher üblich aus der linearen Antwortfunktion Gleichung 2-68 berechnet. Die dazu verwendete Linienverbreiterungsfunktion ist  $g_2$  (Gleichung 5-31), mit den Anpassungsparametern aus Tabelle 5-5. Die Berechnung des roten Spektrums erfolgt nach:

$$A'(\nu) = \mu(\nu)^2 \cdot A(\nu) \quad 5-59$$

Auffällig ist ein Verschieben des Maximums von  $A'(\nu)$  um  $10\text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $A(\nu)$ . Weiterhin erkennt man die weiter oben beschriebene Verformung der hochfrequenten und niederfrequenten Flanke, so dass eine leicht asymmetrische Bandenform im Spektrum entsteht. Zusätzlich ist im Spektralbereich unterhalb von  $3200\text{ cm}^{-1}$  eine vergleichsweise hohe Absorption im Spektrum von  $A'(\nu)$  zu sehen, die ihren Ursprung im stark nichtlinearen Verlauf des Übergangsdipolmomentes in dieser Region hat, vgl. Abbildung 5-24.

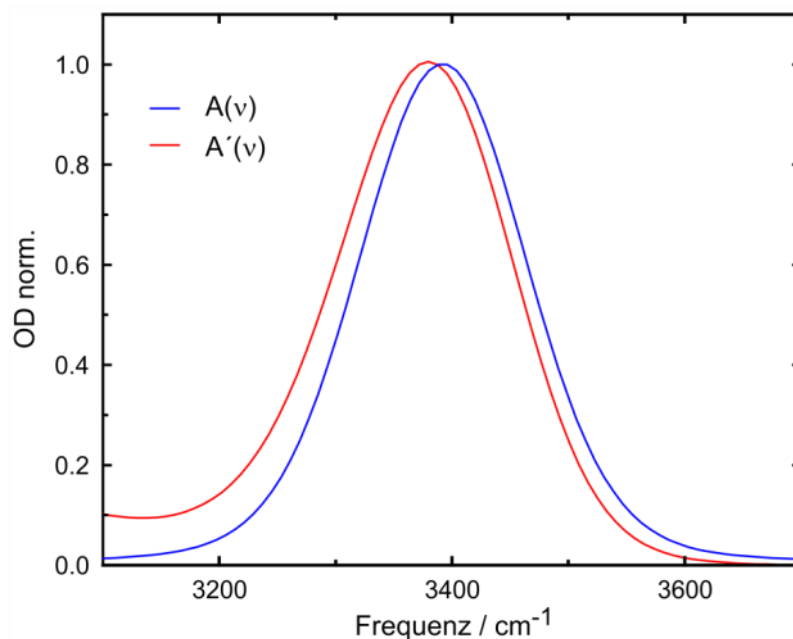


Abbildung 5-25: Vergleich eines simulierten *syn*-Tetrol Spektrums (blau) mit einem simulierten Spektrum unter Berücksichtigung von frequenzabhängigen Übergangsdipolmomenten.

Wie sich ein nach Gleichung 5-59 berechnetes Spektrum in Relation zu einem lösungsmittelkorrigiertem Absorptionsspektrum des *syn*-Tetrols verhält, zeigt Abbildung 5-26.

Bei der Berechnung von  $A'(v)$  wurde im gezeigten Fall die Frequenz des Übergangs  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  von  $A(v)$  um  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen verschoben. Dies ist nötig, damit die spektrale Lage des Maximums des FTIR-Spektrums und des Maximums von  $A'(v)$  übereinstimmt. Es zeigt sich, dass vor allem bei niedrigen Frequenzen zwischen  $3200 \text{ cm}^{-1}$  und  $3350 \text{ cm}^{-1}$  der Verlauf des experimentell ermittelten Spektrums (Kreise) überraschend gut durch  $A'(v)$  (rote Kurve) beschrieben wird, siehe Abbildung 5-26. Auf der hochfrequenten Seite (über  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) gelingt die Reproduktion ebenfalls qualitativ, ist aber nicht deutlich besser als durch  $A(v)$ . Dies lässt den Schluss zu, dass im *syn*-Tetrol eine ähnliche Frequenzabhängigkeit der Übergangsdipolmomente der OH-Streckschwingung vorherrscht wie im System HOD in  $\text{D}_2\text{O}$ .

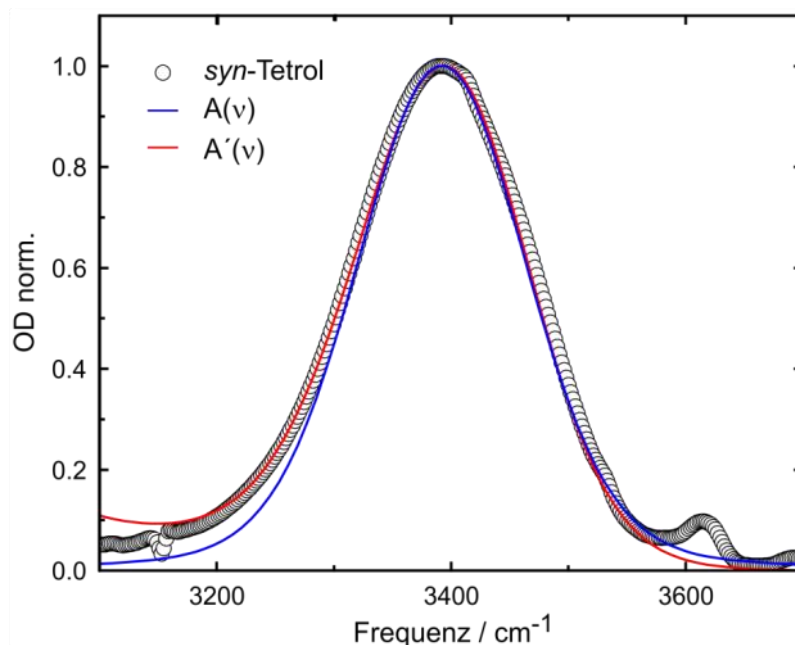


Abbildung 5-26: FTIR-Spektrum des *syn*-Tetrols (schwarze Kringel) im Vergleich mit  $A(v)$  (blaue Linie) und  $A'(v)$  (rote Linie).

