

Lehrstuhl für Physik Weihenstephan

**Quantenrotationen von Methylgruppen:
UV-Lochbrenn-Experimente an
p-Chlortoluol in Cyclohexan**

Martin Hans-Peter Pinsker

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. S. Fischer

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. J. Friedrich
2. Univ.-Prof. Dr. W. Petry

Die Dissertation wurde am 14. Mai 2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 06. Oktober 2003 angenommen.

Lehrstuhl für Physik Weihenstephan

**Quantenrotationen von Methylgruppen:
UV-Lochbrenn-Experimente an
p-Chlortoluol in Cyclohexan**

Martin Hans-Peter Pinsker

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. S. Fischer

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. J. Friedrich
2. Univ.-Prof. Dr. W. Petry

Die Dissertation wurde am 14. Mai 2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 06. Oktober 2003 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen	5
1.1 Hamiltonian des Methylrotators	7
1.2 Spinkonversion, Relaxationsdynamik	11
2 Meßmethoden	17
2.1 Spektrales Lochbrennen	19
2.1.1 Die inhomogene Bande	19
2.1.2 Photochemisches und nicht-photochemisches Lochbrennen	21
2.1.3 Lochbrennmechanismus bei Methylgruppen	24
2.2 Ein wenig Mathematik	28
2.2.1 Näherungsweise analytische Lösung der Brenngleichungen	28
2.2.2 Das Verhältnis der Antilochflächen	32
2.3 Varianten der optischen Lochbrennspektroskopie	34
2.3.1 Wartezeitexperimente	34
2.3.2 Messung der Tunnelaufspaltung im Grundzustand	37
3 Experimenteller Aufbau und Probensystem	41
3.1 Experimenteller Aufbau	41
3.2 Probensystem	45
4 Meßergebnisse und Diskussion	51
4.1 Site 1: Bande bei 35972 cm^{-1}	51
4.2 Site 3: Bande bei 36077 cm^{-1}	58
4.3 Tunnelaufspaltung und Relaxationsverhalten in Site 2	62

4.3.1	Messung der Tunnelaufspaltung δ	63
4.3.2	Relaxationsdynamik	68
	Zusammenfassung und Ausblick	71
A	Simulation des Brennvorgangs	75
B	Globalfit für Tunnelaufspaltung	79
B.1	Diagonalisierung des Methylgruppen-Hamiltonians	79
B.2	Der Fitalgorithmus	80
C	Globalfit für Wartezeitexperimente	83
	Literaturverzeichnis	87

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung des V_3 -Potentials mit Librationsniveaus	6
1.2	Eigenwerte des genäherten Rotator-Hamiltonians	9
1.3	Tunnelaufspaltung für reines V_3 - und reines V_6 -Potential	10
1.4	Vorfaktoren von direktem Prozeß und Orbach-Prozeß im Vergleich	13
1.5	Termschemata für direkten, Raman- und Orbach-Prozeß	14
1.6	Temperaturbereiche mit vorherrschendem direkten, Raman- und Orbach-Prozeß	15
2.1	Modellvorstellung getrennter inhomogener Banden für \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrische Zustände	20
2.2	Modellvorstellung für das photochemische oder nicht-photochemische Lochbrennen	22
2.3	Entstehung von Loch und Antilöchern durch Einstrahlen in \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Bande	24
2.4	Modellvorstellung für das Lochbrennen im Triplett-Zustand	25
2.5	Numerische Lösung der Brenngleichungen	27
2.6	Vergleich zwischen numerischer und analytischer Lösung der Brenngleichungen	31
2.7	Entwicklung der Antilochfläche bei konkurrierender Relaxation von Methylgruppe und einem nicht-photochemischen Photoprodukt	36
2.8	Ablaufskizze für die Messung der Tunnelaufspaltung	38
2.9	Simulation einer Messung der Tunnelaufspaltung mit verschiedenen Brenntiefen	40
3.1	Experimenteller Aufbau	42
3.2	Struktur und Geometrie von <i>p</i> -Chlortoluol und Cyclohexan	46
3.3	Übersichtsspektrum von <i>p</i> -Chlortoluol in Cyclohexan	47
3.4	Hochaufgelöste Absorptionsspektren der relevanten Banden	48

4.1	Lochspektrum, Site 1	52
4.2	Termschema für die Besetzung des Photoproduktzustandes, Site 1	53
4.3	Zeitliche Entwicklung der Lochfläche, Site 1	55
4.4	Relaxationsraten der Methylgruppe, Site 1	56
4.5	Lochspektrum in Site 3	59
4.6	Relaxationsraten des Photoproduktzustandes, Site 3	60
4.7	Relaxationsraten der Methylgruppe, Site 3	61
4.8	Lochspektrum, Site 2	62
4.9	Messung der Tunnelaufspaltung, Site 2	64
4.10	Zeitliche Entwicklung der Lochfläche, Site 2	69
4.11	Relaxationsraten der Methylgruppe, Site 2	70

Einleitung

Kleine organische Moleküle und molekulare Gruppen sind Gegenstand intensiver Untersuchungen. Ein wichtiges Arbeitsgebiet stellt dabei die theoretische Vorhersage von Rotationsspektren und der anschließende Vergleich mit Messungen, beispielsweise mit Mikrowellen-Spektroskopie¹⁻³, Fluoreszenzanregungs-Spektroskopie⁴, PFI-ZEKE (pulsed-field-ionization zero-electron-kinetic-energy) Spektroskopie⁵⁻⁸, DE (dispersed emission), dar.

Die Symmetrie der Moleküle oder molekularer Gruppen spielt dabei für die Formulierung von Auswahlregeln eine große Rolle⁹. Von den Symmetrieeigenschaften her besonders interessant sind Methylgruppen, die durch Rotation um 120° in eine vom Ursprungszustand nicht unterscheidbare Form übergehen. Die entsprechenden Auswahlregeln führen bei der Methylgruppe zu zwei Klassen von Zuständen mit unterschiedlicher Symmetrie der Rotator-Wellenfunktion (\mathbb{A} und \mathbb{E}). Das Pauli-Prinzip bedingt dabei, daß sich für einen Wechsel der Rotatorsymmetrie der Gesamtkernspin der Methylgruppe ändern muß. Einen solchen Vorgang nennt man daher auch Spinkonversion.

Bereits in isolierten Molekülen erfährt die Methylgruppe durch Wechselwirkung mit dem Molekülgerüst, mit dem sie verbunden ist, ein Potential, das sie an der freien Rotation hindert. Dieses Potential verschiebt die Rotator-Level und muß daher bei der Vorhersage der Molekülspektren berücksichtigt werden. Für ein tieferes Verständnis der Ursachen für das molekülinterne Potential versucht man, mit Hilfe von geeigneten Modellen und Quantenchemie-Simulationsrechnungen die Wechselwirkungen auf theoretischem Wege quantitativ zu erfassen^{10,11}. Beim umgekehrten Weg, der Bestimmung des Potentials aus gemessenen Spektren, d.h. aus den Rotator-Energien, ist man grundsätzlich auf die niedrigsten Terme einer Fourier-Reihendarstellung des Hinderungspotentials beschränkt.

Bei tiefen Temperaturen führt die Methylgruppe aufgrund des Hinderungspotentials nur noch Torsionsschwingungen um ihre Ruhelage aus. Kohärentes Protonentunneln jedoch ist äquivalent zu einer Drehung des gesamten Rotators um 120°, weshalb man auch von Rotationstunneln spricht. Dieses Phänomen ist nicht auf die Methylgruppe beschränkt: Man findet es beispielsweise auch bei Methan (CH_4), Ammoniak (NH_3), dem Ammonium-Ion (NH_4^+) oder molekularem Wasserstoff (H_2), kurz, bei jedem Molekül bzw. jeder molekularen Gruppe, die entsprechende Symmetrieeigenschaften aufweist.

Für die Messung der Rotationsübergänge von isolierten Molekülen, speziell für

die sogenannte „interne Rotation“ von Methylgruppen, stehen heute eine Reihe von Standard-Verfahren zur Verfügung, mit deren Hilfe Rotationsspektren und damit auch Potentialstärken nicht nur im elektronischen Grundzustand, sondern auch in angeregten Zuständen detektiert werden können.^{1–8,11–21} Die Fragestellung bei solchen Untersuchungen beschränkt sich jedoch im allgemeinen auf die Bestätigung / Widerlegung theoretischer Modelle für *intramolekulare* Wechselwirkungen. Für das wesentlich vielfältigere und mit Blick auf mögliche Anwendungen — z.B. die Ermittlung von Atom-Atom-Potentialen für Molekulardynamik-Rechnungen, die bisher hauptsächlich aus IR-Spektren gewonnen werden²² — auch interessantere Gebiet der *intermolekularen* Wechselwirkungen hingegen ist die Untersuchung von Festkörpern notwendig. Hier erfährt die Methylgruppe ein Potential, das durch Überlagerung von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen entsteht. Soll die Wechselwirkung der Methylgruppe mit ihrer Umgebung, also das intermolekulare Potential, gemessen werden, so ist es sinnvoll, auf ein Probensystem zurückzugreifen, bei dem die Methylgruppe in der Gasphase nahezu frei ist. In diesem Fall verfälschen die nur schwach ausgeprägten intramolekularen Wechselwirkungen das Meßergebnis nur geringfügig.

Erste Untersuchungen zur Potentialstärke von Methylgruppen in Festkörpern wurden in den 60er Jahren mit Hilfe kalorimetrischer Methoden durchgeführt²³. Aufgrund ihrer geringen Auflösung wird die Kalorimetrie heute jedoch nur noch für spezielle Fragestellungen eingesetzt²⁴. Seit Anfang der 70er Jahre entwickelte sich die inelastische Neutronenstreuung (INS) zu einem Standard-Verfahren für die Messung des Potentials von Methylgruppen in Festkörpern^{22,24–35}. Aufgrund ihres Spins können Neutronen Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Symmetrie (\mathbb{A} und \mathbb{E}) anregen. Dies wird genutzt, um bei tiefen Temperaturen Übergänge zwischen den beiden niedrigsten Rotatorlevels zu stimulieren und den Energieverlust oder -gewinn der Neutronen zu messen. Die Aufspaltung der beiden niedrigsten Niveaus (Tunnelaufspaltung), die unterschiedliche Symmetrie aufweisen und daher auch bei tiefen Temperaturen noch beide besetzt sind, ist charakteristisch für die Stärke des Potentials, das die Methylgruppe an der freien Rotation hindert.

Die kleinste meßbare Aufspaltung ist bei INS-Experimenten durch die Auflösung der Apparatur gegeben. Rückstreu-Spektrometer bieten hier inzwischen Peakbreiten unter $0.3 \mu\text{eV}$ ($\hat{=} 70 \text{ MHz}$). Für größere Potentialhöhen, d.h. kleinere Aufspaltungen der niedrigsten Rotatorlevel, bietet sich eine spezielle Kernspinresonanz-Methode an, die Feldzyklen-NMR^{36–42}. Diese Methode stellt eine wesentlich höhere Auflösung zur Verfügung, allerdings ist den meßbaren Aufspaltungen nach oben hin durch die in der NMR-Apparatur erreichbaren Feldstärken eine Grenze gesetzt. NMR und INS ergänzen sich also.

Die bisher vorgestellten Methoden sind sehr gut geeignet, um das Hinderungspotential von Methylgruppen in kristalliner Umgebung zu messen. Ihr Nachteil besteht darin, daß sie nur in Ausnahmefällen auf mit Sondenmolekülen dotierte Festkörper angewendet werden können, somit im allgemeinen auf Einkristalle oder Pulver angewiesen sind, bei denen die Wirtssubstanz selbst die Methylgrup-

pe trägt. Die Vermessung von rein intermolekularen Wechselwirkungen ist somit nur in ausgewählten Wirtskristallen möglich, bei denen die Methylgruppe im isolierten Wirtsmolekül nahezu frei ist. Ein weiterer Nachteil von INS und NMR besteht darin, daß sich unterschiedliche Einbaulagen der Methylgruppen nur dann detektieren lassen, wenn diese ein deutlich unterschiedliches Hinderungspotential erfahren. Die Vermessung mehrerer Sites einer Probe, wie sie beispielsweise bei dem in dieser Arbeit untersuchten *p*-Chlortoluol in Cyclohexan vorgefunden werden, ist somit nicht ohne weiteres möglich.

Relaxationen zwischen den beiden Symmetrieklassen der Methylgruppen-Rotatorzustände laufen aufgrund des Pauli-Verbots sehr langsam ab: Bei der Temperatur flüssigen Heliums liegen die Relaxationszeiten je nach Probensystem zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen. Die Messung der Relaxationsraten mit Hilfe der bisher vorgestellten Methoden ist zwar möglich, der dynamische Bereich ist jedoch äußerst beschränkt.

1990 zeigten Borczyskowski et al.^{43–45}, daß mit Hilfe der optischen Lochbrennspektroskopie Relaxationsdaten der Methylgruppen von Dotierungsmolekülen in einem transparenten Kristall (in diesem Fall Durol dotiert mit Dimethyl-*s*-Tetrazin) mit hoher Genauigkeit gewonnen werden können. Die Methode beruht darauf, daß die Tunnelaufspaltung im elektronischen Grundzustand des Sondenmoleküls, an das die Methylgruppe gebunden ist, unterschiedlich zu derjenigen im elektronischen Anregungszustand ist. Ein Wechsel der Symmetrieklasse im Methylrotator führt daher zu einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz des Probenmoleküls. Die Lochbrennspektroskopie stellt als hochauflösende Spektroskopiemethode für Festkörper ausreichend Trennschärfe zur Verfügung, um diese Änderung der Absorptionswellenlänge nachweisen zu können.

Das Lochbrennen erlaubt es, Relaxationszeiten von wenigen Sekunden bis zu vielen Tagen durch das Beobachten der zeitlichen Veränderung von Marken, die in das Spektrum der Probe „gebrannt“ werden, zu detektieren. Die Auswahl an Probensystemen ist dabei wesentlich größer als bei INS und NMR, weil dotierte Festkörper verwendet werden und somit der Wunsch nach einer neuen Umgebung für die untersuchte Methylgruppe nicht gleich den Wechsel des Sondenmoleküls bedingt. Stellt der Wirtskristall dem Sondenmolekül mehrere Einbaulagen zur Verfügung, so können Methylgruppen in unterschiedlicher Umgebung sogar in ein- und demselben Probensystem vermessen werden, weil die Methode spektral selektiv arbeitet.

Diesem Vorteil steht jedoch der gravierende Nachteil gegenüber, daß die Lochbrenn-Spektroskopie keinen direkten Zugang zur Tunnelaufspaltung und damit auch nicht zur Potentialstärke bietet. Mit Hilfe des internen Isotopeneffekts — der Messung der Lochspektren von protonierter und perdeuterierter Methylgruppe in identischer Umgebung — ist es Orth 1994 erstmals gelungen, die Tunnelaufspaltung der Methylgruppe von Dimethyl-*s*-Tetrazin in verschiedenen *n*-Alkan-Umgebungen zu messen⁴⁶. Seine Methode beruht jedoch auf der schwer überprüfbareren Annahme, daß beide Methylgruppen-Typen in gleicher Umgebung auch ein identisches Potential erfahren. Durch Variation der Wirts-

matrix wies er mit dem Sondenmolekül Dimethyl-s-Tetrazin nach, daß die Methylgruppe abhängig von ihrer Umgebung stark unterschiedliches Relaxationsverhalten zeigt^{47–51}.

Eine Theorie für die Relaxationsmechanismen von protonierter und perdeuterierter Methylgruppe existiert seit 1990^{52–55}. Es werden drei unterschiedliche Relaxationsprozesse vorhergesagt, die sich anhand ihrer Temperaturabhängigkeit auch experimentell unterscheiden lassen. Ein experimenteller Nachweis der drei Prozesse wurde unter anderem von Orth und Borzycowski erbracht. Dennoch konnte bisher kein eindeutiger experimenteller Beleg für die Gültigkeit der in der Theorie angewendeten Näherungen erbracht werden. Grund dafür ist die Tatsache, daß die Detektion von Relaxationsraten über einen ausreichend großen Temperaturbereich bisher ausschließlich mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie möglich ist. Für die dabei verwendeten Proben gibt es keine verlässlichen Daten über die Tunnelaufspaltung der Methylgruppe, die als wichtigster Parameter in die Theorie eingeht.

Ziel dieser Arbeit war es daher, Möglichkeiten zu finden, mit deren Hilfe entweder ein- und dieselbe Probe mit verschiedenen experimentellen Methoden gemessen werden kann, oder mit geeigneten Varianten der Lochbrennspektroskopie ein verlässliches Verfahren zur Messung der Tunnelaufspaltung an einer Probe zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine hochauflösende UV-Lochbrennapparatur aufgebaut. Mit ihrer Hilfe sollten neue Klassen von Probensystemen untersucht werden, beispielsweise methylsubstituierte Benzolderivate, die — wie Toluol — bereits mit Hilfe von INS vermessen wurden^{56,57}. Gleichzeitig wurde eine neue Methode entwickelt, mit deren Hilfe es bei ausgewählten Proben möglich ist, die Tunnelaufspaltung der Methylgruppe aus den beim Lochbrennen erzeugten Marken im Spektrum zu berechnen. Auf der Entwicklung dieser Methode, ihrer Absicherung durch Simulationsrechnungen sowie dem Nachweis der Praxistauglichkeit im Experiment liegt das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit.

Mit dem System *p*-Chlortoluol in Cyclohexan wurde eine Probe gefunden, die in mehreren Sites unterschiedliche Umgebungen der Methylgruppe zur Verfügung stellt. Entsprechend ist auch das Relaxationsverhalten in den Sites unterschiedlich, was mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie nachgewiesen werden konnte. In einer der Sites ist es zum ersten Mal gelungen, einen vollständigen Datensatz — Relaxationsraten über einen ausreichend großen Temperaturbereich sowie ein Meßwert für die Tunnelaufspaltung — in *einer* Probe zu erhalten.

Nach einer kurzen Einführung in die gängige Theorie von Methylgruppen in kristalliner Umgebung wird im folgenden ausführlich auf die verwendeten experimentellen Methoden eingegangen. Hier werden auch die Grundlagen der neuen Methode zur Messung der Tunnelaufspaltung detailliert beschrieben und Simulationsrechnungen zu ihrer Absicherung vorgestellt. Einer Beschreibung des experimentellen Aufbaus folgt dann im letzten Kapitel die Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

Im folgenden sollen kleine Moleküle betrachtet werden, die mindestens eine Methylgruppe enthalten und als Sonde in eine Festkörperumgebung eingebettet sind. Die Methylgruppe ist kovalent gebunden und kann um ihre Symmetrieachse, die mit der σ -Bindung zwischen Methylkohlenstoff und Molekülrumpf zusammenfällt, rotieren. Aufgrund der Wechselwirkung mit der Umgebung – sei es der Molekülrumpf oder Moleküle aus der Festkörper-Umgebung – erfährt die Methylgruppe ein Potential, das sie an der freien Rotation hindert.²⁶

Methylgruppen zeigen, ähnlich wie Wasserstoff (H_2) oder Methan (CH_4), eine hohe, intrinsische Symmetrie: eine Drehung um 120° führt sie in einen vom ursprünglichen nicht unterscheidbaren Zustand über. Dies gilt nicht nur für die freie, insbesondere unverformte, Methylgruppe, sondern auch dann, wenn die geometrische Struktur der Methylgruppe aufgrund von Wechselwirkungen mit der Umgebung von der C_3 -Symmetrie abweicht.^{22,58} Entscheidend für Dynamik und Relaxationsverhalten der Methylgruppe ist die Permutationssymmetrie, die von äußeren Wechselwirkungen unabhängig ist.

Aufgrund des die Rotation behindernden Potentials führt die Methylgruppe bei tiefen Temperaturen nur mehr Torsionsschwingungen aus. Die Wellenfunktionen der Protonen überlappen und die Librationsniveaus spalten auf. Dabei ist die Potentialbarriere für geradzahlige Permutationen der Methylprotonen gleich dem Torsionspotential: Eine Drehung der Methylgruppe um 120° entspricht einer zweifachen Vertauschung ihrer Protonen, man spricht deshalb von „Rotationstunneln“. Im Vergleich zur Rotation um $2\pi/3$ ist eine einfache Vertauschung zweier Protonen sehr unwahrscheinlich, da hierfür eine kovalente Bindung gebrochen werden muß. Die Tunnelbarriere für ungeradzahlige Permutationen ist also um Größenordnungen höher als das Torsionspotential, weshalb das Rotationstunneln, obwohl es kohärentes Tunneln von drei Protonen erfordert, bei weitem dominiert.⁵⁸

Nach dem Pauli-Prinzip muß die Gesamtwellenfunktion totalsymmetrisch bezüglich einer geradzahligen Permutation identischer Teilchen sein. Die totale Symmetrie der Gesamtwellenfunktion ist jedoch nur durch eine Kombination

der Rotatorwellenfunktion mit der Wellenfunktion des Gesamtkernspins erreichbar, da alle anderen Komponenten der Gesamtwellenfunktion (elektronischer, vibronischer, ... Anteil) immer totalsymmetrisch sind.⁹

Bereits 1935 zeigte Wilson⁹, hauptsächlich am Beispiel verschiedener Isotopenvarianten des Methans, daß für die Behandlung von Rotationsspektren hochsymmetrischer Moleküle und molekularer Gruppen ein gruppentheoretischer Ansatz sinnvoll ist. Die Methylgruppe gehört zur Punktgruppe C_3 , die Rotatorzustände haben daher – entsprechend der Charaktertafel C_3 – entweder A - oder E^a - bzw. E^b -Symmetrie. E^a - und E^b -symmetrische Zustände sind entartet und werden im folgenden unter der Bezeichnung „E-symmetrischer Zustand“ zusammengefaßt werden.

