

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	5
2 Grundlagen	7
2.1 Schwingungsenergielaxation in flüssiger Phase	7
2.1.1 Grundlagen der Schwingungsenergielaxation	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

iii

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 Schwingungsenergielaxation 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-Schwingungsenergielaxation 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

4.3.3	Anpassung mit Modell B: Intramolekularer Schwingungsenergie- transfer in den angeregten Zustand der Biegeschwingung ν_2	100
5	Untersuchung der Schwingungsenergielaxation 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-Schwingungsenergielaxation 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