Die quantitative Berücksichtigung dieser frequenzabhängigen Effekte im 2D-Spektrum ist nicht so einfach möglich, da hierzu detaillierte Informationen über die zeitliche Entwicklung des Dipolmomentes benötigt werden. Für die Systeme HDO: $\text{D}_2\text{O}$  und HDO: $\text{H}_2\text{O}$  wurde dieses Problem intensiv theoretisch behandelt. Im ersten Schritt werden dazu klassische Molekular-dynamik-Simulationen verwendet, um eine Trajektorie der Geometrie und Kräfte eines OH-Oszillators zu berechnen, der sich innerhalb einer „Simulations-Wasser-Box“ befindet. Aus diesen Trajektorien kann dann eine zeitabhängige Übergangsfrequenz  $\omega_{01}(t)$  bestimmt werden.



Um weiterhin explizit die Nicht-Condon-Effekte zu berücksichtigen, muss darüber hinaus auch die Zeitabhängigkeit des Übergangsdipolmoments  $\mu_{01}(t)$  ermittelt werden [128,110,44]. Mit Hilfe dieser beiden Größen kann man eine nichtlineare Antwortfunktion berechnen. Die Auswirkungen des frequenzabhängigen Dipolmomentes auf die nichtlineare IR-Spektroskopie ist dabei weit größer, als im linearen Absorptionsspektrum, da das Übergangsdipolmoment mit der 4ten Potenz in die Berechnung einfließt. Allerdings würde eine vollständige wie zuvor beschriebene Berechnung für die untersuchten Polyole über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.

Ein weiterer Grund für die Abweichungen von Simulation und Experiment können nicht-Gauß'sche Fluktuationen sein, die durch die Anwendung der Kumulanten-Expansion in den berechneten Spektren nicht berücksichtigt sind. Es ist denkbar, dass die asymmetrische Absorptionsbandenform zum Teil dadurch entsteht, dass die Korrelationszeiten der untersuchten Polyole eine Frequenzabhängigkeit aufweisen. Dies würde bedeuten, dass Nicht-Gauß'sche Fluktuationen vorliegen. Wie bereits erwähnt weisen die OH-Streckschwingung von reinem Wasser solche Fluktuationen auf [40,113,129].

## 6. Diskussion

Es wurden 2D-Infrarot-Messungen an drei diastereomeren Polyalkoholpaaren gelöst in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführt. Dabei konnten sowohl die Lebensdauern des ersten angeregten Zustandes, als auch Zeitkonstanten für die spektrale Diffusion dieser Moleküle bestimmt werden. Das bisher von Seehusen [3,52] angenommene kinetische Modell für die Relaxation der Polyole wurde um eine Zeitkonstante reduziert, so dass wir nun von einem zweistufigen Mechanismus sprechen, der anders als bisher angenommen mit einer Zeitkonstante  $T_{HA}$  zurück in den Grundzustand führt. Darüber hinaus konnte durch die höhere Anregungsfrequenzauflösung eine Frequenzabhängigkeit der Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes in allen Polyolen nachgewiesen werden. Diese ist sehr stark von der stereochemischen Orientierung der OH-Gruppen abhängig. Der gesamte Relaxationsverlauf lässt sich nun wie folgt beschreiben: Zum Zeitpunkt  $t = 0$ , nach der Anregung durch den Pump-Puls, ist der erste angeregte Zustand  $|1\rangle$  maximal bevölkert. Die Entvölkerung mit der frequenzabhängigen Rate  $k_1 = 1/T_1$  führt zum aufgeheiztem Grundzustand  $|0'\rangle$ , der wiederum mit der Relaxationsrate  $k_2 = 1/T_{HA}$  entvölkert wird. In diesem aufgeheiztem Grundzustand befindet sich das wasserstoffbrückte Netzwerk in einem gestörten Zustand mit deutlich schwächeren H-Brücken und häufigeren H-Brückenbindungsbrüchen. Der Vergleich von thermischen Differenzspektren und transienten Spektren zu späten Verzögerungszeit hat gezeigt, dass die Überschussenergie der IR-Anregung vollständig auf alle Molekülfreiheitsgrade umverteilt wird und so einen Temperaturanstieg im Molekül generiert.

Weiterhin konnten die aus den Konformationen resultierenden spektroskopischen und dynamischen Eigenschaften in drei Molekülpaarungen eingeteilt werden.

In den kurzketigen (2 OH-Gruppen) Diolen hat die stereochemische Anordnung der Hydroxyl-Gruppen nur einen geringen Einfluss sowohl auf die linearen Spektren, als auch auf die spektrale Diffusion und die Lebensdauern des ersten angeregten Zustandes. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Kohlenwasserstoff-Rückgrat in diesem Fall zu kurz ist, um eine grundlegend verschiedene Orientierung der OH-Gruppen in *syn*- und *anti*-Diol zu generieren. Darauf deuten unter anderem die sehr ähnlichen homogenen Linienbreiten der beiden Moleküle hin. Die Lebensdauern des ersten angeregten Zustandes weisen eine hohe Anregungsfrequenzabhängigkeit auf und erstrecken sich über einen Bereich von 0.7 ps bei niederfrequenter Anregung bis zu 1.6 ps bei hochfrequenter Anregung. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen beide Diole dieselbe Frequenzabhängigkeit.

Die spektrale Entwicklung konnte mit einer Linienverbreiterungsfunktion beschrieben werden, die einen statischen und einen dynamischen Linienbreitenparameter enthält:

$$g_3(t) = \tau_1^2 \Delta_1^2 \left( \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) - 1 \right) + t \Delta_1^2 \tau_1 + \frac{\Delta_2^2}{2} t^2 \quad 6-1$$

Die Korrelationszeit  $\tau_1$  wurde für beide Diole mit 1.1 ps bestimmt.

Der dynamische Linienbreitenparameter  $\Delta_2$ , der dem inhomogenen Beitrag zur Gesamtliniensbreite entspricht, ist für beide Diole nahezu identisch. Das *syn*-Diol weist für  $\Delta_2$  einen Wert von  $18 \text{ cm}^{-1}$  auf. Im *anti*-Diol ist dieser Parameter mit  $22 \text{ cm}^{-1}$  geringfügig höher.