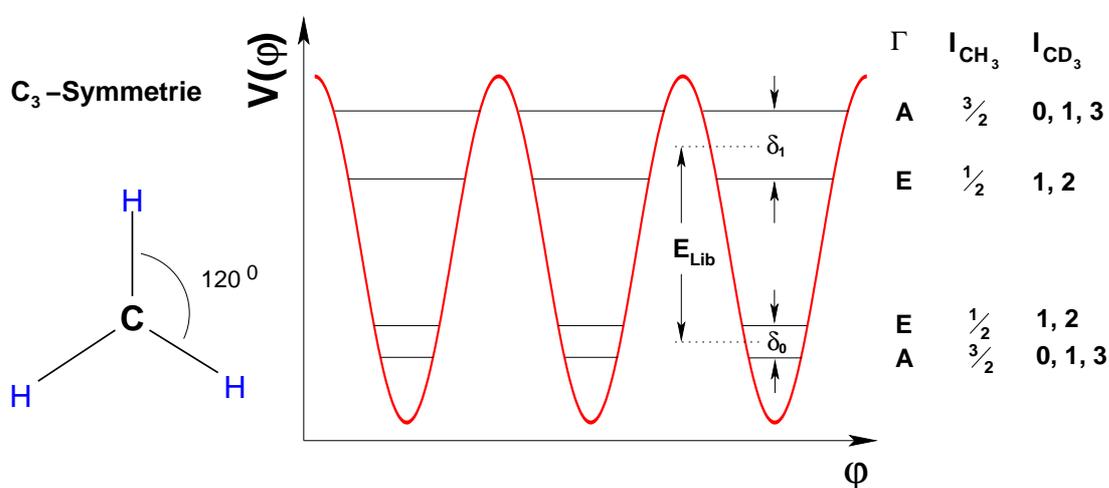


Abbildung 1.1: Methylgruppe entlang ihrer Symmetrieachse gesehen und dreizähliges Potential. Die niedrigsten zwei Librationsniveaus sind eingezeichnet.

Die Symmetriegruppe der geradzähligen Permutationen, A_3 , ist isomorph zu C_3 .⁵⁸ Die intrinsische Symmetrie der Methylgruppe kann daher nur durch Wechselwirkungen gebrochen werden, die den Kernspin enthalten.²⁶ Bei der Kombination von Rotor- und Kernspinfunktion ist deren Symmetrieeigenschaft zu beachten. Folgende Kombinationen ergeben eine totalsymmetrische Gesamtwellenfunktion (ψ für Rotor, χ für Spin):²⁵

- $\psi_A \times \chi_A$
- $\psi_{E^a} \times \chi_{E^b}$
- $\psi_{E^b} \times \chi_{E^a}$

Rotatorsymmetrie und Gesamtkernspin sind also bei der Methylgruppe – zumin-

dest im protonierten Fall – vollständig korreliert: $I = 3/2$ in $|\mathbb{A}\rangle$, $I = 1/2$ in $|\mathbb{E}\rangle$. Bei der perdeuterierten Methylgruppe gibt es zwar für $I = 1$ sowohl \mathbb{A} - als auch \mathbb{E} -symmetrische Rotatorzustände, die Symmetrie der Kernspinfunktion muß sich beim Übergang aber dennoch ändern, was nicht ohne das Umklappen eines Kernspins möglich ist. Diese Korrelation wird in Abbildung 1.1 veranschaulicht.

Die Symmetriebeschränkung hat gravierende Auswirkungen auf die Relaxationsdynamik der Methylgruppe. Es gibt zwei Klassen, auch Symmetriespezies genannt, von Rotatorzuständen. Innerhalb jeder Symmetriespezies stellt sich jeweils sehr schnell — auf der Zeitskala rotatorischer Übergänge ohne Symmetrieeinschränkungen — thermisches Gleichgewicht ein. Bei hinreichend tiefen Temperaturen sind daher nur noch die beiden niedrigsten Rotatorniveaus, die unterschiedlichen Symmetriespezies angehören, besetzt. Die Übergangsraten zwischen beiden Symmetriespezies sind jedoch sehr klein: Bei der Temperatur flüssigen Heliums kann man in den energetisch höheren \mathbb{E} -Zuständen Population für einige Stunden bis Tage speichern.^{45–51, 59} Messungen an der monodeuterierten Methylgruppe in Dimethyl-*s*-Tetrazin dotiertem *n*-Oktan,⁴⁸ bei der die Permutationssymmetrie durch Austausch eines Protons durch ein Deuteron gebrochen ist, weisen dort Relaxationszeiten nach, die um viele Größenordnungen unter denen der protonierten oder perdeuterierten Methylgruppe liegen. Diese Messungen bestätigen, daß die Symmetrieeinschränkungen Ursache für das Relaxationsverhalten sind.

1.1 Hamiltonian des Methylrotators

Durch Wechselwirkung mit der Umgebung fühlt die Methylgruppe ein Potential, das sie an der freien Rotation um ihre Symmetrieachse hindert. Auch beim freien Molekül, beispielsweise im Überschallstrahl, mißt man für die sog. „interne Rotation“ der Methylgruppe ein Potential, das durch Wechselwirkung mit den Elektronen des Molekülgrundkörpers, z.B. durch $\pi - \sigma$ Hyperkonjugation,^{60, 61} oder mit molekularen Gruppen in der direkten Nachbarschaft der Methylgruppe hervorgehoben wird. Ohne molekulare Gruppen in direkter Nachbarschaft der Methylgruppe ist das Potential jedoch im allgemeinen klein im Vergleich zur Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen im Festkörper, wie am Beispiel methylsubstituierter Benzolderivate zu erkennen ist.^{2, 3, 5, 7, 11, 20, 62}

Methylgruppen sind im allgemeinen sehr steif, Verformungen aufgrund äußerer Wechselwirkungen also klein.^{52, 63} Man kann das — im allgemeinen Fall neundimensionale — Problem der rotierenden Methylgruppe daher in guter Näherung auf ein eindimensionales zurückführen:²² Verformungen werden vernachlässigt, das Torsionspotential hängt nur vom Drehwinkel der Methylgruppe ab. Abweichungen der Gestalt der Methylgruppe von einem gleichseitigen Dreieck werden ausschließlich durch äußere Wechselwirkungen verursacht und machen sich daher ohnehin hauptsächlich in einem höheren Hinderungspotential (Verformungsenergie) und einer Änderung des Trägheitsmoments Θ bemerkbar, die im all-

gemeinen klein ist und im folgenden nicht berücksichtigt wird. Der genäherte Hamiltonian des Methylrotators lautet also in seiner allgemeinsten Form

$$H(\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + V(\varphi).$$

Aufgrund der Symmetrie der Methylgruppe muß auch das Potential mindestens dreizählige Symmetrie aufweisen. In der Fourier-Reihe

$$V(\varphi) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(n\varphi) + b_n \sin(n\varphi))$$

verschwinden daher alle Glieder $n \neq 3, 6, 9, \dots$

Zeigt die Umgebung der Methylgruppe weitere Symmetrieeigenschaften, wie dies z.B. beim freien Toluol der Fall ist (der Phenylring hat zweizählige Symmetrie), so fallen weitere Summanden weg. Bei zweizähliger Symmetrie der Umgebung beispielsweise enthält die Reihe nur noch sechs, zwölf, ...-zählige Summanden.² Für eine Berechnung der Eigenwerte des Methylrotators bricht man die Reihe üblicherweise spätestens beim zweiten nichtverschwindenden Term ab, und mit $a_n \cos(n\varphi) + b_n \sin(n\varphi) = a'_n \cos(n\varphi + \phi_n)$ erhält man

$$H(\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{V_3}{2} (1 - \cos(3\varphi)) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos(6\varphi + \phi)).$$

Die $1 - \cos(\dots)$ -Schreibweise wurde gewählt, da dann keine negativen Werte für das Potential auftreten. Sie wird so auch in der Literatur häufig angetroffen.

Dieser Hamiltonian läßt sich nach den Eigenfunktionen des freien Rotators $\exp\{i(3m+k)\varphi\}$ entwickeln und numerisch diagonalisieren, s. Anhang B.1. Eigenfunktionen mit $k=0$ sind \mathbb{A} -symmetrisch, für $k=\pm 1$ erhält man \mathbb{E}^a - bzw. \mathbb{E}^b -Symmetrie. Bei gleichem m unterscheiden sich die Rotator-Eigenfunktionen nur durch ihr Verhalten bei Rotation um 120° :²² \mathbb{A} -Zustände bleiben unverändert, \mathbb{E} -Symmetrie führt zu einer Phasenverschiebung um $\pm 2\pi/3$.

Abbildung 1.1 veranschaulicht zusammenfassend Librationszustände und -potential für den Fall eines nichtverschwindenden V_3 -Terms und führt die Bezeichnungen δ_m , $m=0, 1, \dots$ für die Tunnelaufspaltung im m -ten Librationsniveau sowie E_{Lib} für die Librationsenergie (= mittlerer Abstand der beiden niedrigsten Librationsniveaus) ein. Ohne Index ist im folgenden immer die Tunnelaufspaltung im niedrigsten Librationsniveau $\delta = \delta_0$ gemeint.

Die Rotationskonstante $B = \frac{\hbar^2}{2\Theta}$ hat bei der protonierten Methylgruppe den Wert $B = 156.6$ GHz oder $B = 647.5$ μeV . Sie bildet die natürliche Einheit des Systems. In Abbildung 1.2 wurden die Eigenwerte von Gleichung 1.1 über V_3 bzw.

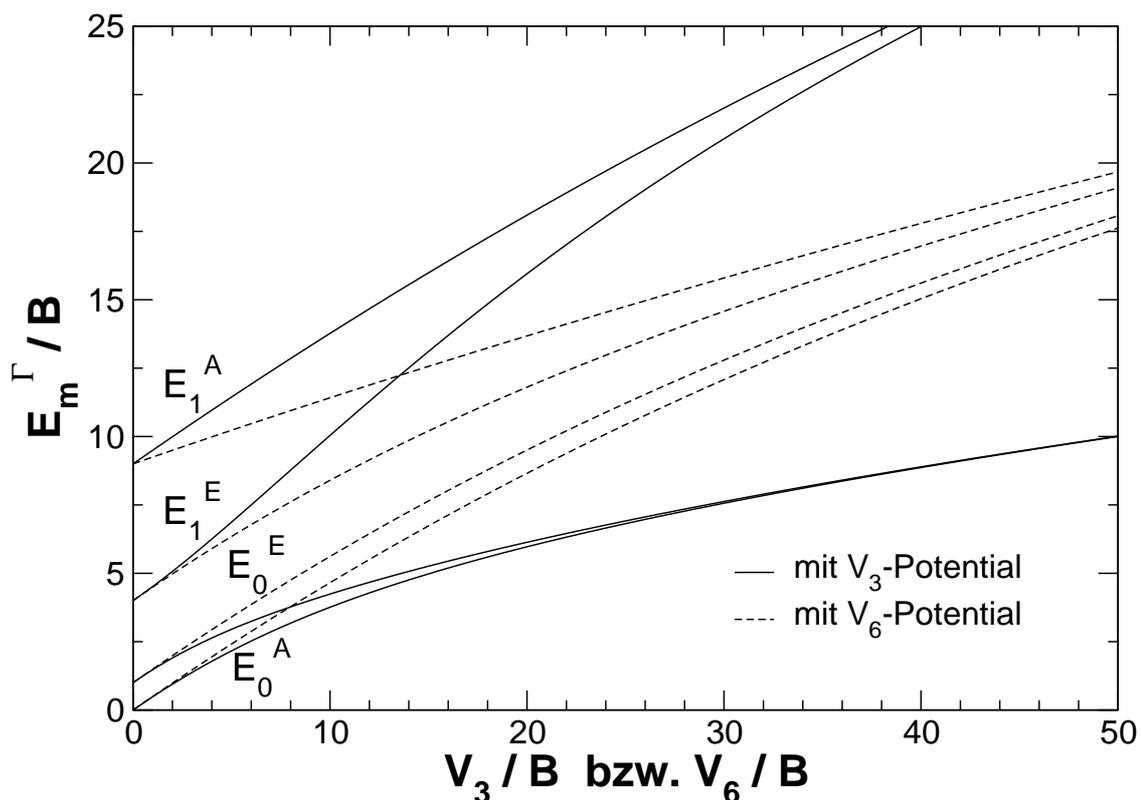


Abbildung 1.2: Eigenwerte des genäherten Rotator-Hamiltonians für reines V_3 - und reines V_6 -Potential. Die Achsen sind jeweils in Einheiten der Rotationskonstanten B skaliert.

V_6 für $m = 0$ und $m = 1$ in Einheiten von B aufgetragen. Im Falle eines verschwindenden V_3 -Terms ist die Abhängigkeit der Eigenwerte und insbesondere der Tunnelaufspaltung von der Potentialhöhe wesentlich schwächer als für dreizähliges Potential.

Aus Abbildung 1.3 wird ersichtlich, daß die Tunnelaufspaltung δ für hinreichend hohes V eine näherungsweise exponentielle Abhängigkeit vom Librationspotential zeigt. Für reines V_6 -Potential erhält man für $\delta(V)$ jedoch einen Kurvenverlauf, der näherungsweise demjenigen für reines V_3 -Potential mit 4,5-fach gestreckter Abszisse entspricht, also $\delta(V_3 = V, V_6 = 0) \approx \delta(V_3 = 0, V_6 = 4.5 \cdot V)$. Diese Erkenntnis ist für die Interpretation der experimentellen Daten von entscheidender Bedeutung: Das molekulinterne Potential hat bei kleinen Molekülen (z.B. methylsubstituierten Benzolderivaten) häufig sechszählige Symmetrie, wohingegen die Festkörperumgebung in der Nähe der Methylgruppe oft keine Symmetrieachse aufweist, so daß das intermolekulare Potential dreizählig ist. Selbst wenn der Kristall über Symmetrieebenen verfügt, müßte die Symmetrieachse (Drehachse) der Methylgruppe in einer der Kristall-Symmetrieebenen liegen, damit das Torsionspotential sechszählig wird.

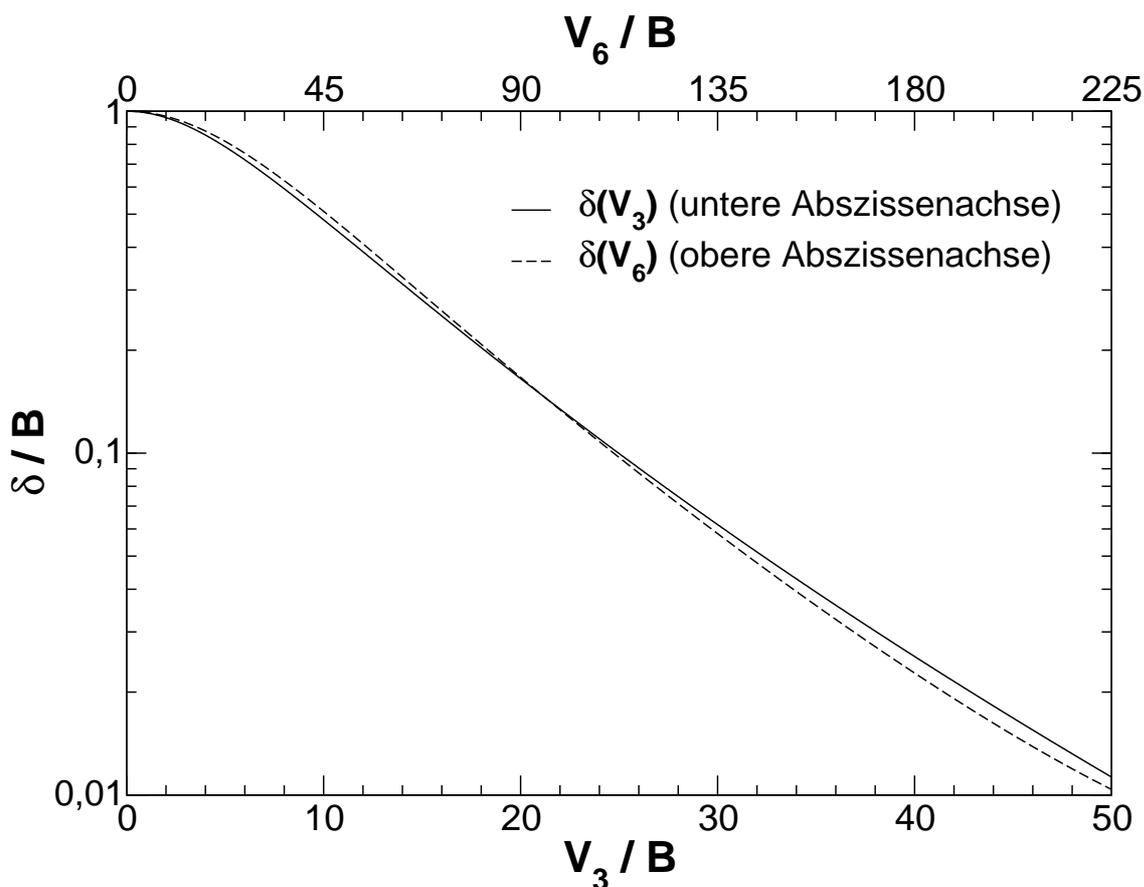


Abbildung 1.3: Vergleich der Abhängigkeit der Tunnelaufspaltung δ von der Potentialhöhe für reines V_3 - und reines V_6 -Potential. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der x -Achsen im V_3 - und V_6 -Fall: Die V_6 -Achse ist gegenüber V_3 um den Faktor 4,5 gestaucht.

Im Experiment ist das V_3 - bzw. V_6 -Potential nicht direkt meßbar. Mit den meßbaren Daten — z.B. δ_0 und E_{Lib} — ist jedoch eine Trennung des molekulinternen Potentials vom intermolekularen Anteil nicht direkt möglich. Die Tunnelaufspaltung ist immer nur ein Maß für die Fläche unter der Potentialbarriere, nicht für deren Form und damit die Parameter V_3 , V_6 und ϕ . Zwar kann man mit Experimenten zur internen Rotation an freien Molekülen das molekulinterne Potential messen. Ist der molekulinterne Anteil des Potentials rein sechszählig, der intermolekulare Term dagegen rein dreizählig, so reduziert sich das Problem auf zwei Parameter: V_3 und ϕ . Diese lassen sich aber bisher meßtechnisch nicht trennen.

Aufgrund des wesentlich schwächeren Einflusses eines molekulinternen V_6 -Terms ist es bei geeigneter Wahl des Sondenmoleküls dennoch möglich, intermolekulare Wechselwirkungen mit Hilfe des Rotationstunnels mit vertretbarer Genauigkeit zu messen, vorausgesetzt, der intermolekulare Anteil ist dreizählig: der Meßfehler aufgrund des V_6 -Terms liegt oft im Bereich weniger Prozent.

1.2 Spinkonversion, Relaxationsdynamik

Kernmagnetismus ist eng verbunden mit Relaxationsphänomenen. Neben der Spin-Gitter-Relaxation, die in \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrischen Zuständen unabhängig voneinander auftritt, gibt es bei Methylgruppen aufgrund der direkten Korrelation zwischen Rotatorsymmetrie und Kernspin einen weiteren Relaxationsmechanismus, der auf der Änderung des Gesamtkernspins bei gleichzeitigem Wechsel der Rotatorsymmetrie beruht.

Relaxation innerhalb der Rotatorniveaus erfordert zur Energieerhaltung die Ankopplung an das Phononenbad. Hierbei sind wie bei der Wechselwirkung zwischen Photonen und Valenzelektronen lineare und quadratische Kopplungsterme zu berücksichtigen. Würger⁵² und Häusler⁵³ stellten 1990 Modelle zu Kernspinkonversionsprozessen bei Methylgruppen vor. Sie beruhen auf dem bereits vorgestellten starren Rotator, ergänzt durch ein Phononenbad und einen Rotator-Phonon-Kopplungsterm. Da Phononen keine $\mathbb{A} \leftrightarrow \mathbb{E}$ -Übergänge induzieren können, wird außerdem eine symmetriebrechende Wechselwirkung benötigt. Diese muß die Kernspins der Protonen enthalten. Bei der protonierten Methylgruppe ist der dominierende Term die Spin-Spin-Wechselwirkung der Methylprotonen. Ein entsprechendes Modell für die perdeuterierte Methylgruppe veröffentlichten Diezemann und Häusler 1993.⁵⁵ Für die Spin-Gitter-Relaxation in den \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Zuständen stellten Jin und Silbey entsprechende Berechnungen vor.⁶⁴

Bei den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Systemen ist kein äußeres Magnetfeld vorhanden, weshalb im folgenden keine Spin-Gitter-Relaxation, sondern nur Spinkonversionsprozesse betrachtet werden. Für diese ergeben die Modellrechnungen von Würger und Häusler Konversionsraten in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Eigenwertspektrum der Methylgruppe sowie einer Vielzahl von weiteren Systemparametern (Debye-Temperatur, Rotator-Phonon-Kopplungsstärken, ...).

Mit linearen Kopplungstermen erhält man Übergänge zwischen den einzelnen Rotatorniveaus. Bei sehr niedrigen Temperaturen können Librationsanregungen $m > 0$ vernachlässigt werden, so daß für den Energieaustausch mit dem Phononenbad einzig die direkte Absorption oder Emission eines Phonons bleibt. Für diesen sogenannten „direkten Prozeß“ berechnen Würger und Häusler eine Konversionsrate

$$\tau_D^{-1} = \tilde{\tau}_D^{-1} (1 + n(\delta)) \quad \text{mit} \quad n(\delta) = (\exp\{\delta/kT\} - 1)^{-1}.$$

Die Rate für $T \rightarrow 0$ ist konstant, wohingegen sich für $T \gtrsim \delta/k$ eine annähernd lineare Temperaturabhängigkeit ergibt. Da die Einstein-Koeffizienten für spontane Emission bei niedrigen Energien (von der Größe der Tunnelaufspaltung) wesentlich kleiner sind als für induzierte Emission, ist bei der direkten Emission ebenso wie bei der direkten Absorption ein Phonon passender Energie notwendig, so daß $\mathbb{E} \leftarrow \mathbb{A}$ und $\mathbb{A} \leftarrow \mathbb{E}$ Übergänge beim direkten Prozeß mit derselben Rate ablaufen.

Bei höheren Temperaturen werden auch immer höhere Librationsanregungen möglich. Entsprechend steht für Relaxationsprozesse auch die inelastische Streuung eines Phonons an den $m = 1$ -Zuständen zur Verfügung. Mit wachsender Temperatur werden zusätzlich $m = 2, 3, \dots$ -Anregungen relevant, allerdings findet bei diesen Temperaturen, abhängig von der Potentialstärke, früher oder später auch ein Übergang zu klassischem Verhalten (im Gegensatz zu quantenmechanischem Rotationstunneln) statt.

Die inelastische Streuung an einem angeregten Rotatorzustand führt auf einen aktivierten Prozeß. Die Temperaturabhängigkeit dieses sog. „Orbach-Prozesses“ ergibt sich aus der Tatsache, daß der involvierte Librationszustand entweder durch ein Phonon passender Energie angeregt werden oder bereits besetzt sein muß, zu einem Arrhenius-Gesetz:

$$\tau_O^{-1} = \tilde{\tau}_O^{-1} \exp\{-E/kT\},$$

wobei E die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und beteiligtem Librationszwischenzustand ist.

