

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	5
2 Grundlagen	7
2.1 Schwingungsenergierelaxation in flüssiger Phase	7
2.1.1 Grundlagen der Schwingungsenergierelaxation	7
2.1.2 Klassische Zeitkorrelationsfunktionen	10
2.1.3 Quantenmechanische Betrachtung	14
2.1.4 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_{ij}	21
2.1.5 Detailliertes Gleichgewicht	24
2.1.6 Quantenkorrekturfaktoren	26
2.1.7 Praktische Anwendung der Korrelationsfunktionen zur Berechnung von k_{ij}	29
2.1.8 Andere Methoden zur Bestimmung von k_{ij}	31
2.2 Rotationsdiffusion	32
2.3 Strukturen und Eigenschaften der untersuchten Systeme	35
2.3.1 Wasserstoffbrückenbindungen	35
2.3.2 Struktur und Eigenschaften von flüssigem Wasser	38

Inhaltsverzeichnis

2.3.3	Struktur und Eigenschaften von flüssigem Ammoniak	50
3	Experimenteller Teil	55
3.1	Femtosekunden-Lasersystem	55
3.1.1	Überblick	55
3.1.2	Verstärkung des Pulses	57
3.1.3	Erzeugung der IR-Pulse	61
3.1.4	Pump-Probe-Spektrometer	65
3.1.5	Elektronische Steuerung der Anlage	69
3.1.6	Datenverarbeitung	70
3.2	Hochdruckanlage	73
3.2.1	Präparation der Proben	73
3.2.2	Aufbau der Messzelle	75
4	Untersuchung der Schwingungsenergierelaxation von HOD in H₂O	79
4.1	Schwingungsmoden von HOD/H ₂ O	79
4.2	Ergebnisse	82
4.2.1	Thermodynamische Bedingungen der Messungen	82
4.2.2	Stationäre Absorptionsspektren von HOD in H ₂ O	83
4.2.3	Zeitaufgelöste Untersuchungen der OD-Streckschwingung von HOD in H ₂ O	85
4.2.4	Kinetisches Modell der OD-Streckschwingungsrelaxation . .	87
4.2.5	Abhängigkeit der OD-Schwingungsenergierelaxation von den thermodynamischen Bedingungen	92
4.3	Diskussion	92
4.3.1	Vergleich mit dem komplementären HOD/D ₂ O-System . .	92
4.3.2	Anpassung mit Modell A: Direkte Relaxation des angeregten Zustands in den Grundzustand	97

Inhaltsverzeichnis

4.3.3	Anpassung mit Modell B: Intramolekularer Schwingungsenergi transfer in den angeregten Zustand der Biegeschwingung v_2	100
5	Untersuchung der Schwingungsenergierelaxation von NH_2D in NH_3	103
5.1	Schwingungsmoden von $\text{NH}_2\text{D}/\text{NH}_3$	103
5.2	Ergebnisse	106
5.2.1	Thermodynamische Bedingungen der Messungen	106
5.2.2	Stationäre Absorptionsspektren von NH_2D in NH_3	108
5.2.3	Zeitaufgelöste Untersuchungen der ND-Streckschwingung von NH_2D in NH_3	110
5.2.4	Abhängigkeit der ND-Schwingungsenergierelaxation von den thermodynamischen Bedingungen	113
5.3	Diskussion	113
5.3.1	Anpassung durch ein Modell der <i>atmenden Kugel</i>	113
5.3.2	Landau-Teller-Rechnungen mit flexiblen Molekülen	119
6	Messungen der Rotationsrelaxation von HOD in H_2O	133
6.1	Ergebnisse	133
6.2	Diskussion	140
7	Ausblick	143
A	Bedienung des dreistufigen optisch parametrischen Verstärkers	147
B	Mathematica-Datei zur Auswertung der Pump-Probe-Signale	151
C	Mathematica-Datei zur Auswertung der Anisotropieuntersuchungen	165
D	Mathematica-Datei zur Berechnung der Matrixelemente von NH_2D	181