Eine Beschreibung der spektralen Entwicklung in den länger-kettigen (4 und 6 OH-Gruppen) *anti*-Polyolen ist ebenfalls mit der oben genannten FFCF ( $C_3$ ) möglich. Dabei stellt man mit zunehmender Polyol-Kettenlänge eine gleichzeitige Erhöhung der Korrelationszeit  $\tau_1$  fest. Im Fall des *anti*-Tetrols beträgt diese 1.67 ps und im *anti*-Hexol 1.75 ps. Auch in diesen beiden Polyolen wurde eine starke Frequenzabhängigkeit der Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes ermittelt. Absolutwerte und Verlauf sind dabei in Tetrol und Hexol sehr ähnlich. In diesen beiden Spezies selektiert der schmalbandige Anregungspuls ein Sub-Ensemble aus der inhomogen verbreiterten Absorptionsbande, das dann mit seiner eigenen Lebensdauer relaxiert. Letztere ist durch die Fähigkeit der OH-Oszillatoren intramolekulare Wasserstoff-Brücken zu bilden determiniert. Die Wasserstoff-Brückenbindungs-Konfiguration bestimmt dabei die OH-Streckschwingungsfrequenz der fundamentalen Anregung und die Energielücke zur akzeptierenden Mode. Die starke Abhängigkeit zwischen der Energielücke und der lokalen Struktur mit OH-Streckschwingungen, die einen überwiegenden Lokalmoden-Charakter besitzen, ist verantwortlich für die beobachtete Frequenzabhängigkeit. Weiterhin ist eine geringe Zunahme der inhomogenen Linienbreite mit steigender Polyol-Kettenlänge zu beobachten.

Die beiden verbleibenden *syn*-Polyole (4 und 6 OH-Gruppen) verhalten sich im Vergleich zu den bisher Vorgestellten grundsätzlich verschieden. Der offensichtlichste Unterschied ist die nur sehr geringe Frequenzabhängigkeit der Lebensdauer  $T_j$ . Weiterhin zeigt die Analyse der 2D-Spektren, dass die spektrale Entwicklung der beiden Moleküle mit einer anderen Frequenz-Frequenz-Korrelations-Funktion beschrieben werden muss. Es liegt zwar ebenfalls eine inhomogen verbreiterte Bandenform vor, allerdings ist in diesen beiden Molekülen eine vollständige spektrale Diffusion möglich.

Daher wird kein statisch inhomogener Parameter für die Reproduktion der Daten benötigt. Die verwendeten Linienverbreiterungsfunktionen lauten:

$$g_1(t) = \Delta_1^2 \tau_1^2 \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \frac{t}{\tau_1} - 1 \right] \quad 6-2$$

und

$$g_2(t) = \frac{t}{T_2^*} + \tau_1^2 \Delta_1^2 \left( \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) - 1 \right) + t \Delta_1^2 \tau_1 \quad 6-3$$

Der Zeitrahmen ist dabei im *syn*-Hexol besonders kurz, die ermittelte Korrelationszeit beträgt 0.82 ps ( $g_1$ ) und ist damit mehr als einen Faktor 2 kleiner als im *anti*-Hexol. Die spektrale Diffusion im *syn*-Tetrol ist mit 1.25-1.35 ps ( $g_1$  und  $g_2$ ) ebenfalls schneller als im korrespondierenden *anti*-Diastereomer. Die Gesamtheit dieser Ergebnisse lässt die Interpretation zu, dass in diesen beiden Molekülen (*syn*-Hexol und *syn*-Tetrol) durch stärkere Übergangsdipolwechselwirkungen zwischen den OH-Oszillatoren die OH-Anregung schnell randomisiert. Der schmalbandige Anregungspuls ist bei diesen Molekülen nicht in der Lage einzelne OH-Oszillatoren zu markieren. Aus diesem Grund werden breitbandige Grundzustandslöcher zu frühen Verzögerungszeiten beobachtet. Für den Fall einer schnellen und vollständigen Umverteilung über die  $\nu = 1$  OH-Mannigfaltigkeit vor der eigentlichen Schwingungsrelaxation, würde der Zerfall des ersten angeregten Zustandes eine Schwingungslebensdauer aufweisen, die dem Mittel aller partizipierenden OH-Oszillatoren entspricht. Diese Aussage deckt sich mit der experimentell beobachteten geringen Frequenzabhängigkeit der Lebensdauern des ersten angeregten OH-Streckschwingungszustandes von *syn*-Hexol und *syn*-Tetrol.

## 7. Literaturverzeichnis

- 1 I. Paterson, J. P. Scott. *Tetrahedron Letters*, 42 (1997), 7445-7448.
- 2 S. Knop, T. La Cour Jansen, J. Lindner, P. Vöhringer. *PCCP*, 13 (2011), 4641-4650.
- 3 J. Seehusen, J. Lindner, P. Vöhringer. *PCCP*, 10 (2009), 8484-8495.
- 4 H. Torii, M. Tasumi. *J. Chem. Phys.*, 96 (1992), 3379-3387.
- 5 P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1999), 6123-6138.
- 6 F. Franks. *The Physics and Physical Chemistry of Water volume 1-3*. Plenum, New York, 1972.
- 7 T. Head-Gordon, G. Hura. *Chem. Rev.*, 102 (2002), 2651-2670.
- 8 C. J. Montrose, J. A. Bucaro, J. Mashall-Coakley, T. A. Litowitz. *J. Chem. Phys.*, 60 (1974), 5025-5029.
- 9 O. Conde, J. Teixeira. *J. Physique*, 44 (1983), 525-529.
- 10 J. Teixeira, M. C. Bellissent-Funel, S. H. Chen. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2 (1990), Sa105-Sa108.
- 11 G. Sposito. *J. Chem. Phys.*, 74 (1981), 6943-6949.
- 12 M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, P. Vöhringer. *Angew. Chem. int. Ed.*, 52 (2013), 9634-9654.
- 13 A. Kandratsenka, D. Schwarzer, P. Vöhringer. *J. Chem. Phys.*, 128 (2008), 244510-244516.
- 14 A. Novak. *Struct. Bonding*, 18 (1974), 177-216.
- 15 D. Eisenberg, W. Kauzmann. *The Structure and dynamics of Water*. Oxford University Press, New York, 1969.
- 16 W. Mikiya. *J. Mol. Struct.*, 147 (1986), 1.