Für große Tunnelaufspaltungen (nahezu freie Methylgruppe) reicht aufgrund des großen Unterschiedes in der Aktivierungsenergie für die $|\mathbb{A}\rangle_1 \leftarrow |\mathbb{A}\rangle_0$ - im Vergleich mit der $|\mathbb{E}\rangle_1 \leftarrow |\mathbb{E}\rangle_0$ -Anregung die Betrachtung nur eines einzelnen Orbach-Prozesses nicht aus: Man beobachtet zwei aktivierte Prozesse mit den Aktivierungsenergien $|\mathbb{A}\rangle_1 \leftarrow |\mathbb{A}\rangle_0$ und $|\mathbb{E}\rangle_1 \leftarrow |\mathbb{E}\rangle_0$.

Bei höheren Temperaturen müssen theoretisch auch direkte Absorption und Emission in höheren Librationsanregungen, also $|\mathbb{A}\rangle_m \leftrightarrow |\mathbb{E}\rangle_m$ mit $m > 0$, berücksichtigt werden: Der direkte Prozeß läuft naturgemäß in jedem thermisch besetzten Dublett ($|\mathbb{A}\rangle_m, |\mathbb{E}\rangle_m$) eines Librationszustandes m ab. Dies führt zu Korrekturen im Vorfaktor des direkten Prozesses, $\tilde{\tau}_D$. Die beteiligten Zustände sind jedoch — unabhängig von der Temperatur — schwächer besetzt als der Librationsgrundzustand, weshalb die entsprechenden Korrekturen gering sind. Da im relevanten Temperaturbereich ohnehin der Orbach-Prozeß bei weitem dominiert (s.u.), kann die Diskussion des direkten Prozesses auf $m = 0$ beschränkt werden.

Die Vorfaktoren $\tilde{\tau}_D$ und $\tilde{\tau}_O$ hängen sehr stark von der Tunnelaufspaltung ab. Abbildung 1.4, berechnet von Würger⁵², veranschaulicht ihren Verlauf für den Fall einer Phononenzustandsdichte nach dem Debye-Modell.

Bei hohen Hinderungsbarrieren ist der direkte Prozeß äußerst ineffektiv im Vergleich zum Orbach-Prozeß. Der direkte Prozeß trägt jedoch für $T \rightarrow 0$ eine konstante Rate zur Relaxationsdynamik bei, so daß er bei hinreichend tiefen Temperaturen immer das Relaxationsverhalten der Methylgruppe dominiert. Die Relaxationsdynamik wird also speziell bei sehr tiefen Temperaturen in erheblichem Maße durch das Hinderungspotential bestimmt. Im Bereich $T \rightarrow 0$ erhält man für große Potentialhöhen erheblich niedrigere Raten als bei moderatem bis niedrigem V_3 .

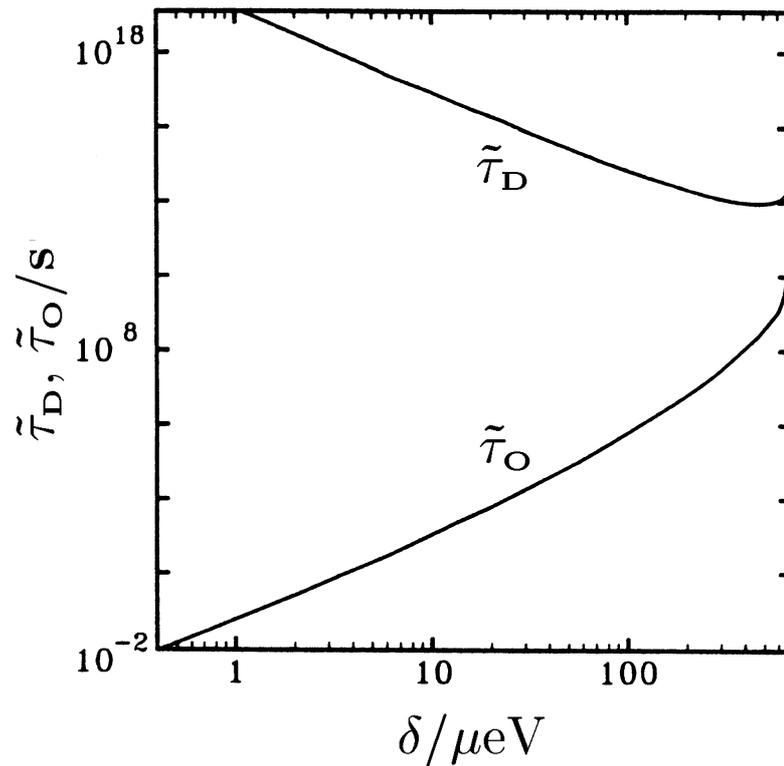


Abbildung 1.4: $\tilde{\tau}_D$ und $\tilde{\tau}_O$ in Abhängigkeit von δ für $mc^2(k\Theta_C)^3 = 10^8 \text{ meV}^4$ (c : Schallgeschwindigkeit, m : typische Kernmasse, Θ_C : Debye-Temperatur). Siehe Würger⁵².

Die quadratischen Kopplungsterme führen auf die inelastische Streuung an einem virtuellen Zwischenzustand. Obwohl die Kopplungsstärken hier wesentlich geringer sind als im linearen Fall, kann dieser „Raman-Prozeß“ nicht vernachlässigt werden, da ihm im Gegensatz zum direkten und Orbach-Prozeß das gesamte Phononenspektrum zur Verfügung steht. Für die Temperaturabhängigkeit ergibt sich

$$\tau_R^{-1} = \tilde{\tau}_R^{-1} \left(\frac{T}{\Theta_C} \right)^7 \int_0^{\frac{\Theta_C}{T}} \frac{e^x x^6}{(e^x - 1)^2} dx.$$

Θ_C ist die Debye-Temperatur. Das Integral geht mit wachsendem Θ_C/T schnell gegen $\pi^6 2^5/42$, und man erhält für $\Theta_C \gtrsim 100 \text{ K}$ im experimentell relevanten Temperaturbereich näherungsweise ein Potenzgesetz für die Konversionsrate: $\tau_R^{-1} \propto T^7$.

Für niedrige Debye-Temperaturen $\Theta_C \lesssim 40 \text{ K}$ zeigt der Raman-Prozeß unterhalb von etwa 10 K ein Verhalten, das sich auch durch eine Kombination von direktem und Orbach-Prozeß erzielen läßt, wenn Librationsenergien entsprechend einer relativ hohen Tunnelaufspaltung gewählt werden. Dies kann im Ex-

periment zu Verwechslungen führen, besonders bei nahezu freien Methylgruppen. In diesem Fall ist eine eindeutige Zuordnung des Relaxationsprozesses aus der Messung des Relaxationsverhaltens der Methylgruppe nur möglich, wenn im Experiment sowohl ein ausreichender Temperaturbereich abgedeckt wird als auch eine Messung der Tunnelaufspaltung erfolgt. Für nähere Informationen hierzu sei auf die Abschnitte 2.3.1 und 4.3.2 verwiesen.

Man findet also beim Rotationstunneln Relaxationsprozesse vor, die den für Spin-Gitter-Relaxation gefundenen Prozessen sehr ähnlich sind.⁶⁵ Insbesondere sind die Temperaturabhängigkeiten weitestgehend identisch, wenn selbstverständlich auch mit unterschiedlichen Vorfaktoren. In Abbildung 1.5 werden der direkte, Raman- und Orbach-Prozess veranschaulicht.

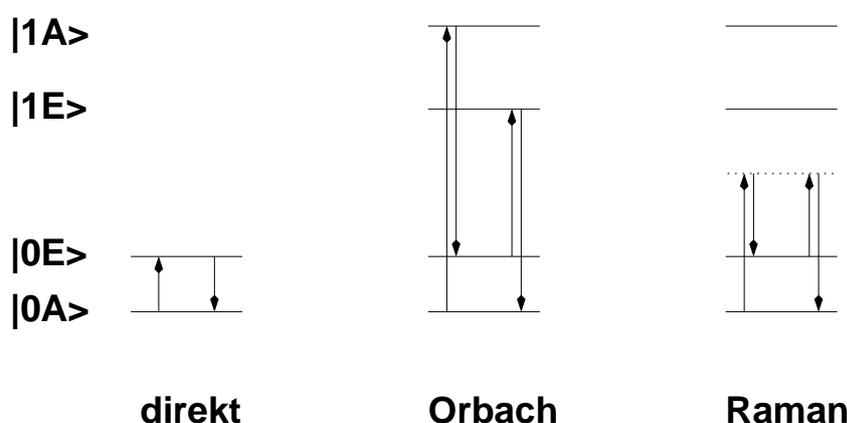


Abbildung 1.5: Die Relaxationsprozesse beim Rotationstunneln: direkte Absorption oder Emission, inelastische Streuung an einem Librationsniveau sowie Raman-Streuung.

Auf der Basis des Debye-Modells für Phononen und Rotator-Phonon-Kopplungskonstanten, die proportional zu $\sqrt{\omega_k}$ sind (ω_k : Frequenz der k -ten Gitterschwingung), berechnete Würger in Abhängigkeit von der Temperatur und Tunnelaufspaltung, welcher der drei Prozesse den dominierenden Beitrag zur Spinkonversion liefert. Abbildung 1.6 ist seiner Veröffentlichung⁵² entnommen.

Die genaue Ausdehnung der Bereiche I–IV in Abbildung 1.6 hängt sehr stark von den Kristallparametern, insbesondere der Debye-Temperatur, ab. Qualitativ jedoch wird der Raman-Prozess immer in einem mittleren Temperaturbereich zu erwarten sein. Bei niedrigeren Temperaturen dominiert der direkte Prozess, während die Dynamik bei hohen Temperaturen vom Orbach-Prozess beherrscht wird. Dies macht eine Identifikation des vorherrschenden Prozesses — insbesondere im mittleren Bereich — schwierig. Für eine eindeutige Interpretation der Daten ist sowohl ein ausreichender Temperaturbereich als auch die genaue Kenntnis des Eigenwertspektrums der Methylgruppe notwendig.

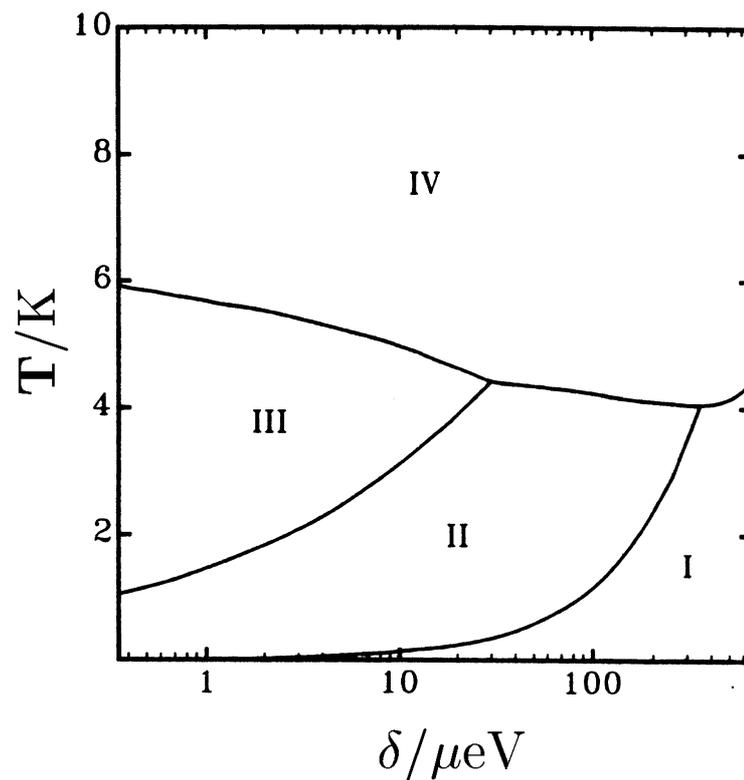


Abbildung 1.6: Dominierender Beitrag zur Spinkonversion in Abhängigkeit von T und δ . Bereich I: direkter Prozeß, $\tau^{-1} = \text{const.}$. Bereich II: direkter Prozeß, $\tau^{-1} \propto T$. Bereiche III und IV: Raman- und Orbach-Prozeß. Siehe Würger⁵².

Die Spin-Spin-Wechselwirkung der Methylprotonen liefert nur in diamagnetischer Umgebung den dominierenden Beitrag zur symmetriebrechenden Wechselwirkung, die \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Zustände mischt. Befindet sich die Methylgruppe in einem inhomogenen Magnetfeld, z.B. aufgrund der Anwesenheit von paramagnetischen Ionen in ihrer Nähe, so kann die Spinkonversion um mehrere Größenordnungen beschleunigt werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sich das Elektronensystem des Moleküls, mit dem die Methylgruppe verbunden ist, im Triplett-Zustand befindet.

Kapitel 2

Die Methode der optischen Lochbrennspektroskopie: Grundlagen und Varianten

In dieser Arbeit sollte das Verhalten von Methylgruppen in kristalliner Umgebung untersucht werden. Ziel war es, mit Hilfe des spektralen Lochbrennens und gegebenenfalls weiterer Methoden einen Satz von Informationen zu gewinnen, der ausreicht, ein System vollständig zu charakterisieren und die vorhandenen Theorien zu verifizieren.

Die meisten Messungen an Methylgruppen wurden bisher mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung (INS) und speziellen Kernspinresonanz-Verfahren (NMR) durchgeführt. Die INS nutzt aus, daß Neutronen als Spin-1/2-Teilchen Spinkonversionen bei den Methylprotonen bewirken können. Das beteiligte Neutron verliert ($\mathbb{E} \leftarrow \mathbb{A}$) oder gewinnt ($\mathbb{A} \leftarrow \mathbb{E}$) dabei die Energie δ , was im Spektrum zu zwei Tunnelpeaks im Abstand $\pm\delta$ von der elastischen Linie führt. Die Tunnelaufspaltung ist also direkt meßbar.

Dies gilt auch für die NMR. Hierbei wird ein Resonanzeffekt ausgenutzt, der auftritt, wenn \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrische Zeemann-Niveaus überlappen.^{37,38,66} Die entsprechenden Resonanzpeaks treten auf bei $B_0 = \frac{1}{2}\delta/\hbar\gamma$ und $B_0 = \delta/\hbar\gamma$, γ : gyromagnetisches Verhältnis.

Bei hinreichend kurzen Wellenlängen (inkohärenter Streuung) ist der Wirkungsquerschnitt der Neutronen mit Protonen sehr hoch. Dies macht die INS zu einer sehr effizienten Methode zur Untersuchung von Methylgruppen. Voraussetzung allerdings ist eine ausreichende Konzentration von Methylprotonen in der Probe. Nicht-Methyl-Protonen erschweren die Messung erheblich. Aus diesem Grund wurden fast alle Untersuchungen mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung an unverdünnten, oft teildeuterten Proben durchgeführt.³⁵ Die Teildeuterierung dient dazu, Streuung an Nicht-Methylprotonen abzuschwächen, indem man sie durch Deuteronen ersetzt. Für die Messung an verdünnten Proben ist man bei der Lösungsmittelauswahl entsprechend stark eingeschränkt.

Auch im Falle der NMR ist man aus Gründen der Signalstärke auf Bulk-Proben oder hochkonzentrierte Lösungen mit protonenfreien Lösungsmitteln angewiesen. Ansonsten sind INS und NMR komplementär.⁶⁷ Die detektierbaren Tunnelaufspaltungen liegen für INS — bestimmt durch die Instrumentenauflösung — oberhalb ≈ 70 MHz, während bei der Kernspinresonanz durch die erreichbaren Feldstärken hauptsächlich eine obere Grenze für die meßbaren Tunnelaufspaltungen gegeben ist. Diese liegt deutlich oberhalb der Auflösungsgrenze von INS-Rückstreupektrometern, so daß ausgewählte Proben mit beiden Methoden vermessen werden können. Auf der anderen Seite erschwert die Spin-Gitter-Relaxation NMR-Messungen oberhalb 10 K (probenabhängig).

Zur Messung der Relaxationsdynamik von Methylgruppen kommt eine spezielle Feldzyklen-NMR-Methode⁴² oder Neutronen-Transmission bei Wellenlängen, die größer sind als der Durchmesser der Methylgruppe, zum Einsatz⁶³. Bei der letzteren Methode wird ausgenutzt, daß nur Methylgruppen im \mathbb{A} -Zustand aufgrund der parallel stehenden Spins Neutronen hinreichend großer Wellenlänge kohärent streuen. Die Transmission der Probe sinkt also im Laufe der Relaxation der Methylgruppen aufgrund von $\mathbb{E} \rightarrow \mathbb{A}$ -Konversionen. Die Feldzyklen-NMR-Methode nutzt den bereits erwähnten Resonanzeffekt beim Überlapp von \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrischen Zeemann-Niveaus aus, um die \mathbb{E} -symmetrischen Level zu sättigen und anschließend die Relaxation zu beobachten. NMR ist also in der Lage, ein thermisches Nichtgleichgewicht künstlich zu erzeugen, während die Neutronentransmission darauf angewiesen ist, eine Nichtgleichgewichtsbesetzung der Tunnelniveaus durch Temperatursprünge zu generieren. Der zugängliche dynamische Bereich ist in beiden Fällen vergleichsweise klein: Der untere Grenzwert der meßbaren Konversionszeiten liegt — stark probenabhängig — in der Größenordnung von 1 h, nach oben ist man naturgemäß durch die Geduld des Experimentators sowie die zur Verfügung stehende Strahlzeit begrenzt.

Der große Nachteil beider Methoden ist die weitgehende Beschränkung auf unverdünnte Proben. Bei der Untersuchung von Methylgruppen in unterschiedlichen Umgebungen ist für die Beobachtung in einer neuen Umgebung jeweils der vollständige Wechsel des Probensystems unumgänglich, was eine systematische Trennung von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen erschwert. Aufgrund des geringen Abstandes zwischen den Methylrotatoren benachbarter Gittermoleküle müssen auch Kopplungseffekte berücksichtigt werden. Die Unterscheidung verschiedener Einbaulagen (Sites) im Kristall ist bei beiden Methoden nur mit Einschränkungen möglich.

Die erste Untersuchung von Methylgruppen mit Hilfe des spektralen Lochbrennens wurde 1990 von Borcyskowski et. al.⁴³ durchgeführt. Diese Methode nutzt die Tatsache aus, daß die Rotatorlevel an die elektronischen Übergänge des Moleküls koppeln, mit dem die Methylgruppe verbunden ist. Die Tunnelaufspaltung δ ist im elektronisch angeregten Zustand $|S_1\rangle$ meist verschieden von δ in $|S_0\rangle$, so daß $\mathbb{E} \leftrightarrow \mathbb{A}$ -Konversionen zu einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz des Sondenmoleküls führen. Diese ist spektroskopisch detektierbar. Das Lochbrennen ist spezialisiert auf die Untersuchung stark verdünnter Proben, ist

site-selektiv, hat einen großen dynamischen Bereich und ermöglicht die künstliche Erzeugung einer Nichtgleichgewichtsbesetzung in den Rotatorniveaus. Leider ist jedoch der absolute Wert der Tunnelaufspaltung oder anderer Größen, die die Bestimmung des Hinderungspotentials möglich machen würden, nicht direkt zugänglich: Die Änderung der Absorptionsfrequenz ist grundsätzlich gleich der Differenz der Tunnelaufspaltungen in $|S_0\rangle$ (δ) und $|S_1\rangle$ (δ^*). Für deren Trennung sind also zwei unabhängige Datensätze erforderlich.

Eine Möglichkeit, die Tunnelaufspaltung zu messen, besteht darin, durch die Untersuchung von protonierter und perdeuterierter Methylgruppe in identischer Umgebung (Wirtsmatrix und Sondenmolekül) zwei unabhängige Datensätze zu gewinnen und auszuwerten⁴⁸. Voraussetzung dafür, daß mit dieser Methode verlässliche Ergebnisse erhalten werden, ist allerdings die Unabhängigkeit des V_3 -Potentials von der Perdeuterierung der Methylgruppe. Dies muß in $|S_0\rangle$ und $|S_1\rangle$ gelten. Ob diese Voraussetzung erfüllt ist, läßt sich weder vor der Messung überprüfen noch im Nachhinein aus den Ergebnissen ableiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Methode entwickelt, die zumindest bei niedrigem V_3 eine Messung von δ ohne solche Annahmen ermöglicht. Dieses Verfahren mißt die Veränderung der Populationsfaktoren von \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrischen Zuständen im Laufe der Wartezeit, beschränkt sich also auf Daten nur einer Probe. Die Näherungen, die dabei angewendet werden müssen, sind überprüfbar und entsprechen in vielen Fällen Approximationen, wie sie bei der theoretischen Behandlung von Methylgruppen oder dem spektralen Lochbrennen in der Literatur üblich sind^{52,68}. Andere Parameter, die den Gültigkeitsbereich der verwendeten Näherungen einschränken, hat der Experimentator durch geeignete Wahl von Badtemperatur und Brennenergie selbst in der Hand.

Im folgenden soll nach einer Einführung in die Methode des spektralen Lochbrennens und deren Anwendung auf die Spinkonversion von Methylgruppen das Verfahren zur Messung von δ ausführlich beschrieben sowie Vor- und Nachteile erläutert und diskutiert werden. Eine Beschreibung des verwendeten experimentellen Aufbaus und des Probensystems ist in Kapitel 3 zu finden.

2.1 Die Methode des spektralen Lochbrennens

2.1.1 Die inhomogene Bande

Die elektronischen Übergänge isolierter Moleküle sind in ihrer Breite nur durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt und daher im allgemeinen sehr scharf. Ihre Breite wird als homogene Linienbreite γ_{hom} bezeichnet und beträgt bei 4 K typischerweise 10 – 100 MHz. Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen, z.B. im Glas oder Kristall, verschieben die Anregungsenergien. Dieser Effekt wird als „Lösungsmittelsverschiebung“ („solvent shift“) bezeichnet.

Im folgenden werden die Spektren von Gastmolekülen betrachtet, die in niedri-

ger Konzentration ($\sim 10^{-4} - 10^{-6}$ mol/mol) in ein Wirtsgitter eingebaut sind. Das Wirtsgitter sei so gewählt, daß sich dessen Absorptionsspektrum im experimentell relevanten Bereich nicht mit dem der Gastmoleküle überlagert. Die Gastmoleküle („Sonden“) enthalten ein π -Elektronensystem, z.B. einen aromatischen Ring, und eine Methylgruppe, die kovalent an das Molekülgerüst gebunden ist. Das π -Elektronensystem ist notwendig, um das Molekül mit Hilfe von sichtbarem oder UV-Licht elektronisch anregen zu können.

Bei Wirts-Gast-Systemen führt die oben erwähnte Lösungsmittelverschiebung neben der Verschiebung vor allem zur Verbreiterung der Absorptionslinien der Dotanden: Die Unordnung im Festkörper bedingt eine Verteilung der solvent shifts bei den Gastmolekülen. Die Breite γ_{inh} der von der Summe aller Gastmoleküle gebildeten „inhomogenen Absorptionsbande“ hängt ab vom Unordnungsgrad des Festkörpers, ist also in Gläsern naturgemäß wesentlich größer als in Kristallen.⁶⁸

Die Wechselwirkung der Gastmoleküle mit Phononen erzeugt neben dem rein elektronischen Übergang, der „Nullphononenlinie“, einen Phononenseitenflügel. Die relativen integralen Intensitäten von Nullphononenlinie und Phononenseitenflügel sind durch den Debye-Waller-Faktor des jeweiligen Wirts-Gast-Systems gegeben.

Enthält das Gastmolekül eine Methylgruppe, so ist deren Tunnelaufspaltung aufgrund der Wechselwirkung mit dem Elektronensystem im elektronisch angeregten Zustand (δ^*) üblicherweise verschieden von der Tunnelaufspaltung in S_0 (δ). Der Unterschied $\delta - \delta^*$ hängt ab von den MO-Koeffizienten der Atome in der Nähe der C-C Bindung, über die die Methylgruppe mit dem Molekülrumpf verbunden ist, und wird daher vor allem in kleinen Molekülen detektierbar sein.

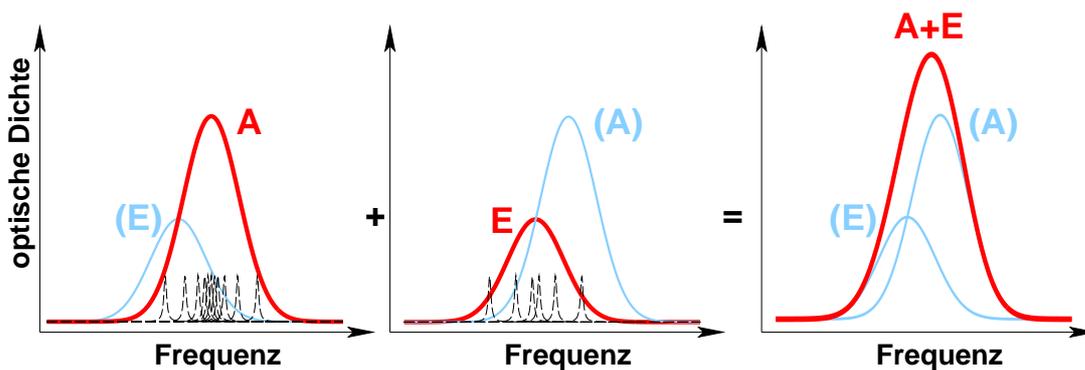


Abbildung 2.1: Modellvorstellung getrennter inhomogener Banden, die sich durch die Überlagerung der Absorptionslinien von Sondenmolekülen bilden, deren Methylgruppen derselben Symmetriespezies angehören. Beide Banden überlappen, im Experiment kann nur deren Summe beobachtet werden.

Während einer elektronischen Anregung ändert sich die Symmetrie der Methylgruppe nicht. Eine $\mathbb{A} \leftrightarrow \mathbb{E}$ -Konversion der Methylgruppe verschiebt also die Absorptionsfrequenz des jeweiligen Probenmoleküls um $\pm|\delta - \delta^*|/h$. Die Übergangsraten zwischen den Symmetriespezies sind sehr klein, und in kristalliner Umgebung ist auch die Dispersion der Tunnelaufspaltungen wesentlich kleiner als γ_{inh} . Daher läßt sich die inhomogene Bande gedanklich in zwei Teilbanden trennen: je eine für Gastmoleküle, deren Methylgruppe sich im \mathbb{A} - bzw. \mathbb{E} -symmetrischen Zustand befindet. Abbildung 2.1 veranschaulicht dieses Modell.

Der Abstand der Teilbanden ($|\delta - \delta^*|/h$) ist üblicherweise wesentlich kleiner als γ_{inh} , eine getrennte Beobachtung ist daher im Experiment nicht möglich. In Kristallen mit sehr schmalen inhomogenen Banden ($\gamma_{inh} \sim 100$ GHz) läßt sich dennoch nach schnellem Abkühlen von $T > \delta/k$ auf $T < \delta/k$ eine zeitliche Verschiebung des Bandenzentrums (Summe von \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Teilbande) beobachten, was auf die Spinkonversion der Methylgruppen (Anwachsen der \mathbb{A} -Bande auf Kosten der \mathbb{E} -Bande) zurückzuführen ist. Die Breiten beider Teilbanden sind identisch (Moleküle in beiden Banden unterscheiden sich lediglich durch die Symmetrie der Methylgruppe), die integralen Flächen sind direkt proportional zur Population der \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrischen Zustände. Eine direkte Messung dieser Populationsfaktoren aus dem Absorptionsspektrum ist aufgrund der Überlappung von \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Bande jedoch nicht möglich.

2.1.2 Photochemisches und nicht-photochemisches Lochbrennen

1974 entdeckten Wissenschaftler in Tartu (Estland)⁶⁹ und Moskau⁷⁰, daß sich in vielen Substanzen beliebige Bereiche einer inhomogenen Bande ausbleichen lassen: Einstrahlen mit einer schmalbandigen Lichtquelle reduziert die Absorption in einem engen Bereich um die eingestrahlte Wellenlänge. Die angeregten Moleküle gehen dabei lichtinduziert in einen Photoproduktzustand über, der bei 4 K eine Lebensdauer von Stunden bis Tagen haben kann, teilweise auch gar nicht zurückrelaxiert. Da die Absorptionsfrequenz der Moleküle im Photoproduktzustand gegenüber ihrer ursprünglichen Position verschoben ist, ergibt sich im Bereich um die Anregungswellenlänge eine reduzierte Absorption, siehe Abbildung 2.2. Die Breite des so entstandenen spektralen Lochs ist, abgesehen von der Linienbreite der Lichtquelle und Verbreiterungseffekten, die weiter unten beschrieben werden, lediglich durch die homogene Linienbreite des Sondenmoleküls bestimmt, sofern die Auflösung des Spektrometers hinreichend gut ist.

Durch das Einbrennen einer spektralen „Markierung“ in die inhomogene Bande wird die optische Auflösung in Wirts-Gast-Systemen um einen Faktor $\sim \gamma_{inh}/\gamma_{hom}$, der in Kristallen Werte um 100, in Gläsern Werte bis 10^5 und mehr annehmen kann, erhöht. Spektrale Löcher reagieren äußerst empfindlich auf äußere Einflüsse wie elektrische oder magnetische Felder und Druck: Kleine Veränderungen der Absorptionsfrequenz von Molekülen, die in der inhomogenen

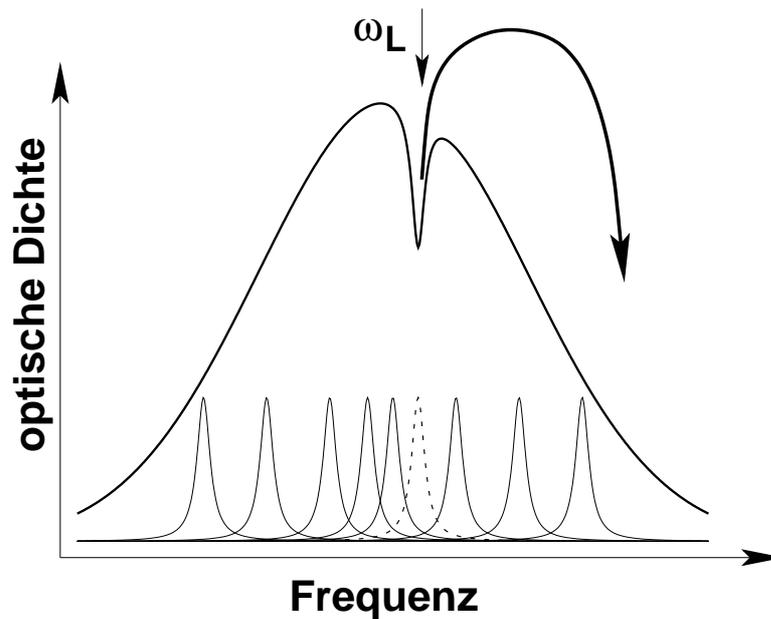


Abbildung 2.2: Einstrahlen in die inhomogene Bande mit Hilfe eines schmalbandigen Lasers der Frequenz ω_L verschiebt die Absorptionsfrequenzen von Molekülen, die mit ω_L resonant sind, und erzeugt so einen schmalen Bereich reduzierter Absorption, der als *spektrales Loch* bezeichnet wird.

Bande dicht neben dem Loch liegen, werden detektierbar. Die langen Photoproductlebensdauern ermöglichen auch die Detektion von Relaxationsphänomenen in der (Wirts-)Umgebung der Sondenmoleküle. Die Dotanden reagieren in diesem Fall auf Veränderungen der Umgebung mit der Verschiebung ihrer Absorptionsfrequenz und bilden daher hochempfindliche Sonden im Kristall oder Glas.

Man unterscheidet die Photoproducte nach der Art ihrer Entstehung. Das Anregungslicht kann sowohl chemische als auch physikalische Veränderungen der Probenmoleküle induzieren. Im ersteren Fall ist das Photoproduct meist äußerst stabil und seine Absorptionsfrequenz liegt weit außerhalb der Absorptionsbande der Probe. Bei nicht-photochemischen Veränderungen des Probenmoleküls dagegen liegt die Photoproductabsorption häufig innerhalb der Absorptionsbande, die Photoproductlebensdauer ist oft auch bei sehr tiefen Temperaturen endlich.

Für den Grenzfall verschwindender Brennintensität und -energie ist das Loch rein lorentzförmig und hat die Breite $2\gamma_{hom}$. Der Faktor 2 rührt daher, daß sowohl beim Brennen als auch beim Scannen Moleküle in einem Bereich der Breite γ_{hom} um die Laserfrequenz herum absorbieren. Die Linienform beim Scan ergibt sich also aus der Faltung von Bande und Loch mit der homogenen Absorptionslinie der Sondenmoleküle.

Beim Brennen mit vergleichsweise hoher Intensität wird der Grundzustand von Molekülen, die mit dem Anregungslicht resonant sind, durch die Besetzung des

S_1 - und T_1 -Zustandes teilweise ausgebleicht. Die Absorption um die Laserfrequenz herum sinkt also, selbst wenn keine Moleküle durch die Besetzung des Photoproduktzustandes *permanent* im Spektrum fehlen. Die Absorption in den Flanken dieses „dynamischen Lochs“ ist höher als in dessen Zentrum. Dies führt dazu, daß Moleküle in den Flanken relativ gesehen überbewertet werden, man brennt in den Flanken mit höherer Anregungseffizienz als im Zentrum. Das resultierende Loch ist daher breiter als $2\gamma_{hom}$, und seine Form weicht — bei moderaten Verbreiterungen allerdings kaum meßbar — von der Lorentzform ab. Die Verbreiterung hängt von verschiedenen Faktoren ab: Neben der Anregungsintensität und der optischen Dichte spielen auch die Lebensdauer des S_1 -Zustandes, Triplett-Ausbeute und Triplett-Lebensdauer eine Rolle.

Diese „Leistungsverbreiterung“ läßt sich bei geeigneter Wahl der Brennintensität meist gering halten und ist im Vergleich zu einem zweiten Verbreiterungsmechanismus, der „Energieverbreiterung“, in vielen Fällen vernachlässigbar. Letzterer resultiert daraus, daß während des Brennvorgangs in ein bereits teilweise ausgebildetes Loch eingestrahlt wird. Die Absorption im Zentrum ist wiederum geringer als in den Flanken, was — wie bei der Leistungsverbreiterung — zu einer Übergewichtung der Moleküle in den Flanken des Lochs und somit zu dessen Verbreiterung und Verformung führt.

Läßt man die (nach kurzer Einschwingzeit stationäre) Besetzung von $|S_1\rangle$ oder $|T_1\rangle$ außer acht (und vernachlässigt damit die Leistungsverbreiterung), so wird der Brennvorgang bei endlicher Photoproduktlebensdauer τ_P durch folgende Differentialgleichung beschrieben:⁶⁸

$$\begin{aligned} \frac{dN(\omega, t)}{dt} &= -\beta a(\omega_L, \omega)N(\omega, t) + \tau_P^{-1}N_P(\omega, t) \\ &= -\beta a(\omega_L, \omega)N(\omega, t) - \tau_P^{-1}[N(\omega, t) - N(\omega, 0)]. \end{aligned} \quad (2.1)$$

$N(\omega, t) d\omega$ und $N_P(\omega, t) d\omega$ sind die Anzahl von Molekülen in Grund- und Photoproduktzustand mit Grundzustands-Absorptionsfrequenz im Intervall $[\omega, \omega + d\omega[$ zur Zeit t . β ist die Brennrate bei der gegebenen Anregungsintensität, $a(\omega_L, \omega)$ das auf Fläche 1 normierte Absorptionsprofil für eine Anregung bei der Frequenz ω_L . Im allgemeinen enthält a sowohl Nullphononenübergänge als auch Phononenseitenflügel. Für Debye-Waller-Faktoren nahe 1 (verschwindender Phononenseitenflügel) kann $a(\omega_L, \omega)$ in guter Näherung durch eine normierte Lorentzfunktion

$$g(\omega_L, \omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\gamma_{hom}}{\gamma_{hom}^2 + 4(\omega_L - \omega)^2}$$

beschrieben werden.

2.1.3 Lochbrennmechanismus bei Methylgruppen

Prinzipiell trägt jeder Mechanismus, der lichtinduziert abläuft und die Absorptionsfrequenz der beteiligten Moleküle um mehr als γ_{hom} verändert, zum Lochbrennen bei. Häufig ist es nicht möglich, festzustellen, welcher Mechanismus den Brennvorgang dominiert.

Bei Sondenmolekülen mit Methylgruppen hingegen herrscht häufig ein Mechanismus vor, der bestens charakterisiert⁴³ und auch leicht zu identifizieren ist. Er beruht auf einer (indirekt) lichtinduzierten Spinkonversion der Methylgruppe. Das Molekül wechselt dabei von der \mathbb{A} - in die \mathbb{E} -Bande oder umgekehrt, seine Absorptionsfrequenz ändert sich also um $\pm|\delta - \delta^*|/h$. Sofern die Tunnelaufspaltungen keiner allzu großen Verteilung unterliegen — dies ist in kristalliner Umgebung nicht zu erwarten — bildet das Photoprodukt im Spektrum scharfe Antilöcher im Abstand $\pm|\delta - \delta^*|/h$ neben dem Loch und ist daher leicht detektierbar.

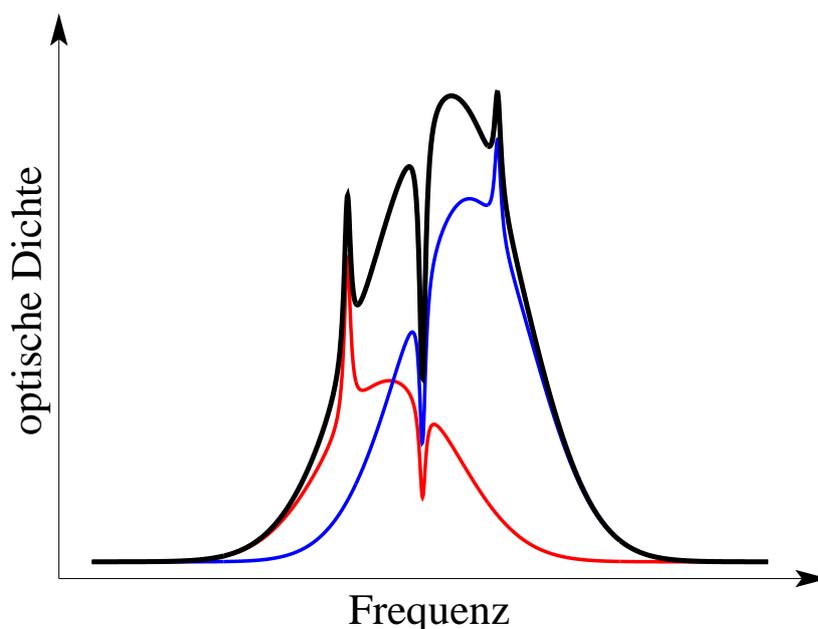


Abbildung 2.3: Veranschaulichung des Lochbrennens durch Spinkonversion im Triplett-Zustand. Einstrahlen in die \mathbb{A} -Bande reduziert die Absorption in der Nähe der Laserfrequenz und erhöht die Absorption in der \mathbb{E} -Bande bei $\omega_L - |\delta - \delta^*|$. Analog erzeugt Einstrahlen in die \mathbb{E} -Bande ein Antiloch in der \mathbb{A} -Bande bei $\omega_L + |\delta - \delta^*|$. Die meßbare Summe beider Banden enthält nach dem Brennen ein Loch bei ω_L mit zwei Antilöchern an der Position $\omega_L \pm |\delta - \delta^*|$.

Photonen haben Spin 0 und sind daher nicht in der Lage, $\mathbb{A} \leftrightarrow \mathbb{E}$ -Konversionen direkt zu verursachen. Allerdings wird nach der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung mit einer

gewissen Wahrscheinlichkeit der Triplet-Zustand besetzt. Die parallelstehenden Elektronenspins bewirken dann am Ort der Methylgruppe ein magnetisches Moment, das eine symmetriebrechende Wechselwirkung zur Verfügung stellt, die wesentlich stärker ist als die in S_0 vorherrschende Spin–Spin–Wechselwirkung der Methylprotonen. Relaxationen innerhalb der Rotatorzustände laufen also in $|T_1\rangle$ wesentlich schneller ab als in $|S_0\rangle$. Innerhalb der Triplet-Lebensdauer wird deshalb bei einer signifikanten Zahl von Sondenmolekülen die Methylgruppe in einen Zustand mit geänderter Symmetrie wechseln. Dies bewirkt dann eine Absorptionsverschiebung des Moleküls um $\pm|\delta - \delta^*|$. Abbildung 2.4 veranschaulicht diesen Vorgang für den \mathbb{A} -symmetrischen Zustand. Für Moleküle, die ursprünglich im \mathbb{E} -symmetrischen Zustand waren, läßt sich ein analoges Termschema für den Prozeß $\mathbb{A} \leftarrow \mathbb{A}_T \leftarrow \mathbb{E}_T \leftarrow \mathbb{E}^* \leftarrow \mathbb{E}$ generieren.

Moleküle, deren Methylgruppe im Triplet-Zustand nicht konvertiert, werden erneut angeregt, während der Rest aufgrund der verschobenen Absorptionsfrequenz in S_0 verbleibt und daher nur noch langsam zurückrelaxieren kann. Auf diese Weise wird — unabhängig davon, wie die Besetzung der \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrischen Zustände vor dem Brennen war — eine Nichtgleichgewichtsbesetzung bei den Molekülen erzeugt, deren Absorptionsfrequenz vor dem Brennen mit der Laserfrequenz resonant war.

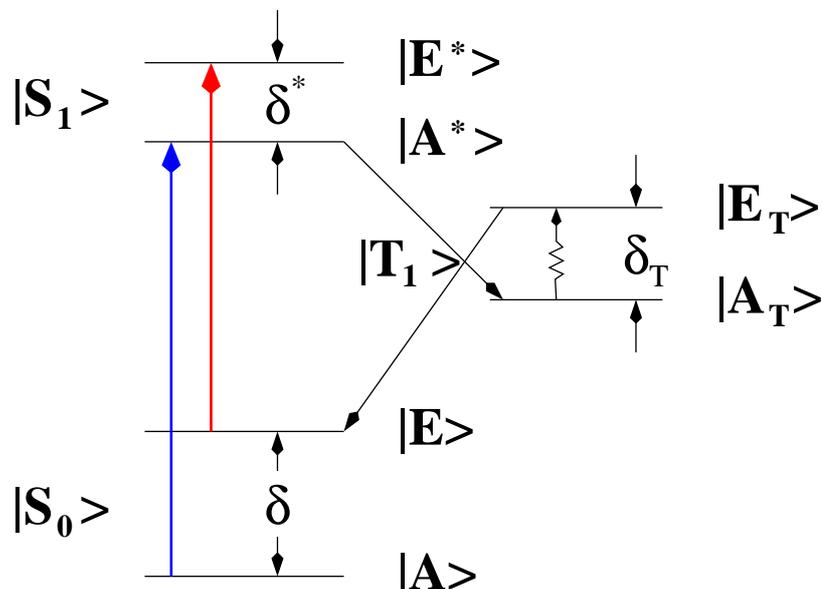


Abbildung 2.4: Modellvorstellung des Lochbrennmechanismus durch Spinkonversion der Methylgruppe im Triplet-Zustand am Beispiel des \mathbb{A} -symmetrischen Zustandes. Nach der $\mathbb{A}^* \leftarrow \mathbb{A}$ -Anregung (blauer Pfeil $S_1 \leftarrow S_0$) wird der Triplet-Zustand besetzt, wobei die Methylgruppe ihre Symmetrie zunächst nicht ändert. Im Triplet-Zustand konvertiert die Methylgruppe, so daß die Absorptionsfrequenz des Probenmoleküls nach dem Verlassen von $|T_1\rangle$ um $|\delta - \delta^*|/h$ verschoben ist (roter Pfeil).

Für eine mathematische Beschreibung dieses Brennmechanismus werden \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Bande separat betrachtet. Wie in Gleichung 2.1 wird auch hier der S_1 -Zustand nicht berücksichtigt. Seine Population wird nach kurzer Zeit ($t \sim \tau_{S_1}$) einen konstanten Wert annehmen, er hat bei hinreichend niedriger Brennintensität keinen wesentlichen Einfluß auf den Brennprozeß. β gibt nun die Pumprate $T_1 \leftarrow S_0$ an.