- 17 D. Schwarzer, J. Lindner, P. Vöhringer. *J. Phys. Chem. A*, 341 (2006), 2858-2867.
- 18 T. Schäfer, J. Lindner, P. Vöhringer, D. Schwarzer. *J. Chem. Phys.*, 130 (2009), 224502-224508.
- 19 J. Lindner, D. Cringus, M. S. Pshenichnikov, P. Vöhringer. *Chem. Phys.*, 341 (2007), 326-335.
- 20 M. F. Kropman, H. K. Nienhuys, S. Woutersen, H. J. Bakker. *J. Phys. Chem.*, 105 (2001), 4622-4626.
- 21 N. Huse, S. Ashihara, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, 404 (2005), 389-393.
- 22 S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser. *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007), 743-746.
- 23 S. Woutersen, H. J. Bakker. *Comm. Mod. Phys.*, 2 (2000), D99-D112.
- 24 H. Fujisaki, J. E. Straub. *PNAS*, 19 (2005), 6726-6731.
- 25 H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau. *Physical Review Letters*, 66 (1991), 2092-2095.
- 26 K. L. Vodopyanov. *J. Chem. Phys.*, 94 (1991), 5389-5393.
- 27 S. Woutersen, U. Emmerichs, H. K. Nienhuys, H. Bakker. *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998), 1106-1109.
- 28 G. M. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, S. Bratos, J. Cl. Leicknam. *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999), 1068-1071.
- 29 G. M. Gale, G. Gallot, N. Lascoux. *Chem. Phys. Lett.*, 311 (1999), 123-125.
- 30 D. Schwarzer, J. Lindner, P. Vöhringer. *J. Chem. Phys.*, 123 (2005), 161105.
- 31 J. Lindner, P. Vöhringer, M. S. Pshenichnikov, D. Cringus, D. A. Wiersma, M. Mostovoy. *Chem. Phys. Lett.*, 421 (2006), 329-333.
- 32 C. P. Lawrence, J. L. Skinner. *J. Chem. Phys.*, 119 (2003), 3840-3848.

- 33 R. Rey, K. B. Moller, J. T. Hynes. *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002), 11993-11996.
- 34 C. P. Lawrence, J. L. Skinner. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 5827-5838.
- 35 E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser. *Chem. Rev.*, 104 (2004), 1887-1914.
- 36 H.-K. Nienhuis, R. A. van Santen, H. J. Bakker. *J. Chem. Phys.*, 112 (2000), 8487-8494.
- 37 H. J. Bakker, Y. L. A. Rezus, R. L. A. Timmer. *J. Phys. Chem.*, 112 (2008), 11523-11534.
- 38 S. Woutersen, H. J. Bakker. *Nature*, 402 (1999), 507-509.
- 39 S. Woutersen, H. J. Bakker. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 2077-2080.
- 40 C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, P. L. Geissler. *Science*, 301 (2003), 1698-1702.
- 41 J. J. Loparo, S.T. Roberts, A. Tokmakoff. *J. Chem. Phys.*, 125 (2006), 194522.
- 42 D. Kraemer, M. L. Cowan, A. Paarman, N. Huse, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, R. J. D. Miller. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 105 (2008), 437-442.
- 43 J. B. Asbury, T. Steinel, C. Stromberg, S. A. Corcelli, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, M. D. Fayer. *J. Phys. Chem. A*, 108 (2003), 1107-1119.
- 44 J. R. Schmidt, S.T. Roberts, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, M. D. Fayer, J. L. Skinner. *Chem. Phys.*, 341 (2007), 143-157.
- 45 S. T. Roberts, K. Ramasesha, A. Tokmakoff. *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009), 1239-1249.
- 46 R. Laenen, C. Rauscher. *J. Mol. Struct.*, 448 (1998), 115-119.
- 47 R. Laenen, C. Rauscher. *J. Chem. Phys.*, 107 (1997), 9759-9763.
- 48 R. Laenen, C. Rauscher. *J. Chem. Phys.*, 106 (1997), 8974-8980.
- 49 S. Woutersen, U. Emmerichs, H. K. Bakker. *J. Chem. Phys.*, 107 (1997), 1483-1490.
- 50 O. Kristiansson. *J. Mol. Struct.*, 477 (1999), 105-111.

- 51 H. Graener, T. Q. Ye, A. Laubereau. *J. Chem. Phys.*, 91 (1989), 1043-1046.
- 52 J. Seehusen. *Dissertation: Schwingungsdynamik von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen*. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 2010.
- 53 G. A. Jeffrey. *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press, New York, 1997.
- 54 A. Paarmann. *PhD-thesis: Coherent Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Vibrational Excitons in Hydrogen-Bonded Liquids*. University of Toronto, Toronto, 2010.
- 55 E. Arunan, S. Scheiner. *Chem. Int.*, 29, 2 (2007), 16.
- 56 N. Elgobashi, L. González. *J. Chem. Phys.*, 124 (2006), 174308.
- 57 W. Klopper, M. Quack, M. A. Suhm. *J. Chem. Phys.*, 108 (1998), 10096.
- 58 M. Meuwly, J. M. Hutson. *J. Chem. Phys.*, 110 (1999), 8338.
- 59 L. Pauling, R. Corey, H. Branson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 37 (1951), 205-211.
- 60 C. C. F. Blake, G. A. Koenig, G. A. Mair, A. C. T. North, D. C. Phillips. *Nature*, 206 (1965), 757-761.
- 61 J. D. Watson, F. H. C. Crick. *Nature*, 171 (1953), 737-738.
- 62 J. H. Taylor, P. S. Woods, W. L. Hughes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 43 (1957), 122-128.
- 63 J. M. Sorenson, G. Hura, R. M. Glaeser, T. Head-Gordon. *J. Chem. Phys.*, 113 (2000), 9149-9161.
- 64 G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 5. Auflage*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004.
- 65 P. M. Morse. *Physical Reviews*, 34 (1929), 57-64.
- 66 P. Atkins, R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanis*. Oxford University Press, New York, 2005.



- 67 E. R. Lippincott. *J. Chem. Phys.*, 21 (1953), 2070.
- 68 E. R. Lippincott, R. Schroeder. *J. Chem. Phys.*, 23 (1955), 1099.
- 69 A. Staib, J. T. Hynes. *Chem. Phys. Lett.*, 204 (1993), 197-202.
- 70 F. Perakis, S. Widmer, P. Hamm. *J. Chem. Phys.*, 134 (2011), 204505.
- 71 H. J. Bakker, H. K. Nienhuys, G. Gallot, N. Lascoux, G. M. Gale, J. C. Leiknam, S. Bratos. *J. Chem. Phys.*, 116 (2002), 2592.
- 72 R. E. Rundle, M. Parasol. *J. Chem. Phys.*, 20 (1952), 1487.
- 73 R. C. Lord, R. E. Merrifield. *J. Chem. Phys.*, 21 (1953), 166.
- 74 Y. Marechal, A. Witkowski. *J. Chem. Phys.*, 48 (1968), 3697-3705.
- 75 H. J. Bakker, H. K. Nienhuys. *Science*, 297 (2002), 587-590.
- 76 B. R. Johnson. *J. Chem. Phys.*, 67 (1977), 4086-4093.
- 77 J. M. Blatt. *J. Comp. Phys.*, 1 (1967), 382-396.
- 78 P. Hamm, M. Zanni. *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- 79 W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Technikern*. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- 80 E.C. Fulmer, F. Ding, M. T. Zanni. *J. Chem. Phys.*, 122 (2005), 034302.
- 81 S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1995.
- 82 M. Cho. *Two Dimensional Optical Spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- 83 V. Cervetto, J. Helbig, J. Bredenbeck, P. Hamm. *J. Chem. Phys.*, 121 (2004), 5935-5942.
- 84 P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 6123-6138.