Im Gegensatz zu $|S_1\rangle$ kann $|T_1\rangle$ nicht unberücksichtigt bleiben: Die resultierende Brennrate hängt stark von der Konversionsrate der Methylgruppe im Triplett-Zustand sowie der Triplett-Lebensdauer ab. Insgesamt erhält man also ein System von 4 gekoppelten Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\mathbb{A}}(\omega, t)}{dt} &= -\beta g(\omega_L, \omega, \gamma_{hom}) N_{\mathbb{A}}(\omega, t) \\ &\quad + \frac{1}{\tau_T} N_{\mathbb{A},T}(\omega, t) - \frac{1}{\tau_M} \left[N_{\mathbb{A}}(\omega, t) - N_{\mathbb{A}}^{\infty}(\omega, t) \right], \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\mathbb{A},T}(\omega, t)}{dt} &= \beta g(\omega_L, \omega, \gamma_{hom}) N_{\mathbb{A}}(\omega, t) \\ &\quad - \frac{1}{\tau_T} N_{\mathbb{A},T} - \frac{1}{\tau_{MT}} \left[N_{\mathbb{A},T}(\omega, t) - N_{\mathbb{A},T}^{\infty}(\omega, t) \right], \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\mathbb{E}}(\omega, t)}{dt} &= -\beta g(\omega_L, \omega, \gamma_{hom}) N_{\mathbb{E}}(\omega, t) \\ &\quad + \frac{1}{\tau_T} N_{\mathbb{E},T}(\omega, t) - \frac{1}{\tau_M} \left[N_{\mathbb{E}}(\omega, t) - N_{\mathbb{E}}^{\infty}(\omega, t) \right], \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\mathbb{E},T}(\omega, t)}{dt} &= \beta g(\omega_L, \omega, \gamma_{hom}) N_{\mathbb{E}}(\omega, t) \\ &\quad - \frac{1}{\tau_T} N_{\mathbb{E},T} - \frac{1}{\tau_{MT}} \left[N_{\mathbb{E},T}(\omega, t) - N_{\mathbb{E},T}^{\infty}(\omega, t) \right]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

τ_M , τ_{MT} und τ_T bezeichnen die Relaxationszeit der Methylgruppe in S_0 und T_1 sowie die Triplett-Lebensdauer. $N_{\Gamma}(\omega) d\omega$ und $N_{\Gamma,T}(\omega) d\omega$ stehen für die Anzahl von Molekülen mit der Methylgruppe in einem Γ -symmetrischen Zustand im Triplett- (Index T) und elektronischen Grundzustand, deren $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ liegt.

Des weiteren sind

$$\begin{aligned} N_{\mathbb{A}}^{\infty}(\omega, t) &= \frac{1}{1 + \exp\left\{-\frac{\delta}{kT}\right\}} \left[N_{\mathbb{A}}(\omega, t) + N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t) \otimes D(\omega - \Delta) \right] \\ N_{\mathbb{E}}^{\infty}(\omega, t) &= \frac{\exp\left\{-\frac{\delta}{kT}\right\}}{1 + \exp\left\{-\frac{\delta}{kT}\right\}} \left[N_{\mathbb{A}}(\omega + \Delta, t) \otimes D(\omega + \Delta) + N_{\mathbb{E}}(\omega, t) \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

die jeweiligen Equilibrium-Populationen des \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrischen Zustandes, $\Delta = |\delta - \delta^*| / \hbar$. Analog für den Triplett-Zustand nach Ersetzung von δ

durch die Tunnelaufspaltung im Triplett-Zustand δ_T . \otimes bezeichnet die Faltung, hier mit dem Verbreiterungskern D , der eine Dispersion der Tunnelaufspaltungen repräsentiert. Für die weitere Untersuchung wird D durch eine Deltafunktion genähert, da eine Dispersion der Tunnelaufspaltungen (Verbreiterung der Antilöcher im Vergleich zum Loch) zwar experimentell immer beobachtet wird, an den absoluten Antilochflächen jedoch nichts ändert und daher für die folgende Untersuchung weitgehend uninteressant ist.

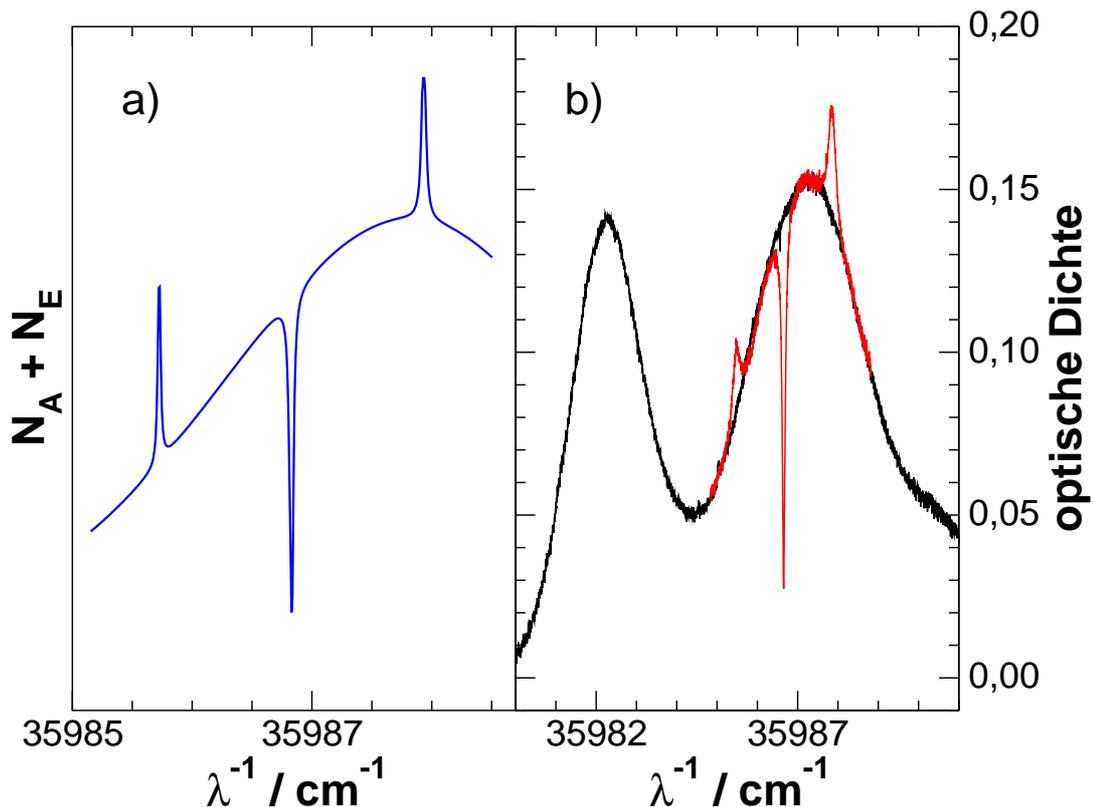


Abbildung 2.5: a) Numerische Lösung des Gleichungssystems 2.2 – 2.5 für $\beta = 9.0 \text{ s}^{-2}$, $\tau_M = 500 \text{ s}$, $\tau_{MT} = 0.5 \text{ s}$, $\tau_T = 10^{-2} \text{ s}$, $\delta = 117 \text{ GHz}$, $\delta^* = 84 \text{ GHz}$, $\delta_T = 60 \text{ GHz}$, $T = 4 \text{ K}$, 100 s Brenndauer, $\gamma_{\text{hom}} = 300 \text{ MHz}$ und $\gamma_{\text{inh}} = 100 \text{ GHz}$. b) Absorptionsspektrum von *p*-Chlortoluol in Cyclohexan, aufgenommen mit dem Autoscan-Laser (siehe Abschnitt 3.1). Die beiden Banden, die in diesem Ausschnitt zu sehen sind, gehören zu verschiedenen Sites der Probe, s. Abschnitt 3.2. Rot überlagert ist der höherfrequenten Bande ein Spektrum, das nach 20 min Brenndauer mit einer Laserleistung von ca. $1 \mu\text{W}$ aufgenommen wurde.

Eine analytische Lösung des obigen Gleichungssystems ist äußerst aufwendig und mit vertretbarem Aufwand nur mit Näherungen machbar. Eine numerische Simulation ist jedoch mit dem in Anhang A beschriebenen Verfahren sehr einfach, ein Beispiel und den Vergleich mit einem realen Spektrum zeigt Abbildung

2.5. Der wesentliche Unterschied zwischen der Simulation und dem realen Spektrum besteht in der Breite der Antilöcher.

Jede $\mathbb{A} \leftarrow \mathbb{E}$ -Spinkonversion eines Moleküls mit Absorptionsfrequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ erhöht $N_{\mathbb{A}}(\omega + \Delta)$ und verringert gleichzeitig $N_{\mathbb{E}}(\omega)$. $\mathbb{E} \leftarrow \mathbb{A}$ -Konversionen von Molekülen mit Absorptionsfrequenz in $[\omega, \omega + d\omega[$ verringern entsprechend $N_{\mathbb{A}}(\omega)$ und erhöhen $N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta)$. Für die Lösung des Gleichungssystems ist es also sinnvoll, $N_{\mathbb{A}}(\omega)$ und $N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta)$ zu betrachten und so die Zahl der Gleichungen im System auf vier zu beschränken.

2.2 Ein wenig Mathematik

2.2.1 Näherungsweise analytische Lösung der Brenngleichungen

Im folgenden soll eine genäherte, analytische Lösung der Gleichungen 2.2 – 2.5 nach Einsetzen von 2.6 hergeleitet werden, um dann in einem zweiten Schritt das Verhältnis der Antilochflächen zu berechnen. Mit Hilfe dieser Gleichung wird dann eine Methode zur Messung der Tunnelaufspaltung entwickelt.

Im Experiment läßt sich problemlos sicherstellen, daß alle Zeitskalen, auf denen Veränderungen im $|S_0\rangle$ -Zustand stattfinden, wesentlich länger sind als die Triplet-Lebensdauer τ_T . Hierzu muß im wesentlichen die Brennintensität hinreichend klein gewählt werden, was zur Verringerung von Verbreiterungseffekten ohnehin sinnvoll ist.

Sind nun die Zeitskalen für Änderungen von $N_{\mathbb{A}}$ und $N_{\mathbb{E}}$ wesentlich länger als τ_T , so kann in den Gleichungen für den Triplet-Zustand (2.3 und 2.5) $N_{\mathbb{A}}$ und $N_{\mathbb{E}}$ als konstant betrachtet werden.

Nach Einsetzen von 2.6 in 2.3 und 2.5 erhält man zunächst in Matrixschreibweise

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \dot{N}_{\mathbb{A},T}(\omega, t) \\ \dot{N}_{\mathbb{E},T}(\omega - \Delta, t) \end{pmatrix} &= \underbrace{\begin{pmatrix} -\frac{1}{\tau_T} - \frac{e_{\delta}^T}{1+e_{\delta}^T} \frac{1}{\tau_{MT}} & \frac{1}{1+e_{\delta}^T} \frac{1}{\tau_{MT}} \\ \frac{e_{\delta}^T}{1+e_{\delta}^T} \frac{1}{\tau_{MT}} & -\frac{1}{\tau_T} - \frac{1}{1+e_{\delta}^T} \frac{1}{\tau_{MT}} \end{pmatrix}}_{=: \mathbf{A}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} N_{\mathbb{A},T}(\omega, t) \\ N_{\mathbb{E},T}(\omega - \Delta, t) \end{pmatrix} + \\ &+ \underbrace{\begin{pmatrix} \beta g_{\omega} & 0 \\ 0 & \beta g_{\omega-\Delta} \end{pmatrix}}_{=: \mathbf{B}} \begin{pmatrix} N_{\mathbb{A}}(\omega, t) \\ N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Hierbei wurden die Abkürzungen $e_{\delta}^T = \exp\{-\delta_T/kT\}$, $g_{\omega} = g(\omega_L, \omega, \gamma_h)$ und

$g_{\omega-\Delta} = g(\omega_L, \omega - \Delta, \gamma_h)$ verwendet.

Da $N_{\mathbb{A}}$ und $N_{\mathbb{E}}$ als konstant (auf der Zeitskala τ_T) betrachtet werden, gilt es also, ein System von zwei inhomogenen Gleichungen erster Ordnung zu lösen.

Die homogene Lösung erhält man durch einen Exponentialansatz. Eigenwerte von \mathbf{A} sind $\lambda_{1,T} = -\tau_T^{-1}$, $\lambda_{2,T} = -\tau_T^{-1} - \tau_{MT}^{-1}$, und nach Einsetzen des Ansatzes in 2.7 erhält man

$$\begin{aligned} N_{\mathbb{A},T}^{hom}(\omega, t) &= A_{1,T}(\omega) \exp\{\lambda_{1,T}t\} + A_{2,T}(\omega) \exp\{\lambda_{2,T}t\} \\ N_{\mathbb{E},T}^{hom}(\omega - \Delta, t) &= e_{\delta}^T A_{1,T}(\omega) \exp\{\lambda_{1,T}t\} - A_{2,T}(\omega) \exp\{\lambda_{2,T}t\}. \end{aligned}$$

Als spezielle inhomogene Lösung bewährt sich $N_{\mathbb{A},T}^{inh} = const.$, $N_{\mathbb{E},T}^{inh} = const.$, und man erhält nach Einsetzen der Anfangsbedingung $N_{\mathbb{A},T}(\omega, 0) = N_{\mathbb{E},T}(\omega - \Delta, 0) = 0$ die allgemeine Lösung

$$\begin{aligned} N_{\mathbb{A},T}(\omega, t) &= N_{\mathbb{A},T}^{\infty}(\omega, t) + \\ &\quad \left[A_{1,T}(\omega, t) + A_{2,T}(\omega, t) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{MT}}\right\} \right] \exp\left\{-\frac{t}{\tau_T}\right\} \\ N_{\mathbb{E},T}(\omega - \Delta, t) &= N_{\mathbb{E},T}^{\infty}(\omega - \Delta, t) + \\ &\quad + \left[e_{\delta}^T A_{1,T}(\omega, t) - A_{2,T}(\omega, t) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{MT}}\right\} \right] \exp\left\{-\frac{t}{\tau_T}\right\}. \end{aligned}$$

Die Abkürzungen $N_{\mathbb{A},T}^{\infty}$, $N_{\mathbb{E},T}^{\infty}$, A_1 und A_2 lauten

$$\begin{aligned} N_{\mathbb{A},T}^{\infty}(\omega, t) &= \frac{\beta\tau_T}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_{\delta}^T)} \left[g_{\omega} (\tau_T + \tau_{MT}(1 + e_{\delta}^T)) N_{\mathbb{A}}(\omega, t) + \right. \\ &\quad \left. g_{\omega-\Delta} \tau_T N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t) \right] \\ N_{\mathbb{E},T}^{\infty}(\omega - \Delta, t) &= \frac{\beta\tau_T}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_{\delta}^T)} \left[g_{\omega-\Delta} (e_{\delta}^T \tau_T + \tau_{MT}(1 + e_{\delta}^T)) \right. \\ &\quad \left. N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t) + g_{\omega} e_{\delta}^T \tau_T N_{\mathbb{A}}(\omega, t) \right] \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} A_{1,T}(\omega, t) &= -\frac{\beta\tau_T}{1 + e_{\delta}^T} [g_{\omega} N_{\mathbb{A}}(\omega, t) + g_{\omega-\Delta} N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t)] \\ A_{2,T}(\omega, t) &= -\frac{\beta\tau_T\tau_{MT}}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_{\delta}^T)} [e_{\delta}^T g_{\omega} N_{\mathbb{A}}(\omega, t) - g_{\omega-\Delta} N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t)] \end{aligned}$$

$N_{\mathbb{A},T}^\infty$ und $N_{\mathbb{E},T}^\infty$ hängen nur von $N_{\mathbb{A}}$ und $N_{\mathbb{E}}$ ab. Für die Auswertung der verbleibenden Gleichungen kann man $t \gg \tau_T$ annehmen (alle Zeitskalen in $|S_0\rangle$ sind wesentlich länger als τ_T), so daß gilt: $N_{\mathbb{A},T}(\omega, t) \approx N_{\mathbb{A},T}^\infty(\omega, t)$ und $N_{\mathbb{E},T}(\omega - \Delta, t) \approx N_{\mathbb{E},T}^\infty(\omega - \Delta, t)$. Dies vereinfacht auch Gleichungen 2.2 und 2.4 und entkoppelt sie vom Rest des Gleichungssystems. In Matrixschreibweise erhält man nach Einsetzen von $N_{\mathbb{A},T}^\infty$ und $N_{\mathbb{E},T}^\infty$

$$\begin{pmatrix} \dot{N}_{\mathbb{A}}(\omega, t) \\ \dot{N}_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t) \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} N_{\mathbb{A}}(\omega, t) \\ N_{\mathbb{E}}(\omega, t) \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

mit

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{\beta \tau_T e_\delta^T g_\omega}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_\delta^T)} - \frac{e_\delta}{\tau_M(1 + e_\delta)} & \frac{\beta \tau_T g_{\omega - \Delta}}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_\delta^T)} + \frac{1}{\tau_M(1 + e_\delta)} \\ \frac{\beta \tau_T e_\delta^T g_\omega}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_\delta^T)} + \frac{e_\delta}{\tau_M(1 + e_\delta)} & -\frac{\beta \tau_T g_{\omega - \Delta}}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_\delta^T)} - \frac{1}{\tau_M(1 + e_\delta)} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

($e_\delta = \exp\{-\frac{\delta}{kT}\}$). Die Diagonalisierung von \mathbf{A} liefert die Eigenwerte $\lambda_1 = 0$ und

$$\lambda_2 = -\frac{1}{\tau_M} - \frac{\tau_T \beta (g_{\omega - \Delta} + e_\delta^T g_\omega)}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_\delta^T)}. \quad (2.10)$$

Auch hier führt ein Exponentialansatz zum Ziel. Nach Einsetzen in 2.8 erhält man

$$N_{\mathbb{A}}(\omega, t) = A_1(\omega) + A_2(\omega) \exp\{\lambda_2 t\} \quad (2.11)$$

$$N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t) = \Lambda A_1(\omega) - A_2(\omega) \exp\{\lambda_2 t\} \quad (2.12)$$

mit

$$\Lambda = \frac{e_\delta(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_\delta^T) + \beta g_\omega \tau_M \tau_T e_\delta^T (1 + e_\delta)}{(\tau_T + \tau_{MT})(1 + e_\delta^T) + \beta g_{\omega - \Delta} \tau_M \tau_T (1 + e_\delta)}. \quad (2.13)$$

Die verbleibenden Integrationskonstanten A_1 und A_2 erhält man mit $N_{\mathbb{A}}^0(\omega) = N_{\mathbb{A}}(\omega, 0)$ und $N_{\mathbb{E}}^0(\omega - \Delta) = N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, 0)$ zu

$$A_1 = \frac{N_{\mathbb{A}}^0(\omega) + N_{\mathbb{E}}^0(\omega - \Delta)}{1 + \Lambda},$$

$$A_2 = \frac{\Lambda N_{\mathbb{A}}^0(\omega) - N_{\mathbb{E}}^0(\omega - \Delta)}{1 + \Lambda}.$$

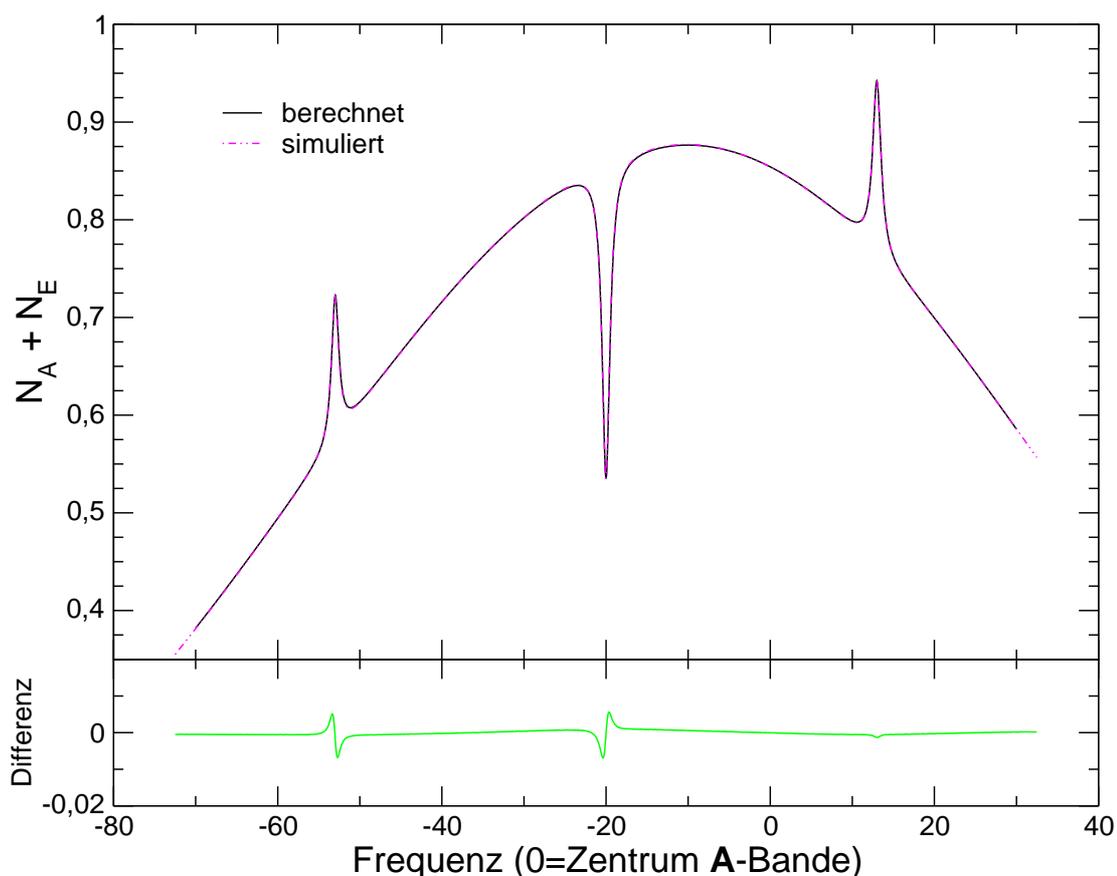


Abbildung 2.6: Vergleich zwischen numerischer Integration von Gleichungen 2.2 – 2.5 und 2.11 – 2.12 für identische Eingabeparameter: $\delta = 117$ GHz, $\delta_T = 60$ GHz, $\beta = 9.0$ s⁻², $\gamma_h = 1.0$ GHz, $\gamma_{inh} = 100$ GHz, $\Delta = 33$ GHz, Spintemperatur 9.0 K, Brenntemperatur 3.0 K, Brenndauer 50.0 s. Oberer Teil: beide Kurven überlagert, unterer Teil: Differenz.

Zum Test dieser Berechnungen wurde $N_{\mathbb{A}}(\omega, t)$ und $N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t)$ mit Simulationsrechnungen (s. Anhang A) verglichen.

Abbildung 2.6 zeigt den Vergleich zwischen Simulation (numerischer Integration des Gleichungssystems) und der hier vorgestellten Rechnung. Mit bloßem Auge sind Abweichungen der beiden Kurven nicht zu erkennen. Trägt man die Differenz beider Kurven gegen ω auf, so zeigen sich nennenswerte Abweichungen hauptsächlich in den Flanken des Lochs bzw. der Antilöcher, wobei Rundungsfehler während der numerischen Integration der Brenngleichungen hier ebenso zu Unterschieden führen können wie die in das analytische Ergebnis eingehenden Näherungen.

2.2.2 Das Verhältnis der Antilochflächen

Die Fläche der beiden im Brennvorgang erzeugten Antilöcher wird bestimmt durch die Höhe von \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Bande bei der Frequenz des Brennlasers. Neben der Brennfrequenz gehen also auch die aktuellen Besetzungsfaktoren im Rotatorsystem ein. Diese entsprechen bei einer vollständig equilibrierten Probe den zugehörigen Boltzmannfaktoren für den \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrischen Zustand bei der aktuellen Badtemperatur. Ist die Probe nicht equilibriert, so läßt sich eine „Spintemperatur“ T_S einführen, die anstelle der Badtemperatur in die Boltzmannfaktoren eingeht und so als Maß für die aktuelle Besetzung der beiden Symmetriespezies dient.

Im Experiment besteht die Möglichkeit, die Spintemperatur T_S sehr genau zu kontrollieren. Über das Antilochflächenverhältnis und die in die Boltzmannfaktoren eingehende Tunnelaufspaltung kann dann δ berechnet werden. Daher ist es interessant, einen Ausdruck für das Verhältnis der Antilochflächen herzuleiten. Für eine genaue Beschreibung eines entsprechenden Experiments siehe Abschnitt 2.3.2.

Die Berechnung erfolgt auf der Grundlage der Ergebnisse aus Abschnitt 2.2.1. Aufgrund der Tatsache, daß für die Brenntemperatur ein sehr niedriger Wert mit entsprechend großem τ_M gewählt wird, kann jedoch der $1/\tau_M$ -Term in λ_2 gestrichen werden, Relaxationen innerhalb des Rotatorsystems während des Brennvorgangs werden also vernachlässigt. Wird des weiteren eine moderate Brennenergie mit Lochtiefen nicht über 10% der Bandentiefe gewählt, kann die Exponentialfunktion $\exp\{\lambda_2 t_B\}$ durch $1 + \lambda_2 t_B$ (t_B : Brenndauer) genähert werden.

Zur weiteren Vereinfachung werden im folgenden nicht die Antilochflächen, sondern deren Tiefen berechnet. Für den letztendlich benötigten Quotienten macht das keinen Unterschied, da die Halbwertsbreiten beider Antilöcher identisch sind.

Die Tiefe des niederenergetischen Antilochs, entstanden durch $\mathbb{E} \leftarrow \mathbb{A}$ -Konversionen, ist $N_{\mathbb{E}}(\omega_L - \Delta, t_B) - N_{\mathbb{E}}^0(\omega_L - \Delta)$. Anwenden obiger Näherungen auf 2.12 liefert

$$N_{\mathbb{E}}(\omega_L - \Delta, t_B) - N_{\mathbb{E}}^0(\omega_L - \Delta) = A_2(\omega_L)\lambda_2(\omega_L)t_B.$$

Analog erhält man für die Tiefe des höherenergetischen Antilochs

$$N_{\mathbb{A}}(\omega_L + \Delta, t_B) - N_{\mathbb{A}}^0(\omega_L + \Delta) = -A_2(\omega_L + \Delta)\lambda_2(\omega_L + \Delta)t_B.$$

Das Verhältnis der Antilochflächen ist nun gleich dem Verhältnis der Tiefen:

$$\sigma_{AL} = \frac{N_{\mathbb{E}}(\omega_L - \Delta, t_B) - N_{\mathbb{E}}^0(\omega_L - \Delta)}{N_{\mathbb{A}}(\omega_L + \Delta, t_B) - N_{\mathbb{A}}^0(\omega_L + \Delta)} = -\frac{A_2(\omega_L)\lambda_2(\omega_L)}{A_2(\omega_L + \Delta)\lambda_2(\omega_L + \Delta)}$$

Für die weitere Auswertung wird davon ausgegangen, daß $\Delta \gg \gamma_{hom}$ und damit $g_{\omega-\Delta}(\omega_L) \approx 0$ sowie $g_{\omega}(\omega_L + \Delta) \approx 0$. Auf der anderen Seite ist $g_{\omega}(\omega_L) = 2/\pi\gamma_{hom}$ und $g_{\omega-\Delta}(\omega_L + \Delta) = 2/\pi\gamma_{hom}$.

Somit läßt sich σ_{AL} zunächst schreiben als

$$\sigma_{AL} = -e_\delta^T \frac{\Lambda(\omega_L) N_{\mathbb{A}}^0(\omega_L) - N_{\mathbb{E}}^0(\omega_L - \delta)}{\Lambda(\omega_L + \Delta) N_{\mathbb{A}}^0(\omega_L + \Delta) - N_{\mathbb{E}}^0(\omega_L)} \cdot \frac{1 + \Lambda(\omega_L + \Delta)}{1 + \Lambda(\omega_L)}.$$

Bei gegebener Spintemperatur T_S muß für alle ω gelten $N_{\mathbb{E}}^0(\omega - \Delta) = e_\delta^S N_{\mathbb{A}}^0(\omega)$ mit $e_\delta^S = \exp\{-\delta/kT_S\}$. Setzt man weiter für $N_{\mathbb{A}}^0$ und $N_{\mathbb{E}}^0$ Gaußfunktionen mit Zentrum bei ω_0 und $\omega_0 - \Delta$ an, so wird

$$N_{\mathbb{A}}^0(\omega_L + \Delta) = \exp\left\{-\frac{\ln 2}{\gamma_{inh}^2} [\Delta^2 + 2\Delta(\omega_L - \omega_0)]\right\} N_{\mathbb{A}}^0(\omega_L).$$

Nach Ersetzen aller $N_{\mathbb{E}}^0$ -Terme durch einen entsprechenden Ausdruck mit $N_{\mathbb{A}}^0(\omega_L)$ und Kürzen von $N_{\mathbb{A}}^0(\omega_L)$ lautet dann das Verhältnis der Antilochflächen

$$\sigma_{AL} = P \cdot \frac{e_\delta - e_\delta^S + \frac{2\beta}{\pi\gamma_{hom}} \frac{\tau_M \tau_T}{\tau_T + \tau_{MT}} e_\delta^T \frac{1+e_\delta}{1+e_\delta^T}}{e_\delta - e_\delta^S + \frac{2\beta}{\pi\gamma_{hom}} \frac{\tau_M \tau_T}{\tau_T + \tau_{MT}} e_\delta^S \frac{1+e_\delta}{1+e_\delta^T}} \quad (2.14)$$

mit

$$P = -e_\delta^T \exp\left\{\frac{4 \ln 2}{\gamma_{inh}^2} [\Delta^2 + 2\Delta(\omega_L - \omega_0)]\right\} \cdot \frac{1 + e_\delta^T + \frac{2\beta}{\pi\gamma_{hom}} \frac{\tau_M \tau_T}{\tau_T + \tau_{MT}}}{1 + e_\delta^T + e_\delta^T \frac{2\beta}{\pi\gamma_{hom}} \frac{\tau_M \tau_T}{\tau_T + \tau_{MT}}}.$$

In erster Näherung ist also das Verhältnis der Antilochflächen unabhängig von der Brenntiefe. Der einzige nicht durch das System vorgegebene Parameter in Gleichung 2.14 ist die Spintemperatur T_S , die im Experiment kontrolliert und variiert werden kann.

Der Ausdruck $\frac{2\beta}{\pi\gamma_{hom}} \frac{\tau_M \tau_T}{\tau_T + \tau_{MT}}$ ist in etwa das τ_M/t_B -fache der Antilochhöhe und daher wegen $\tau_M \gg t_B$ wie vorausgesetzt sicher größer als $e_\delta - e_\delta^S$. Somit erhält man in der linearen Näherung für das Verhältnis der Antilochflächen

$$\sigma_{AL} = P \cdot \frac{e_\delta^T}{e_\delta^S}. \quad (2.15)$$

Bei größeren Brenntiefen bricht die lineare Näherung des Exponentialterms zusammen. In diesem Fall ist der Vorfaktor P entsprechend

$$P' = \frac{P}{e_\delta^T} \frac{\exp\{\lambda_2(\omega_L)t_B\} - 1}{\exp\{\lambda_2(\omega_L + \Delta)t_B\} - 1}$$

zu korrigieren. Das Verhältnis der Antilochflächen hängt bei größeren Brenntiefen ($>$ ca. 10% der Bandenhöhe) neben der Spintemperatur und experimentell

gut kontrollierbaren Parametern wie Brennposition und Badtemperatur also auch von der insgesamt in der Probe deponierten Energie, die proportional zur Lochfläche ist, ab: die Faktoren $\exp\{\lambda_2(\omega_L)t_B\}$ und $\exp\{\lambda_2(\omega_L + \Delta)t_B\}$ stehen für die Lochtiefe (im Verhältnis zur Bandenhöhe) in \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Bande.

Die Abweichung vom idealen, brenntiefenunabhängigen Verhalten wird naturgemäß um so größer, je tiefer gebrannt wird. Gleichzeitig ermöglicht eine höhere Brennenergie aber auch ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis — im guten Kompromiß liegt hier die Kunst des Experimentators. Die Brennenergie wirkt sich zwar ausschließlich auf den Vorfaktor P aus. Sie ist im Experiment aber nur in relativ weiten Schranken ($\sim \pm 10\%$) zu kontrollieren und führt so zu systematischen Fehlern. Für eine nachträgliche Korrektur mit Hilfe der Loch- oder Antilochflächen benötigt man die Höhe von \mathbb{A} - und \mathbb{E} -Bande an der Stelle des Loches. Diese kann nicht ermittelt werden, deshalb wurde eine solche Korrektur nicht durchgeführt. Andere Möglichkeiten, systematische Fehler weitgehend auszuschließen, werden in Abschnitt 2.3.2 diskutiert.

2.3 Varianten der optischen Lochbrennspektroskopie

2.3.1 Wartezeitexperimente

Lochbrennen ist aus mehreren Gründen sehr gut geeignet, um Relaxationsphänomene in der untersuchten Probe zu studieren. Erstens erzeugt der Brennlaser, unabhängig von anderen Randbedingungen, ein thermisches Nichtgleichgewicht in der Probe, weil selektiv bei einem großen Prozentsatz von Molekülen einer Klasse (denen, die bei der Wellenlänge des Lasers absorbieren) Zustandsänderungen erzwungen werden. Zweitens ist die Methode sehr empfindlich und somit in der Lage, selbst kleinste Änderungen der Absorptionsfrequenz verbliebener Sondenmoleküle und somit auch kleinste Änderungen in der Wirtsumgebung dieser Moleküle zu detektieren.

Rückrelaxation der Probenmoleküle selbst aus dem Photoproduktzustand sind erkennbar, weil die Lochfläche proportional zur Anzahl der weggebrannten Chromophore ist. Die endliche Lebensdauer eines Photoproduktzustandes äußert sich also durch eine Abnahme der Lochfläche mit der Rate τ_P^{-1} , wenn τ_P die Lebensdauer des Photoprodukts ist. Relaxation im Kristall oder Glas hingegen hat eine Lochverbreiterung ohne Änderung der Lochfläche zur Folge.

Drittens ist der dynamische Bereich der Methode im Bereich kurzer Relaxationszeiten im wesentlichen durch den apparativen Aufwand, nach oben ausschließlich durch die Standzeit des Kryostaten und die Geduld des Experimentators begrenzt. Bereits mit einfachen Mitteln sind Relaxationszeiten zwischen wenigen Sekunden und mehreren Tagen ohne Änderung des optischen Aufbaus oder der Datenerfassungselektronik meßbar.

Bei Methylgruppen äußert sich jede Spinkonversion durch eine Verschiebung der Absorptionsfrequenz des Chromophors. Unabhängig davon, ob das Loch nun auf photochemische bzw. nicht-photochemische Weise oder durch Spinkonversion im Triplett-Zustand entstanden ist, führt Relaxation im Rotatorsystem bei Probenmolekülen, deren $\text{A}^* \leftarrow \text{A}$ – oder $\text{E}^* \leftarrow \text{E}$ –Absorption mit dem Brennlaser resonant ist, zum Auffüllen des Loches. Ist der Brennmechanismus nicht-photochemischer oder photochemischer Natur, so wachsen auf derselben Zeitskala Seitenlöcher im Abstand $\Delta = |\delta - \delta^*|$ in das Spektrum, sofern die Reduktion der Lochfläche auf Spinkonversion zurückzuführen ist. Die Gesamtfläche von Loch und Seitenlöchern bleibt dabei konstant. Im Falle eines durch Spinkonversion im Triplett-Zustand entstandenen Loches reduzieren sich Loch- und Antilochflächen symmetrisch, die Gesamtfläche (Antilochflächen negativ gerechnet) bleibt dabei notwendigerweise konstant = 0.

Das Gesamtflächenkriterium ist im Experiment ein wichtiger Entscheidungshinweis für das Erkennen unerwünschter Photoprodukte mit möglicherweise endlicher Lebensdauer, siehe unten.

Wartezeitexperimente beginnen naturgemäß mit dem Einbrennen des Lochs, nachdem die Probe bei einer vorher gewählten Temperatur stabilisiert und eventuell equilibriert wurde. Anschließend werden in wachsenden Zeitabständen Spektren aufgenommen, die dann zur Ermittlung der Loch- und evtl. Anti- oder Seitenlochflächen oder –breiten mit Lorentzfunktionen gefittet werden. Während der Scans wird die Laserleistung im Vergleich zur Brennleistung um mindestens zwei Größenordnungen reduziert. Abhängig von der geplanten Gesamtzahl an Scans sowie der Scandauer kann ein Abschwächen um bis zu vier Größenordnungen notwendig sein. Für die Messung kurzer Relaxationszeiten (< 10 min) wird der Laser üblicherweise nicht durchgestimmt, sondern bei der Brennwellenlänge belassen und die Veränderung der Probenabsorption im Lochzentrum nach Leistungsreduktion des Lasers beobachtet. In diesem Fall ist es allerdings nicht möglich, eine Lochverbreiterung zu detektieren oder beim Auftreten mehrerer Brennmechanismen die Gesamtfläche von Loch und Anti- bzw. Seitenlöchern zu detektieren. Messungen bei tieferen Temperaturen, wo die Relaxationszeiten ausreichend lang sind für eine scannende Messung, sind also für eine Charakterisierung des Systems unumgänglich.

Tritt bei der Untersuchung von Methylgruppen Spinkonversion im Triplett-Zustand gleichzeitig mit einem konkurrierenden Photoprodukt endlicher Lebensdauer auf, so ist die Summe von Loch- und Antilochflächen notwendigerweise von Null verschieden. Relaxation des Photoprodukts führt zu einer Abnahme der Lochfläche und — wenn im Photoproduktzustand Spinkonversionen stattgefunden haben — zu einer Zunahme der Antilochfläche.

Unabhängig von den Relaxationszeiten τ_M, τ_P entwickelt sich die Lochfläche in solch einem Fall immer doppelt-exponentiell mit den Raten τ_M^{-1} (Relaxationsrate der Methylgruppe im Grundzustand) und τ_P^{-1} (Relaxationsrate des Photoprodukts). Für die Antilöcher müssen jedoch mehrere Fälle unterschieden werden:

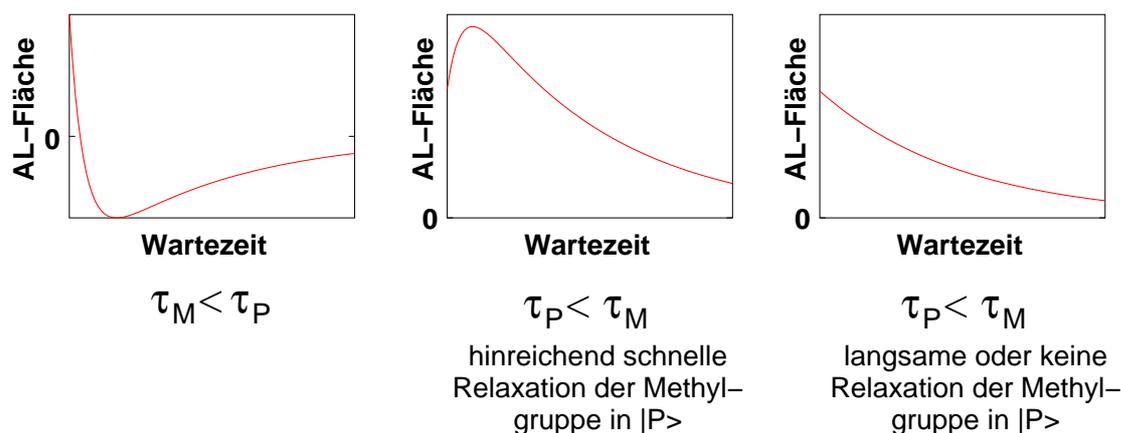


Abbildung 2.7: Zeitliche Entwicklung der Antilochfläche bei konkurrierender Relaxation von Methylgruppe und einem weiteren Photoprodukt mit endlicher Lebensdauer. Für $\tau_M < \tau_P$ entwickeln sich aus den Antilöchern zunächst Seitenlöcher mit der Rate τ_M , die dann mit der Rate τ_P wieder aufgefüllt werden. Für $\tau_M > \tau_P$ dagegen ist entweder ein einfach-exponentieller Rückgang der Antilochfläche zu beobachten, oder die Antilochfläche wächst zunächst mit der Rate τ_P an, um danach mit τ_M gegen 0 zu gehen.

- $\tau_M < \tau_P$:

Relaxiert die Methylgruppe in $|S_0\rangle$ schneller als das Photoprodukt, so führt ihre Relaxation zu einer Abnahme von Loch- und Antilochfläche. Da die Lochfläche größer ist als die Summe der Antilochflächen, wird ein Gleichgewicht bei negativer Antilochfläche erwartet. Aus den Antilöchern entwickeln sich also im Laufe der Relaxation Seitenlöcher, wieder im Abstand $|\delta - \delta^*|$. Diese Seitenlöcher werden dann auf der längeren Zeitskala τ_P wieder aufgefüllt.

Wenn Spinkonversion der Methylgruppe im Photoproduktzustand stattfindet, würde die Relaxation von $|P\rangle$ zu einem direkten Auffüllen der Seitenlöcher führen, andernfalls wird nur die Lochfläche direkt beeinflusst, die Seitenlöcher füllen sich dann aufgrund der Relaxation der Methylgruppe in $|S_0\rangle$. Da jedoch $\tau_M < \tau_P$, sind beide Varianten nicht zu unterscheiden.

- $\tau_M > \tau_P$:

- *Hinreichend schnelle Relaxation der Methylgruppe im Photoproduktzustand oder Besetzung von $|P\rangle$ aus $|T_1\rangle$:*

In diesem Fall führt die Relaxation des Photoprodukts direkt zu einer Vergrößerung der Antilochfläche bei gleichzeitigem Auffüllen des Lochs. Erst auf der längeren Zeitskala τ_M wird die Antilochfläche dann wieder reduziert.

- *Langsame oder keine Relaxation der Methylgruppe in $|P\rangle$* :
Relaxation des Photoprodukts führt nur zu einem Rückgang der Lochfläche, die Antilöcher relaxieren lediglich durch Spinkonversion, also mit einer einzigen Zeitkonstante τ_M .

2.3.2 Messung der Tunnelaufspaltung im Grundzustand

Für eine vollständige Charakterisierung des Probensystems ist neben der Messung der Relaxationsdynamik, die sich durch Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Loch- und Antilochflächen sehr einfach bestimmen läßt, eine möglichst genaue Kenntnis des Hinderungspotentials und der Energieeigenwerte der Methylgruppe erforderlich. Eine Identifikation des vorherrschenden Relaxationsprozesses ist prinzipiell anhand der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten τ^{-1} möglich. Eine Unterscheidung verschiedener Prozesse allein auf der Grundlage der gemessenen $\tau^{-1}(T)$ wird in der Praxis jedoch wegen des limitierten experimentell zugänglichen Temperaturbereiches erschwert. Besonders bei niedrigem V_3 sind Orbach- und Raman-Prozeß ohne Kenntnis der Tunnelaufspaltung häufig kaum zu unterscheiden: der Verlauf von $\tau^{-1}(T)$ für einen doppel-Orbach-Prozeß mit Aktivierungsenergien nahe $3B$ und $9B$ (entsprechend $\mathbb{E}_1 \leftarrow \mathbb{E}_0$ bzw. $\mathbb{A}_1 \leftarrow \mathbb{A}_0$) ist zwischen 4 und 10 K dem eines Raman-Prozesses mit niedriger Debye-Temperatur (um 30 K) sehr ähnlich.

Proben, die für Untersuchungen mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie geeignet sind, können bisher nicht gleichzeitig in INS- oder NMR-Experimenten verwendet werden. Allgemein kann für Informationen über die Tunnelaufspaltung bei hochverdünnten Proben nicht auf etablierte Verfahren zurückgegriffen werden. Für die Messung von δ mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie existierte bisher nur das Verfahren von Orth⁷¹ (für nähere Erläuterungen siehe Beginn von Kapitel 2). Die Genauigkeit dieser Methode hängt von einigen nicht überprüfbaren Annahmen ab und ist daher schwer abschätzbar.

Mit Hilfe des in Abschnitt 2.2.2 hergeleiteten Verhältnisses der Antilochflächen ist es möglich, die Tunnelaufspaltung an einer einzigen Probe (im Gegensatz zu zwei getrennten Messungen an protonierter und perdeuterierter Sonde) zu messen. Hierbei wird ausgenutzt, daß die Spintemperatur T_S nach einem Temperatursprung der Badtemperatur nur langsam folgen kann, die Zeitkonstante ist gleich der Relaxationszeit der Methylgruppe bei der Endtemperatur des Temperatursprungs.

Für die Messung der Tunnelaufspaltung wird die Probe bei einer Temperatur T_e zunächst equilibriert. Anschließend wird die Probe so schnell wie möglich auf eine „Wartetemperatur“ T_w abgekühlt, wobei T_S aufgrund der langen Relaxationszeit der Methylgruppe zunächst nahezu unverändert bleibt. Nach einer vorgegebenen Wartezeit t_w hat sich eine neue Spintemperatur eingestellt, die durch erneute Temperaturabsenkung auf die „Brenntemperatur“ T_b eingefroren wird. T_b muß dazu so gewählt werden, daß die weitere Relaxation des Rotatorsystems

während der Dauer der Messung vernachlässigt werden kann. Werden beide Temperatursprünge schnell genug ausgeführt ($\Delta t \ll \tau_M(T_e)$ bzw. $\tau_M(T_w)$), so läßt sich die Spintemperatur zu jedem Zeitpunkt nach dem Temperatursprung mit hinreichender Genauigkeit berechnen, s.u.