- 85 P. Hamm. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach*. Universität Zürich, Zürich, 2005.
- 86 K. Kwac, M. Cho. *J. Chem. Phys.*, 119, 4 (2003), 2256-2263.
- 87 R. Kubo. *Advances in Chemical Physics*, 15 (1969), 101-127.
- 88 E. E. Fenn, M. D. Fayer. *J Chem Phys*, 135 (2011), 074502.
- 89 K. Lazonder, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma. *Optics Letters*, 31 (2006), 3354-3356.
- 90 K. Kwak, D. E. Rosenfeld, M. D. Fayer. *J. Chem. Phys.*, 128, 20 (2008), 204505.
- 91 K. Kwak, S. Park, I. J. Finkelstein, M. D. Fayer. *J. Chem. Phys*, 127 (2007), 124505.
- 92 N. H. Ge, M. T. Zanni, R. M. Hochstrasser. *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002), 962-972.
- 93 R. Chelli, V. V. Volkov, R. Righini. *J. Comput. Chem.*, 29 (2008), 1507-1516.
- 94 S.T. Roberts, J. J. Loparo, A. Tokmakoff. *J. Chem. Phys.*, 125 (2006), 084502.
- 95 J. B. Asbury, T. Steinel, K. Kwak, S. A. Corcelli, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, M. D. Fayer. *J. Chem. Phys.*, 121 (2004), 12431-12448.
- 96 H. J. Bakker, J. L. Skinner. *Chem. Rev.*, 110 (2010), 1498-1517.
- 97 A. Tokmakoff. *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000), 4247-4255.
- 98 K. Okumura, A. Tokmakoff, Y Tanimura. *Chem. Phys. Letters.*, 314 (1999), 488-495.
- 99 A. Fitzgibbon, M. Pilo, R. B. Fisher. *Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 21, 5 (1999), 477-480.
- 100 M. Kozinski, S. Garrett-Roe, P. Hamm. *Chem. Phys*, 341 (2007), 469-472.
- 101 I. Paterson, J. P. Scott. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 102 (1999), 1003-1014.
- 102 R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner. *J. Opt. Soc. Am.*, 17 (2000), 2086-2094.

- 103 P. W. Anderson. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9 (1954), 316-339.
- 104 B. M. Auer, J. L. Skinner. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2004), 224511-224512.
- 105 T. L. C. Jansen, B. M. Auer, M. Yang, J. L. Skinner. *J. Chem. Phys.*, 132 (2010), 224503.
- 106 E. E. Jelley. *Nature*, 138 (1936), 1009-1010.
- 107 G. Scheibe. *Angew. Chem.*, 50 (1937), 51.
- 108 S. Ham, S. Cha, J. H. Choi, M. Cho. *J. Chem. Phys.*, 119 (2003), 1451-1461.
- 109 C. M. Huggins, G. C. Pimentel. *J. Phys. Chem.*, 60 (1956), 1615-1619.
- 110 J. R. Schmidt, S. A. Corcelli, J. L. Skinner. *J. Chem. Phys.*, 123 (2005), 044513.
- 111 R. Laenen, C. Rauscher. *Tetrahedron Lett.*, 38 (1997), 115-119.
- 112 J. J. Loparo, S. T. Roberts, A. Tokmakoff. *J. Chem. Phys.*, 125 (2006), 194521.
- 113 S. Roy, M. S. Pshenichnikov, T. L. C. Jansen. *J. Phy. Chem. B*, 115 (2011), 5431-5440.
- 114 J. J. Olivero, R. L. Longbothum. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 17 (1977), 12-98.
- 115 E. H. G. Backus, R. Bloem, R. Pfister, A. Moretto, M. Crisma, P. Hamm. *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009), 13405-13409.
- 116 Z. Vardeny, J. Tauc. *Optics Communications*, 39, 6 (1981), 396-400.
- 117 R. Laenen, C. Rauscher. *Chem. Phys. Lett.*, 274 (1997), 63-70.
- 118 Z. Wang, A. Pakoulev, D. D. Dlott. *Science*, 296 (2002), 2201-2203.
- 119 L. K. Iwaki, D. D. Dlott. *J. Phys. Chem.*, 101 (2000), 9101-9112.
- 120 V. M. Kenre, A. Tokmakoff, M. D. Fayer. *J. Chem. Phys.*, 101 (1994), 10618-10629.
- 121 E. P. Gross. *Phys. Rev.*, 97 (1955), 395-403.
- 122 E. E. Nikitin, J. Troe. *PCCP*, 10 (2007), 1483-1501.

- 123 J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice-Hall International, London, 1999.
- 124 P. Hamm, M. Lim, R. Hochstrasser. *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998), 5326-5329.
- 125 J. Stenger, D. Madsen, P. Hamm, E. T. J. Nibbering, T. Elsässer. *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002), 2341-2350.
- 126 A. Paarmann, T. Hayashi, S. Mukamel, R. J. D. Miller. *J. Chem. Phys.*, 130 (2009), 204110.
- 127 J. J. Loparo, S. T. Roberts, R. A. Nicodemus, A. Tokmakoff. *Chem. Phys.*, 341 (2007), 218-229.
- 128 S. A. Corcelli, J. L. Skinner. *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005), 6154-6165.
- 129 T. Steinel, J. B. Asbury, S. A. Corcelli, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, M. D. Fayer. *Chem. Phys. Lett.*, 386 (2004), 295-300.

## 8. Publikationsliste

- S. Knop, J. Lindner, und P. Vöhringer  
OH and NH stretching vibrational relaxation of liquid ethanolamine.  
Z. Phys. Chem. **225**, 913-926 (2011).
- M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, und P. Vöhringer  
Vibrational relaxation of azide ions in liquid-to-supercritical water  
J. Chem. Phys. **134**, 214504 (2011)
- M. Olschewski, S. Knop, J. Seehusen, J. Lindner, and P. Vöhringer  
Ultrafast internal dynamics of flexible hydrogen-bonded supramolecular complexes.  
J. Phys. Chem. A **115**, 1210-1221 (2011).