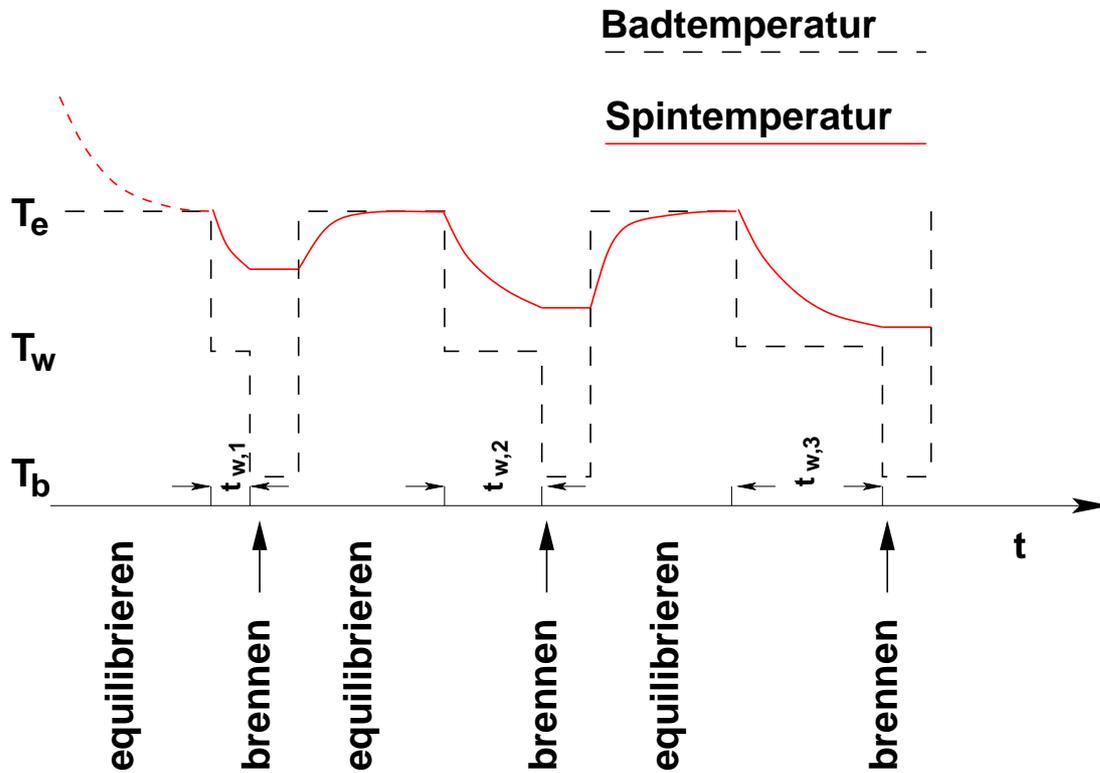


Abbildung 2.8: Verlauf von Bad- und Spintemperatur während des Experiments zur Messung der Tunnelaufspaltung δ . Nach Equilibration bei der Temperatur T_e wird die Badtemperatur sprunghaft auf T_w reduziert, die Spintemperatur folgt mit der Relaxationszeit $\tau_M(T_w)$. Nach variabler Wartezeit bei T_w wird die Temperatur vor dem Einbrennen des Loches noch einmal reduziert, um eine Relaxation des Rotatorsystems während der Messung weitestgehend auszuschließen. Dieser Vorgang wird mit verschiedenen Wartezeiten wiederholt.

Die in den Vorfaktor P aus Gleichung 2.15 eingehenden Parameter können im Experiment nicht oder nicht mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden. Aus diesem Grund muß die Messung der Antilochflächen bei verschiedenen Spintemperaturen T_S erfolgen, um dann P durch einen Fit zu ermitteln. Nach erfolgter Datenaufnahme bei einer Wartezeit $t_{w,1}$ wird die Temperatur wieder auf T_e erhöht und der Meßzyklus neu gestartet, um in weiteren Durchläufen Daten für weitere Wartezeiten (Spintemperaturen) zu ermitteln. Abbildung 2.8 zeigt den Verlauf von Bad- und Spintemperatur während der Messung schematisch.

Für die Messung selbst wird am Ende jedes $T_e \rightarrow T_w \rightarrow T_b$ Zyklus ein Loch eingebrannt und das Spektrum aufgezeichnet. Ein anschließender Fit mit dem in Anhang B vorgestellten Algorithmus liefert im ersten Schritt Daten der Antilochflächen, aufgetragen über der jeweiligen Wartezeit nach dem Temperatursprung $T_e \rightarrow T_w$.

Für die weitere Auswertung der Daten wird die Beziehung zwischen der Wartezeit t_w und der Spintemperatur T_S bzw. $e_\delta^S := \exp\{-\delta/kT_S\}$ benötigt. Deren Verlauf nach einem Temperatursprung folgt direkt aus den Ratengleichungen für die Relaxation des Rotatorsystems, siehe Gleichung 2.8 mit $\beta = 0$ und e_δ ersetzt durch $e_\delta^w = \exp\{-\delta/kT_w\}$. Lösung des Systems und Einsetzen der Randbedingungen $N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, 0) = e_\delta^e N_{\mathbb{A}}(\omega, 0)$ mit $e_\delta^e = \exp\{-\delta/kT_e\}$ und $N_{\mathbb{E}}(\omega - \Delta, t \rightarrow \infty) = e_\delta^w N_{\mathbb{A}}(\omega, t \rightarrow \infty)$ liefert

$$e_\delta^S(t) = \exp\left\{-\frac{\delta}{kT_S(t)}\right\} = \frac{e_\delta^w(1 + e_\delta^e) - (e_\delta^w - e_\delta^e) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_M(T_w)}\right\}}{1 + e_\delta^e + (e_\delta^w - e_\delta^e) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_M(T_w)}\right\}}.$$

Zusammenfassend berechnet sich das Verhältnis der Antilochflächen unter der Voraussetzung niedriger Brennenergie und vernachlässigbarer Relaxation des Rotatorsystems während des Brennvorgangs zu

$$\sigma_{AL} = P_f \frac{1 + e_\delta^e + (e_\delta^w - e_\delta^e) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_M(T_w)}\right\}}{e_\delta^w(1 + e_\delta^e) - (e_\delta^w - e_\delta^e) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_M(T_w)}\right\}} \quad (2.16)$$

mit dem von T_S (und damit von t_w) unabhängigen Vorfaktor

$$P_f = -(e_\delta^T)^2 \exp\left\{\frac{4 \ln 2}{\gamma_{inh}^2} [\Delta^2 + 2\Delta(\omega_L - \omega_0)]\right\} \cdot \frac{1 + e_\delta^T + \frac{2\beta}{\pi\gamma_{hom}} \frac{\tau_M\tau_T}{\tau_T + \tau_{MT}}}{1 + e_\delta^T + e_\delta^T \frac{2\beta}{\pi\gamma_{hom}} \frac{\tau_M\tau_T}{\tau_T + \tau_{MT}}}.$$

Das beschriebene Verfahren wurde mit Hilfe von Simulationsrechnungen überprüft. Hierbei wurde der in Anhang A erläuterte Runge-Kutta-Integrator verwendet, um die im Experiment durchzuführenden Temperaturzyklen zu simulieren und anschließend für unterschiedliche Wartezeiten nach dem Temperatursprung $T_e \rightarrow T_w$ Spektren zu berechnen. Die verwendeten Brennenergien streuten dabei (durch Einsatz eines Zufallsgenerators) $\pm 20\%$ um einen Vorgabewert. Abbildung 2.9 zeigt das Ergebnis von zwei solchen Simulationsrechnungen mit unterschiedlicher Brenntiefe.

Man erkennt dabei deutlich den Einfluß der Brennenergieabhängigkeit des Vorfaktors. Obwohl bei beiden Simulationen die Lochtiefe um 20% um einen Vorgabewert schwankte, wirkt sich dies bei 10% Brenntiefe (relativ zur Bandenhöhe) kaum aus. Der geringe Einfluß der Brenntiefe wird auch im Vergleich mit dem Verlauf von Gleichung 2.16 ohne Brenntiefenkorrektur deutlich. Bei 30% Brenntiefe dagegen ergibt die Simulation deutliche Schwankungen im Verhältnis der

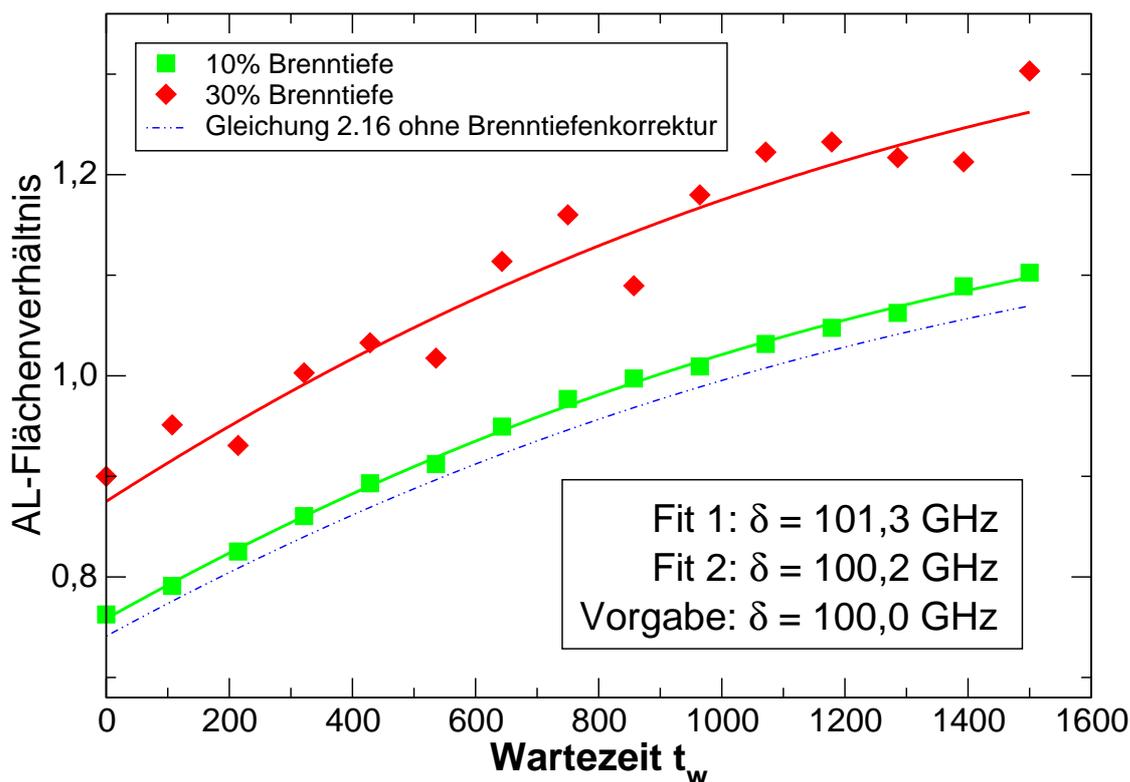


Abbildung 2.9: Verhältnis der Antilochflächen bei zwei simulierten Experimenten zur Messung der Tunnelaufspaltung. Die Lochtiefen schwanken bei beiden Experimenten 20% um einen Vorgabewert von 10% (grün) bzw. 30% (rot) der Bandenhöhe. Den Verlauf von Gleichung 2.16 mit unkorrigiertem Vorfaktor zeigt die blaue Kurve.

Antilochflächen aufgrund unterschiedlicher Brenntiefen der Löcher. Da jedoch diese Schwankungen rein auf den Vorfaktor wirken und die Brenntiefen statistisch streuen, führt die Schwankung der Brennenergie hauptsächlich zu statistischem Rauschen der Datenpunkte mit nur geringem Einfluß auf die ermittelte Tunnelaufspaltung.

Bei der Extrapolation der Erfahrungen aus den Simulationsrechnungen auf reale, gemessene Daten ist zu beachten, daß aufgrund des Datenrauschens die ermittelten Werte für die Antilochflächen zusätzlich fehlerbehaftet sind. Für zuverlässige Ergebnisse ist es unerlässlich, mit einer hinreichend großen Zahl von Datenpunkten zu arbeiten, um systematische Abweichungen bei der Brennenergie, beispielsweise aufgrund sinkender Laserleistung im Verlauf der Messungen, zu vermeiden. Die Laserleistung muß genau kontrolliert werden, ggf. ist die Brenndauer anzupassen. Unter diesen Voraussetzungen sind jedoch selbst bei höheren Brenntiefen gute und verlässliche Ergebnisse zu erwarten.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau und Probensystem

3.1 Experimenteller Aufbau

Die optische Lochbrennspektroskopie ist eine hochauflösende Form der Absorptionsspektroskopie. Die Detektion der absorbierten Intensität kann im Prinzip sowohl in Transmission als auch in Emission erfolgen. Transmission hat den Vorteil, daß man mit relativ hohen Signalintensitäten arbeiten kann, während in Emission die Signalstärke im allgemeinen sehr gering ist, weil man bei der Anregungsintensität naturgemäß limitiert ist: signifikantes „Nachbrennen“, also ungewolltes Brennen während des Scans, muß vermieden werden. Der Vorteil der Fluoreszenzanregungsspektroskopie, außerhalb der Absorptionsbanden kein Signal zu liefern (man bezeichnet sie deshalb auch als „Nullmethode“), ist beim Lochbrennen nicht gültig. Die gesamte Untersuchung findet innerhalb der Bande statt, innerhalb des Lochs ist die Absorption und somit die Stärke des Fluoreszenzsignals niedriger als in den Lochflanken. Die Detektion in Emission ist daher in den meisten Fällen schlechter für die Lochbrennspektroskopie geeignet als ein wesentlich weniger aufwendiges Transmissionsverfahren. Ausnahme sind Proben mit extrem geringer optischer Dichte ($\ll 0.1$), weil hier die Signaländerung zwischen Lochzentrum und benachbarter Basislinie bei transmissiver Messung sehr gering und daher schwer zu detektieren wird.

Für alle Messungen der vorliegenden Arbeit wurde daher ein Transmissionsaufbau verwendet. Er besteht im wesentlichen aus vier Komponenten: der Lichtquelle, also Monochromator für Übersichtsspektren oder hochauflösender Ringlaser mit Frequenzverdoppler für die eigentlichen Lochbrennexperimente, sowie Helium-Verdampferkryostat, Optik und nachgeschaltetem Meßequipment (Verstärker, Filter, Datenerfassungshard- und -software). Für einen Überblick siehe Abbildung 3.1.

Das Lasersystem besteht aus einem Farbstoff-Ringlaser (Coherent 899-29 Autoscan), der von einem Argonionenlaser (Coherent Innova Sabre DBW 10) ge-

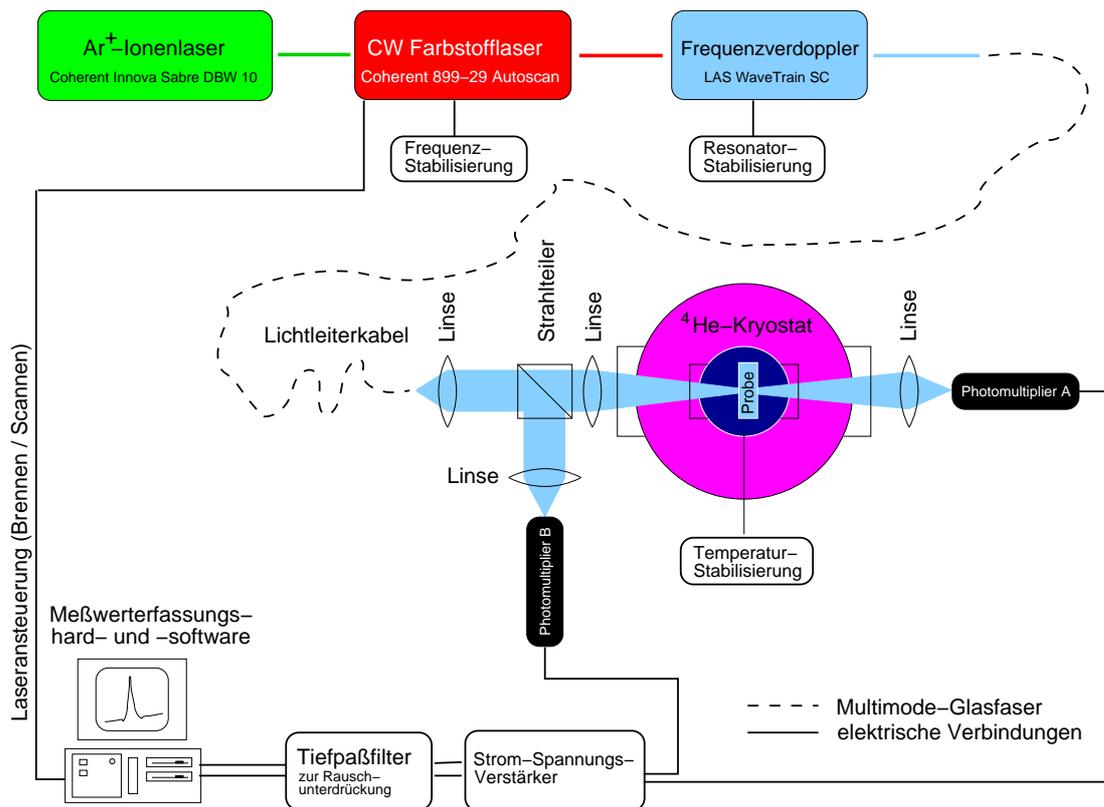


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau mit Lasersystem, Kryostat, Optik und Meßwerterfassungssystem. Für Breitbandscans wird das Lasersystem durch Umstecken des Lichtleiterkabels durch einen Gittermonochromator ersetzt.

pumpt wird. Dem Ringlaser wird ein externer Frequenzverdoppler (Laser Analytical Systems (LAS) Wavetrain SC) nachgeschaltet, der durch Frequenzverdopplung die zweite Harmonische der vom Farbstofflaser emittierten Fundamentallängewellenlänge erzeugt. Der Farbstofflaser wird mit Hilfe eines externen, temperaturstabilisierten Referenz-Etalons aktiv moden- und frequenzstabilisiert. Etalons und doppelbrechende Filter innerhalb des Laserresonators dienen der Auswahl genau einer Resonatormode, wodurch das System eine Linienbreite von unter 1 MHz erreicht. Ein außerhalb der Laser-Cavity, jedoch fest in das Gehäuse integriertes Wavemeter erlaubt die Bestimmung der Laserwellenlänge mit einer absoluten Genauigkeit von besser als 200 MHz sowie einer Reproduzierbarkeit von besser als 50 MHz.

Mit Hilfe einer Brewsterplatte im Inneren des Laserresonators kann die optische Weglänge in der Cavity und somit die Frequenz des Lasers durchgestimmt werden. Der native Scanbereich des Lasers beträgt 30 GHz. Über Schrittmotoren an den modenselektierenden Elementen im Resonator können mehrere Scans (Segmente) in benachbarten Frequenzbereichen durchgeführt und zu einem größeren Scan aneinandergefügt werden. Für dieses Aneinanderfügen

wird die Wellenlänge des Lasers mit Hilfe des eingebauten Wavemeters nach jedem Teilscan („Segment“) gemessen, so daß die Frequenz jedes Meßpunktes in allen Segmenten mit einer Genauigkeit von 50 MHz bekannt ist. Das Einstellen der Laserpositionen, Durchführen der Scans und Aneinanderfügen der Segmente erfolgt vollautomatisch und softwaregesteuert. Auf diese Weise können mit einem gut justierten System Scans von mehr als 1000 GHz Breite durchgeführt werden.

Der Ringlaser pumpt mit seiner Ausgangswellenlänge zwischen 530 und 610 nm — abhängig von Farbstoff und Spiegelsatz — den externen, aktiv modenstabilisierten Ringresonator, der mit Hilfe eines nichtlinearen Kristalls (BBO oder LBO) die zweite Harmonische der einfallenden Fundamentalwellenlänge erzeugt. Die Konversionseffizienz liegt je nach Intensität und Wellenlänge des Ringlasers zwischen 2 und 20 %. Die Linienbreite des emittierten UV-Lichts ist kleiner als 2 MHz und ermöglicht somit Messungen, deren Auflösung nur durch die homogene Linienbreite des Probenmoleküls limitiert ist. Der in den hier vorgestellten Experimenten ausschließlich eingesetzte Laserfarbstoff Rhodamin 110 emittiert im Spektralbereich zwischen ca. 545 und 570 nm in der Fundamentalen, kann also für UV-Experimente zwischen ca. 273 und 285 nm verwendet werden.

Beim Wavetrain wird das Mode-Matching im Resonator durch eine manuelle Justage des Kristallwinkels erreicht. Im Scanbereich des Ringlasers von 30 GHz, für den der Frequenzverdoppler ausgelegt ist, muß der Kristallwinkel nicht nachgeführt werden. Bei einem breiteren, segmentierten Scan jedoch wird das Mode-Matching in der externen Kavität im Verlauf des Scans immer schlechter, was die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts reduziert und im Extremfall auch zu einem Ausfall der aktiven Modenstabilisierung des Resonators des WaveTrain führt. Dies limitiert den maximalen Scanbereich im UV auf ca. 300-400 GHz in der Fundamentale.

Mit Hilfe des Kryostaten wird eine Probertemperatur nahe der des flüssigen Heliums eingestellt und geregelt. Bei allen Messungen kam das Modell 07 311 der Firma Leybold-Heraeus zum Einsatz. Es enthält einen separaten Helium-Vorratstank, der mit der Probenkammer über eine Kapillare verbunden ist. Ein Nadelventil in der Kapillare ermöglicht die Kontrolle des Helium-Flusses vom Vorratstank in den Probenraum. Durch Pumpen am Probenraum wird ein Druckgradient über der Kapillare erzeugt, der bei geeigneter Einstellung des Nadelventils zu einem konstanten Helium-Fluss in Richtung Probenkammer führt. Beim Eintritt in den Probenraum verdampft das Helium, das kalte Gas kühlt die Probe. Die Temperaturregelung erfolgt durch Gegenheizen, wobei die Heizleistung von einem Eigenbau-PID-Regler so eingestellt wird, daß die Temperatur — gemessen mit Hilfe eines kalibrierten Germanium-Widerstandes nebst selbstgebaute Meßbrücke — bis auf ca. 10 mK (bei 4 K) konstant bleibt. Auf diese Weise sind Temperaturen zwischen 2.5 und ca. 40 K stabil regelbar.