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden bisher die folgenden Veröffentlichungen:

- S. Knop, T. L. C. Jansen, J. Lindner, und P. Vöhringer  
On the nature of OH-stretching vibrations in hydrogen-bonded chains: Pump frequency dependent vibrational lifetime.  
Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 4641-4650 (2011).
- M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, und P. Vöhringer  
From single hydrogen bonds to extended hydrogen-bond wires. Low-dimensional model systems for the vibrational spectroscopy of associated liquids.  
Angew. Chem. Int. Ed. **52**, 9634-9654 (2013).
- M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, und P. Vöhringer  
Von einzelnen H-Brücken zu ausgedehnten H-verbrückten Drähten:  
niederdimensionale Modellsysteme für die Schwingungsspektroskopie vernetzter Flüssigkeiten  
Angew. Chem. **125**, 37, 9814-9836 (2013).

## 9. Lebenslauf

Name: Stephan Knop

Geburtsdatum: 26.06.1980

Geburtsort: Hagen

**Seit 01/2009**

### **Promotion**

Abteilung „Molekulare Physikalische Chemie“ geleitet von Prof. Dr. Peter Vöhringer am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Thema der Dissertation:

2D-IR-Spektroskopie an linearen Wasserstoffbrücken-Netzwerken

**10/2003-01/2009**

### **Studium Chemie**

Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Abschluss: Diplom

Thema der Diplomarbeit:

Schwingungsrelaxation im wasserstoffverbrückten System Ethanolamin-d<sub>2</sub> in Ethanolamin-d<sub>3</sub>

**04/2003-10/2003**

### **Studium Chemie**

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

**10/2000-03/2003**

### **Studium Maschinenbau**

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

**06/1999**

### **Abitur**

Christian Rohlf's Gymnasium, Hagen

## **Danksagung**

Ich möchte mich bei Allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere gilt dies für meinen Doktorvater Prof. Dr. Peter Vöhringer, der mich für sein Forschungsgebiet begeistern konnte und mich sowohl gefördert als auch gefordert hat. Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Prof. Dr. Dirk Schwarzer und weiterhin Prof. Dr. Arne Lützen und Prof. Dr. Martin Weitz für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Großer Dank gebührt auch Herrn Dr. Jörg Lindner, dessen Expertise stets eine große Hilfe war. Bei der Arbeitsgruppe Vöhringer möchte ich mich für die schöne Zeit in Bonn und die gemeinsamen Stunden auch abseits von Labor und Universität bedanken.

Für die Übernahme des Korrekturlesens danke ich Dr. Jens Ferber und Marlies Ferber.

Ganz herzlich möchte ich meinen Eltern und meiner Frau danken, die mir immer zur Seite stehen und standen.

Ich versichere an Eides statt, dass:

- Die vorliegende Arbeit persönlich, selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.
- Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht sind.
- Die vorgelegte Arbeit oder ähnliche Arbeiten nicht bereits anderweitig als Dissertation eingereicht worden ist bzw. worden sind.
- Keine früheren Promotionsversuche unternommen worden sind.
- Für die Erstellung der vorgelegten Arbeit und/oder die Gelegenheit zur Promotion keine fremde Hilfe, insbesondere keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten in Anspruch genommen wurde.

Diese Arbeit ist auszugsweise an den in der Publikationsliste aufgeführten Stellen veröffentlicht worden.

Stephan Knop



## 10. Anhang

### 10.1. Lebensdauer des ersten OH-Streckschwingungszustandes

Die folgenden Tabellen enthalten die nach der Anregungsfrequenz geordneten Lebensdauern des ersten angeregten Zustandes der OH-Streckschwingung. Weiterhin ist die Ausgleichsgeradengleichung angegeben, mit der die lineare Interpolation erfolgt ist.

Anregungsfrequenz / $\text{cm}^{-1}$	mittlere Lebensdauer / ps
3542.8	1.72
3532.1	1.54
3521.4	1.51
3510.7	1.5
3500.2	1.42
3489.7	1.42
3479.2	1.38
3468.9	1.38
3458.5	1.39
3448.3	1.32
3438.1	1.29
3427.9	1.23
3417.9	1.24
3407.9	1.25
3397.9	1.15
3388.0	1.10
3378.2	1.08
3368.4	0.97
3358.6	0.97
3349.0	0.84

Tabelle 10-1 Mittlere Lebensdauern *anti*-Diol

Geradengleichung *anti*-Diol:

$$T_1(\nu) = \nu \cdot 0.00371 \frac{\text{ps}}{\text{cm}^{-1}} - 11.42 \text{ ps}$$

Anregungsfrequenz / $\text{cm}^{-1}$	mittlere Lebensdauer / ps
3542.8	1.58
3532.1	1.5
3521.4	1.49
3510.7	1.5
3500.2	1.43
3489.7	1.44
3479.2	1.43
3468.9	1.36
3458.5	1.33
3448.3	1.28
3438.1	1.26
3427.9	1.21
3417.9	1.16
3407.9	1.17
3397.9	1.11
3388.0	1.12
3378.2	1.00
3368.4	0.92
3358.6	0.99
3349.0	0.92

Tabelle 10-2 Mittlere Lebensdauern *syn*-Diol

Geradengleichung *syn*-Diol:

$$T_1(\nu) = \nu \cdot 0.00369 \frac{\text{ps}}{\text{cm}^{-1}} - 11.42 \text{ ps}$$

Anregungsfrequenz / $\text{cm}^{-1}$	mittlere Lebensdauer / ps
3654.2	5.60
3642.7	5.96
3631.3	5.20
3620.0	5.02
3608.8	4.32
3597.6	4.71
3586.5	2.43
3575.5	2.13
3564.6	1.65
3553.7	1.67
3542.8	1.59
3532.1	1.54
3521.4	1.60
3510.7	1.48
3500.2	1.46
3489.7	1.36
3479.2	1.27
3468.8	1.24
3458.5	1.23
3448.3	1.21
3438.1	1.12
3427.9	1.03
3417.9	1.07
3407.9	1.03
3397.9	0.99
3388.0	0.82
3378.2	0.82
3368.4	0.74
3358.6	0.69

Tabelle 10-3 Mittlere Lebensdauern *anti*-Tetrol

Geradengleichung *anti*-Tetrol:

$$T_1(\nu) = \nu \cdot 0.00543 \frac{\text{ps}}{\text{cm}^{-1}} - 17.57 \text{ ps}$$

Anregungsfrequenz / $\text{cm}^{-1}$	mittlere Lebensdauer / ps
3542.8	1.05
3532.1	1.06
3521.4	1.08
3510.7	1.02
3500.2	1.02
3489.7	0.98
3479.2	1.02
3468.8	0.97
3458.5	0.96
3448.3	0.93
3438.1	0.91
3427.9	0.94
3417.9	0.93
3407.9	0.93
3397.9	0.92
3388.0	0.83
3378.2	0.88
3368.4	0.86
3358.6	0.78
3349.0	0.79
3339.3	0.81
3329.8	0.81
3320.3	0.80
3310.8	0.72
3301.4	0.80
3292.1	0.84

Tabelle 10-4 Mittlere Lebensdauern *syn*-Tetrol

Geradengleichung *syn*-Tetrol:

$$T_1(\nu) = \nu \cdot 0.00127 \frac{\text{ps}}{\text{cm}^{-1}} - 3.42 \text{ ps}$$

Anregungsfrequenz / $\text{cm}^{-1}$	mittlere Lebensdauer / ps
3631.3	6.10
3620.0	5.80
3608.8	6.80
3597.6	6.00
3586.5	4.80
3575.5	6.23
3564.6	1.70
3553.7	1.75
3542.8	1.62
3532.1	1.56
3521.4	1.49
3510.7	1.41
3500.2	1.34
3489.7	1.28
3479.2	1.29
3468.8	1.28
3458.5	1.20
3448.3	1.18
3438.1	1.13
3427.9	1.06
3417.9	0.97
3407.9	0.98
3397.9	0.91
3388.0	0.92
3378.2	0.86
3368.4	0.87
3358.6	0.82
3349.0	0.65

Tabelle 10-5 Mittlere Lebensdauern *anti*-Hexol

Geradengleichung *anti*-Hexol:

$$T_1(\nu) = \nu \cdot 0.00457 \frac{\text{ps}}{\text{cm}^{-1}} - 14.58 \text{ ps}$$

Anregungsfrequenz / $\text{cm}^{-1}$	mittlere Lebensdauer / ps
3532.1	1.10
3521.4	1.07
3510.7	1.10
3500.2	1.07
3489.7	1.04
3479.2	1.01
3468.8	1.00
3458.5	0.97
3448.3	0.94
3438.1	0.88
3427.9	0.88
3417.9	0.87
3407.9	0.89
3397.9	0.86
3388.0	0.87
3378.2	0.85
3368.4	0.82
3358.6	0.80
3349.0	0.78
3339.3	0.79
3329.7	0.75
3320.3	0.74
3310.8	0.73
3301.4	0.73
3292.1	0.74
3282.8	0.76
3273.5	0.75
3264.4	0.74
3255.2	0.70
3246.0	0.71

Tabelle 10-6 Mittlere Lebensdauern *syn*-Hexol

Geradengleichung *syn*-Hexol:

$$T_1(\nu) = \nu \cdot 0.0143 \frac{\text{ps}}{\text{cm}^{-1}} - 3.97 \text{ ps}$$

## 10.2. Übersicht aller Simulationsparameter

Im Folgenden findet sich eine Zusammenstellung aller Parameter, die für die Reproduktion der Simulationen im Kapitel 5.3 und dessen Unterkapiteln gezeigt sind.

<i>anti-Diol</i>			
Variable	Wert	Einheit	Kommentar
my_01	1	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$
my_12	1.1	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$
my_heat	0.95	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0'$ nach $v = 1'$
my_f01	0.39	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
my_f12	0.546	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
T1hot	12.65	ps	Lebensdauer der aufgeheizten Spezies
T1	1.8	ps	gemittelte Lebensdauer $v = 1$ $\langle T_1 \rangle$
T12	0.55	ps	Lebensdauer von $v = 2$ gebunden OH-Oszillatoren
Toff	0.1	ps	Offset für Frequenzabhängige Lebensdauer
T1f	8.53	ps	Lebensdauer von $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
T12f	4.265	ps	Lebensdauer von $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
tau_1	1.1	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_3$
tau_21	1.1	ps	Korrelationszeit der Funktionen $C_{3,01-12}$ und $C_{3,12-12}$
tau_f	1.5	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_f$
tau_ht	1.1	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_{3,01-0'1'}$
Delta_1	48	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_3$
Delta_2	23	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_3$
Delta_ht	53.76	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{300'}$
Delta_2h	23	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{300'}$
Delta_21	53	cm <sup>-1</sup>	dynamische inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,01-12}$
Delta_22	23	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,12-12}$
Delta_31	74.59	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,12-12}$
Delta_32	23	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Linienverbreiterung FFCF = $C_{3,01-12}$
Delta_f	25	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_f$
ny_01	3464	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$
anharm	215	cm <sup>-1</sup>	diagonalanharmonische Verschiebung
ny_12	3249	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 1$ nach $v = 2$
shift_heat	21.2	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz Verschiebung des Übergangs $v = 0'$ nach $v=1'$
ny_f01	3617	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$ (freie OH-Oszillatoren)
anharmf	165	cm <sup>-1</sup>	diagonalanharmonische Verschiebung der freien OH-Oszillatoren
ny_f12	3452	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$ (freie OH-Oszillatoren)

Tabelle 10-7 Parameter des *anti*-Diols für die Simulation nach  $C_3$

<b>syn-Diol</b>			
Variable	Wert	Einheit	Kommentar
my_01	1	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$
my_12	1.38	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$
my_heat	0.93	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0'$ nach $v = 1'$
my_f01	0.28	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
my_f12	0.504	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
T1hot	12.50	ps	Lebensdauer der aufgeheizten Spezies
T1	1.8	ps	gemittelte Lebensdauer $v = 1$ $\langle T_1 \rangle$
T12	0.9	ps	Lebensdauer von $v = 2$ gebunden OH-Oszillatoren
Toff	0.1	ps	Offset für Frequenzabhängige Lebensdauer
T1f	6.01	ps	Lebensdauer von $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
T12f	3	ps	Lebensdauer von $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
tau_1	1.1	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_3$
tau_21	1.1	ps	Korrelationszeit der Funktionen $C_{3,01-12}$ und $C_{3,12-12}$
tau_f	1.5	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_f$
tau_ht	1.1	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_{3,01-0'1'}$
Delta_1	57	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_3$
Delta_2	18	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_3$
Delta_ht	62.13	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{300'}$
Delta_2h	18	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{300'}$
Delta_21	57	cm <sup>-1</sup>	dynamische inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,01-12}$
Delta_22	18	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,12-12}$
Delta_31	72.96	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,12-12}$
Delta_32	23	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Linienverbreiterung FFCF = $C_{3,01-12}$
Delta_f	22	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_f$
ny_01	3447	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$
anharm	219	cm <sup>-1</sup>	diagonalanharmonische Verschiebung
ny_12	3232	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 1$ nach $v = 2$
shift_heat	22	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz Verschiebung des Übergangs $v = 0'$ nach $v=1'$
ny_f01	3615	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$ (freie OH-Oszillatoren)
anharmf	165	cm <sup>-1</sup>	diagonalanharmonische Verschiebung der freien OH-Oszillatoren
ny_f12	3450	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$ (freie OH-Oszillatoren)

Tabelle 10-8 Parameter des *syn*-Diols für die Simulation nach  $C_3$



<b>syn-Tetrol</b>			
Variable	Wert	Einheit	Kommentar
my_01	1	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$
my_12	1.38	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$
my_heat	0.93	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0'$ nach $v = 1'$
my_f01	0.28	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
my_f12	0.504	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
T1hot	11.00	ps	Lebensdauer der aufgeheizten Spezies
T1	1.3	ps	gemittelte Lebensdauer $v = 1$ $\langle T1 \rangle$
T12	0.65	ps	Lebensdauer von $v = 2$ gebunden OH-Oszillatoren
Toff	0.2	ps	Offset für Frequenzabhängige Lebensdauer
T1f	/	/	
T12f	/	/	
tau_1	1.25	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_2$
tau_21	1.25	ps	Korrelationszeit der Funktionen $C_{2,01-12}$ und $C_{2,12-12}$
tau_f	/	/	
tau_ht	1.25	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_{2,01-0'1'}$
Delta_1	75	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_2$
Delta_2	/	/	
Delta_ht	84.00	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{2,01-0'1'}$
Delta_2h	/	/	
Delta_21	75	cm <sup>-1</sup>	dynamische inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{2,01-12}$
Delta_22	/	/	
Delta_31	98.25	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{2,12-12}$
Delta_32	/	/	
Delta_f	/	/	
ny_01	3390	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$
anharm	226	cm <sup>-1</sup>	Diagonalanharmonische Verschiebung
ny_12	3175	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 1$ nach $v = 2$
shift_heat	25	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz Verschiebung des Übergangs $v = 0'$ nach $v=1'$
ny_f01	/	/	
anharmf	/	/	
ny_f12	/	/	

Tabelle 10-9 Parameter des syn-Tetrol für die Simulation nach  $C_1$

<b>anti-Hexol</b>			
Variable	Wert	Einheit	Kommentar
my_01	1	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$
my_12	1.1	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$
my_heat	0.95	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0'$ nach $v = 1'$
my_f01	0.39	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
my_f12	0.546	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
T1hot	15.60	ps	Lebensdauer der aufgeheizten Spezies
T1	1.8	ps	gemittelte Lebensdauer $v = 1$ $\langle T_1 \rangle$
T12	0.6	ps	Lebensdauer von $v = 2$ gebunden OH-Oszillatoren
Toff	0.3	ps	Offset für Frequenzabhängige Lebensdauer
T1f	8.53	ps	Lebensdauer von $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
T12f	4.27	ps	Lebensdauer von $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
tau_1	1.75	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_3$
tau_21	1.75	ps	Korrelationszeit der Funktionen $C_{3,01-12}$ und $C_{3,12-12}$
tau_f	1.5	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_f$
tau_ht	1.75	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_{3,01-0'1'}$
Delta_1	53	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_3$
Delta_2	35	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_3$
Delta_ht	56.10	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{300'}$
Delta_2h	35	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{300'}$
Delta_21	52	cm <sup>-1</sup>	dynamische inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,01-12}$
Delta_22	35	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,12-12}$
Delta_31	78.40	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{3,12-12}$
Delta_32	31	cm <sup>-1</sup>	statisch inhomogene Linienverbreiterung FFCF = $C_{3,01-12}$
Delta_f	25	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_f$
ny_01	3464	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$
anharm	225	cm <sup>-1</sup>	Diagonalanharmonische Verschiebung
ny_12	3249	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 1$ nach $v = 2$
shift_heat	12	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz Verschiebung des Übergangs $v = 0'$ nach $v=1'$
ny_f01	3617	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$ (freie OH-Oszillatoren)
anharmf	165	cm <sup>-1</sup>	Diagonalanharmonische Verschiebung der freien OH-Oszillatoren
ny_f12	3452	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$ (freie OH-Oszillatoren)

Tabelle 10-10 Parameter des *anti*-Hexol für die Simulation nach  $C_3$

<b>syn-Hexol</b>			
Variable	Wert	Einheit	Kommentar
my_01	1	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$
my_12	1.33	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$
my_heat	0.9	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0'$ nach $v = 1'$
my_f01	0.18	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 0$ nach $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
my_f12	0.324	a.u.	Übergangsdipolmoment $v = 1$ nach $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
T1hot	9.70	ps	Lebensdauer der aufgeheizten Spezies
T1	1.26	ps	gemittelte Lebensdauer $v = 1$ $\langle T_1 \rangle$
T12	0.63	ps	Lebensdauer von $v = 2$ gebunden OH-Oszillatoren
Toff	0.2	ps	Offset für Frequenzabhängige Lebensdauer
T1f	8.53	ps	Lebensdauer von $v = 1$ freie OH-Oszillatoren
T12f	4.27	ps	Lebensdauer von $v = 2$ freie OH-Oszillatoren
tau_1	0.82	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_1$
tau_21	0.82	ps	Korrelationszeit der Funktionen $C_{1,01-12}$ und $C_{1,12-12}$
tau_f	1.5	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_f$
tau_ht	0.82	ps	Korrelationszeit der Funktion $C_{1,01-0'1'}$
Delta_1	85	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_1$
Delta_2	/	/	
Delta_ht	89.30	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{100'}$
Delta_2h	/	/	
Delta_21	85	cm <sup>-1</sup>	dynamische inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{1,01-12}$
Delta_22	/	/	
Delta_31	103.20	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_{1,12-12}$
Delta_32	/	/	
Delta_f	22	cm <sup>-1</sup>	dynamisch inhomogene Fluktuationsamplitude FFCF = $C_f$
ny_01	3464	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$
anharm	226	cm <sup>-1</sup>	Diagonalanharmonische Verschiebung
ny_12	3249	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 1$ nach $v = 2$
shift_heat	33.5	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz Verschiebung des Übergangs $v = 0'$ nach $v=1'$
ny_f01	3617	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$ (freie OH-Oszillatoren)
anharmf	165	cm <sup>-1</sup>	Diagonalanharmonische Verschiebung der freien OH-Oszillatoren
ny_f12	3452	cm <sup>-1</sup>	Resonanzfrequenz des Übergangs $v = 0$ nach $v = 1$ (freie OH-Oszillatoren)

Tabelle 10-11 Parameter des *syn*-Hexol für die Simulation nach  $C_1$