Abgesehen von Regelabweichungen werden Fehler bei der Temperaturmessung dadurch verursacht, daß der Meßfühler nicht direkt an der Probenküvette angebracht werden kann. Abhängig vom Umgebungsdruck in der Probenkammer so-

wie dem Heliumfluß durch die Kapillare stellt sich daher eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Germanium-Widerstand ein. Wiederholte Messungen der Kernspinkonversionsdynamik der Methylgruppe bei derselben Temperatur belegen jedoch, daß der gesamte Fehler in der Temperaturmessung unter 100 mK (bei 4 K) liegt.

Das UV-Licht wird mit Graufiltern abgeschwächt (Scannen: 0.01 – 0.5 μ W, Brennen, 50 – 500 μ W) und in ein Multimode-Lichtleiterkabel eingekoppelt. Die Einkoppeleffizienz von unter 10% bewirkt eine weitere Reduktion der Lichtleistung vor der Probe. Mechanisches Rütteln an der Glasfaser erzeugt am Ausgang schnell (< 1 ms) fluktuierende Moden und Polarisationsrichtungen, die innerhalb der Zeitskalen im Experiment (> 10 ms) zu einer weitgehend unpolarisierten Anregung der Probe führen. Das aus der Faser austretende Licht wird mit einer Linse kollimiert, ein Teil in einen Referenzkanal (zur Normierung des Signals) ausgekoppelt und der Rest auf die Probe fokussiert. Die transmittierte Intensität wird gemessen.

Als Detektoren dienen speziell auf niedrigen Dunkelstrom selektierte Photomultiplier (Hamamatsu R-928), deren Spannungsversorgung durch ein rauscharmes Hochspannungsnetzteil vom Typ Thorn EMI PM 28 B gesichert wird. Der von den Detektoren erzeugte Strom ist bei geeigneter Wahl der Versorgungsspannung (300 – 800 V) näherungsweise proportional zur Lichtintensität. Rauscharme Strom-Spannungs-Verstärker (HMS Model 564) wandeln das Signal zur weiteren Verarbeitung in eine Spannung um (≈ 1 V), die zunächst geglättet (≈ 100 Hz Tiefpaß in Form von RC-Gliedern, Eigenbau) und anschließend mit Hilfe von Analog-Digital-Wandlerkarten (Computerboards PCI-DAS 1200 oder Computerboards CIO-DAS 802) in einen Rechner eingelesen wird. Die selbst erstellte Meßwerterfassungssoftware normiert das transmittierte Signal auf die Anregungsintensität und steuert auch den Laser.

Eine weitergehende Rauschunterdrückung, z.B. Choppen des Anregungslichtes und Verwendung eines Bandpasses oder Lock-In Verstärkers statt des Tiefpasses, ist bei Lochbrennexperimenten meist nicht notwendig und oft auch nicht sinnvoll: Haupterschütterungsquelle sind Intensitätsschwankungen des Lasers, die zum Teil sehr hochfrequent sind und starke Änderungen der Anregungsintensität bewirken. Dies führt bei einer gechoppten Messung mit Bandpaß oder Lock-In-Verstärker häufig dazu, daß Intensitätsschwankungen die Meßelektronik ungefiltert passieren (Aliasing). Daraus ergeben sich wesentlich schlechtere Resultate als bei der verwendeten DC-Methode, sofern keine Intensitätsstabilisatoren zur Verfügung stehen.

3.2 Probensystem

In dieser Arbeit sollte die Wechselwirkung zwischen Methylgruppen und ihrer Umgebung im Festkörper untersucht werden. Hierfür werden Chromophore ausgewählt, die mindestens eine Methylgruppe enthalten und mit geringer Konzentration in eine Wirtsmatrix eingebettet sind. Gute Probensysteme zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Konzentration der Sondenmoleküle im Lösungsmittel $< 10^{-3}$ mol/mol, um Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren wie auch Wechselwirkungen zwischen deren Methylgruppen auszuschließen.
- Optische Dichte 0.3 – 0.5 für ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis.
- Geringe Variationsbreite der Wechselwirkungen zwischen Methylgruppe und Umgebung für scharfe Anti- bzw. Seitenlöcher.
- MO-Koeffizienten des Sondenmoleküls in der Nähe der Methylgruppe möglichst groß, damit $(\delta^* - \delta)/h$ meßbar, d.h. $> 2\gamma_{hom}$.
- Hohe Photostabilität der Sondenmoleküle, um photochemische oder nicht-photochemische Lochbrennmechanismen zu unterdrücken.
- Ausreichende Triplettausbeute, so daß Spinkonversion im Triplett-Zustand als Brennmechanismus vorherrscht, gleichzeitig aber die Leistungsverbreiterung aufgrund der im Triplett-Zustand gefangenen Moleküle möglichst gering bleibt.
- Geringe Elektron-Phonon-Kopplung für scharfe Nullphononenlinien.

Diese Bedingungen beschränken die Auswahl auf kleine Sondenmoleküle in kristallbildenden Lösungsmitteln. Besonders Shpol'skiĭ-Matrizen eignen sich aufgrund ihrer niedrigen Debye-Waller-Faktoren bestens als Wirtsumgebung. Ist der Bereich der experimentell erreichbaren Wellenlängen eingeschränkt, z.B. auf $\lambda > 500$ nm wie beim Einsatz schmalbandiger Farbstofflaser oft üblich, so reduziert dies die Auswahl an Probenmolekülen erheblich. Tatsächlich wurden bis vor wenigen Jahren alle dem Autor bekannten spektroskopischen Experimente zur Quantenrotation von Methylgruppen an Dimethyl-*s*-Tetrazin in verschiedenen Wirtskristallen (Durol, *n*-Alkane) durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit kam erstmals ein von einem schmalbandigen Farbstofflaser gepumpter Frequenzverdoppler zum Einsatz, mit dessen Hilfe nun auch der ultraviolette Wellenlängenbereich zwischen 265 und 305 nm experimentell zugänglich ist. Dies eröffnet dem Experimentator eine völlig neue und große Klasse von Molekülen, insbesondere methylsubstituierte Benzolderivate, die teilweise bereits mit anderen Methoden (INS, NMR) im Bulk untersucht wurden.

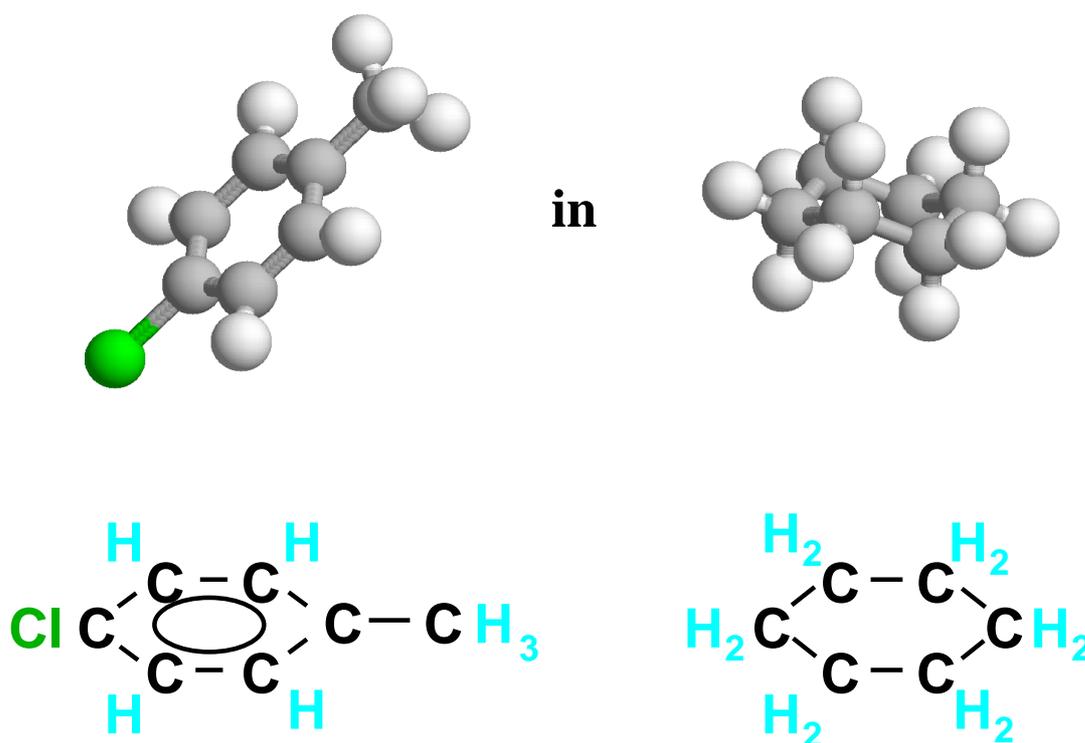


Abbildung 3.2: Struktur und Geometrie der Moleküle *p*-Chlortoluol (Sonde) und Cyclohexan (Wirt), die das in dieser Arbeit verwendete Probensystem bilden.

Als besonders geeignetes System stellte sich im Laufe der Untersuchungen *p*-Chlortoluol in Cyclohexan heraus. Es erfüllt alle oben erwähnten Bedingungen und zeigt außerdem eine große Menge an Einbaulagen (Sites) für das Sondenmolekül. Diese Eigenschaft erlaubt es, in ein- und demselben System Methylgruppen in unterschiedlichen Umgebungen zu untersuchen. Die Sites sind im Breitbandspektrum zu unterscheiden, wie in Abbildung 3.3 zu sehen ist.

Die Banden zu verschiedenen Sites liegen jedoch teilweise spektral so nah beieinander, daß sie mit der maximalen Auflösung, die sich bei dieser Probe mit einem Gittermonochromator erreichen läßt (ca. 10 cm^{-1}), nicht zu trennen sind. Aus diesem Grund wurden von allen Banden, die für Lochbrennexperimente vorgesehen waren, hochauflösende Übersichtsscans mit Hilfe des Autoscanlasers angefertigt. Beispiele für die markierten Sites sind in Abbildung 3.4 zu sehen.

In allen im Spektrum sichtbaren Sites ist Lochbrennen möglich. Antilöcher zeigen sich jedoch nur in den Banden bei 35972 , 35988 und 36078 cm^{-1} (in Abb. 3.3 durch Pfeile markiert), und auch nur in diesen Banden ist eine Relaxation des Loches zu beobachten. Die Ursache für das Fehlen jeder Relaxation in Banden, die keine Antilöcher zeigen, ist nicht bekannt. Wenn unmittelbar nach dem Brennen keine Antilöcher detektierbar sind, kann mit Sicherheit auf einen photochemischen oder nicht-photochemischen Brennmechanismus geschlossen werden.

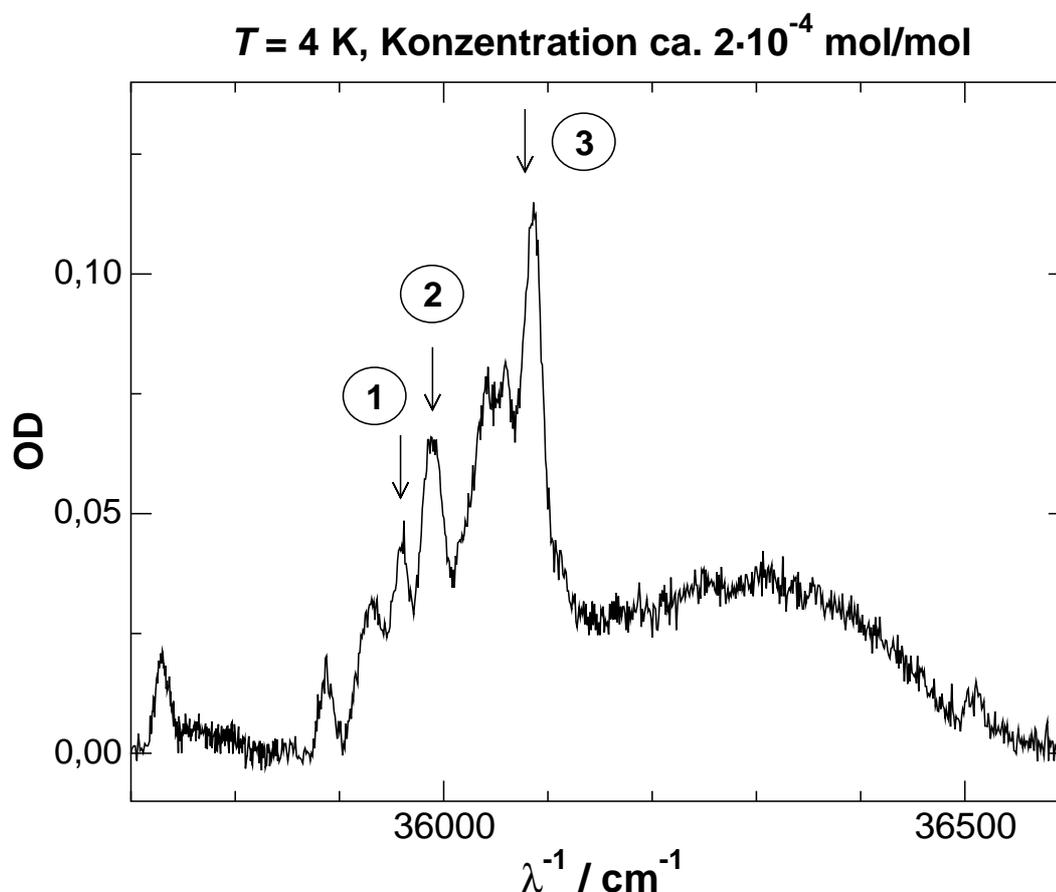


Abbildung 3.3: Breitbandspektrum von *p*-Chlortoluol in Cyclohexan, Konzentration ca. $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$, $T = 4 \text{ K}$. Die schlechte Qualität der Daten ist darauf zurückzuführen, daß die polykristallin einfrirende Probe das ohnehin in diesem Spektralbereich schwache Anregungslicht des Monochromators stark streut. Die resultierende transmittierte Lichtintensität ist so gering, daß derartige Spektren mit Hilfe eines Photonenzählers aufgenommen werden müssen.

In den Banden mit Antilöchern jedoch kommt bei vergleichbarer Brennenergie bereits der Triplett-Mechanismus zum Tragen, der weitgehend unabhängig von der Site-Umgebung sein sollte (und es in den drei untersuchten Banden auch ist). Selbst ohne Antilöcher sollte eine Relaxation der Methylgruppe im Grundzustand zu einer Relaxation des Loches und infolgedessen zum Hineinwachsen von Seitenlöchern im Abstand $\pm|\delta - \delta^*|$ führen.

Eine mögliche Erklärung für die zumindest extrem langen Relaxationszeiten in den Banden, die keine Antilöcher zeigen, ist ein exorbitant hohes V_3 -Potential mit entsprechend niedrigem δ . Ist $|\delta - \delta^*|$ kleiner als die homogene Linienbreite, so ist eine Spinkonversion bei der Methylgruppe — egal ob in $|S_0\rangle$ oder $|T_1\rangle$ — nicht beobachtbar: Eine Verschiebung der Absorptionsfrequenz des Chromophors aufgrund von $\text{A} \leftrightarrow \text{E}$ -Konversionen kann nicht detektiert werden. Ein kon-

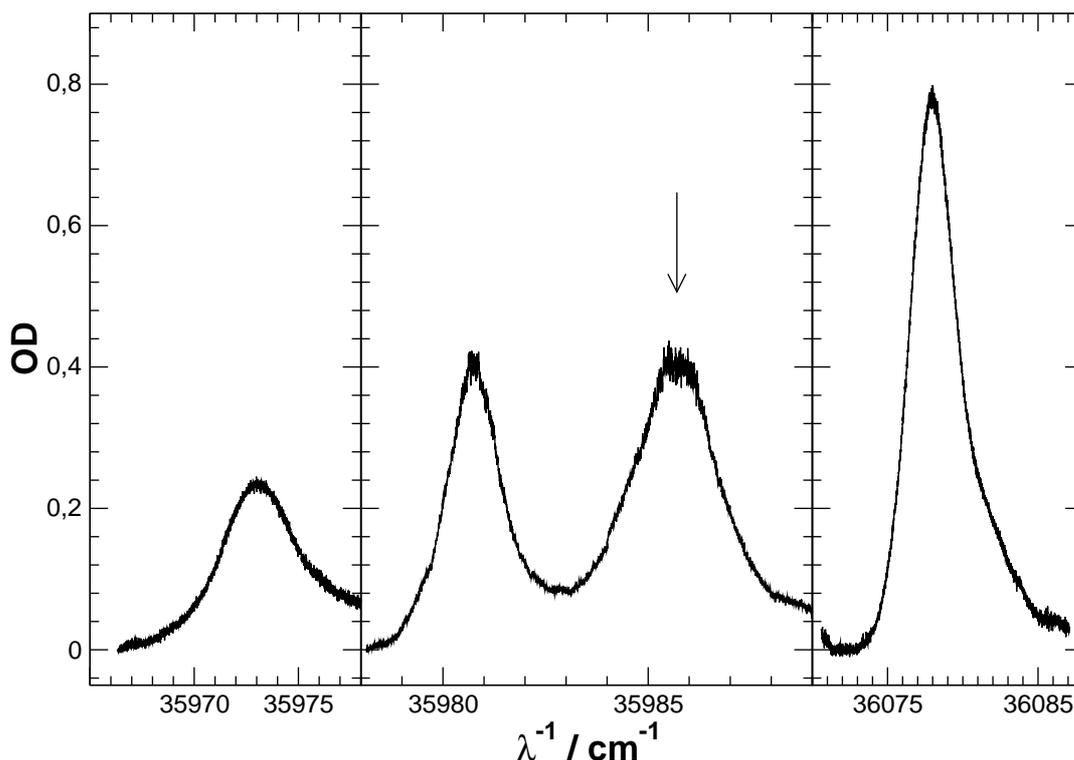


Abbildung 3.4: Hochaufgelöste (0,1 GHz) Absorptionsspektren der in dieser Arbeit untersuchten Banden (Sites). Probenkonzentration $2 \cdot 10^{-4}$, $T = 4$ K. Die im Monochromatorscan bei ca. 35990 cm^{-1} auftretende Bande ist ein Dublett aus zwei getrennten Sites. Der Offset in der Wellenzahlenskala zwischen Monochromator und Laser ist gerätebedingt.

kurrierend zur Spinkonversion im Triplett-Zustand ablaufender photochemischer oder nicht-photochemischer Brennprozeß wird in diesem Fall — unabhängig von seiner Effizienz — dominieren und ein Loch ohne Antilöcher erzeugen. Eine Relaxation durch Spinkonversion in $|S_0\rangle$ ist wieder aufgrund der geringen Änderung der Absorptionsfrequenz bei $\text{A} \leftrightarrow \text{E}$ -Konversionen nicht detektierbar.

Zur Herstellung der Probe wird zunächst eine Stammlösung aus $140 \mu\text{l}$ *p*-Chlortoluol (Fluka, 99% Reinheit) und $9,9 \text{ ml}$ Cyclohexan (Fluka, UV grade) angesetzt. Dies ergibt eine Konzentration von $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/mol}$. Die Stammlösung kann bei -8°C in einem abgedichteten Gefäß praktisch beliebig lange gelagert werden, allerdings entmischt sich die Lösung beim Einfrieren teilweise. Die eigentliche Probe wird unmittelbar vor dem Start eines Experimentes durch Herunterverdünnen der Stammlösung um einen Faktor 1:100 hergestellt, wobei zunächst für eine gute Durchmischung der aufgetauten Stammlösung (Magnetrührer, Ultraschallbad) zu sorgen ist.

Bei der Probenkonzentration von $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$ löst sich *p*-Chlortoluol auch bei Temperaturen kurz vor dem Gefrierpunkt von Cyclohexan vollständig. Während

des Einfrierens jedoch wird eine Entmischung beobachtet. Um einer Trennung von Sonde und Lösungsmittel beim Herunterkühlen auf $T=4$ K entgegenzuwirken, wird die Probe unmittelbar nach dem Anmischen in eine (Quartz-)Küvette gefüllt und schockgefroren, indem sie direkt in den mit flüssigem Helium gefüllten Kryostaten getaucht wird. Diese Methode erzielte mit verschiedenen aus der Stammlösung hergestellten Proben reproduzierbare optische Dichten und Site-Strukturen ($\pm 30\%$ Bandenhöhe). Unterschiede zwischen den Proben waren nur in der optischen Dichte und nicht in der Position der Banden zu beobachten.

Cyclohexan zeigt im Temperaturbereich 186.1 bis 279.8 K eine plastisch kristalline Phase^{72,73}. Beim schnellen Abkühlen über die Phasengrenze 186.1 K hinweg wird der plastisch kristalline Zustand in einzelnen Bereichen der Probe eingefroren, andere Bereiche werden kristallin. Anschließend relaxiert das System mit einer stark temperaturabhängigen Rate in den kristallinen Zustand.⁷⁴ Es liegt nun nahe, zu vermuten, daß auch beim Abkühlen der flüssigen Probe von Raumtemperatur auf 4 K Teile der Probe in einer plastisch kristallinen Phase vorliegen. Dies ist wahrscheinlich die Ursache für den breiten Untergrund, der im Spektrum (Abb. 3.3) zu erkennen ist. Die Schärfe der in dieser Arbeit für Experimente herangezogenen Absorptionsbanden wie auch die vergleichsweise geringe Verbreiterung der Antilöcher impliziert jedoch, daß bei den im Experiment spektral selektierten Molekülen eine hochgeordnete, also kristalline, Umgebung vorlag.

Das Chloratom von p-Chlortoluol erzeugt im Bereich der π -Elektronen ein starkes Potential und erhöht so die Intersystem-Crossing-Rate des verbotenen Übergangs von $|S_1\rangle$ nach $|T_1\rangle$ („Schweratomeffekt“ in der Spin-Bahn-Kopplung). Dies sorgt auf der einen Seite für eine höhere Effizienz des auf der Spinkonversion im Triplett-Zustand beruhenden Brennmechanismus. Gleichzeitig aber begünstigt er auch den strahlenden Übergang von $|T_1\rangle$ nach $|S_0\rangle$. Das während der Messung von der Probe emittierte Phosphoreszenzlicht ist erstaunlich intensiv und überlagert die transmittierte und für die Messung allein relevante Laserstrahlung, was die Meßergebnisse, insbesondere die gemessene optische Dichte und Lochtiefe, verfälscht. Abhilfe verschafft hier ein Schott-Kantenfilter BG6 im Strahlengang hinter der Probe.

Kapitel 4

Meßergebnisse und Diskussion

Die drei in Abbildung 3.3 markierten Banden zeigen bei Lochbrennexperimenten sowohl Antilöcher als auch eine Relaxation von Loch und Antilöchern. In allen anderen Banden ist zwar Lochbrennen möglich, es werden jedoch weder eine Relaxation des Loches noch Antilöcher oder Seitenlöcher detektiert, s. Abschnitt 3.2. Abgesehen von den drei in den folgenden Abschnitten beschriebenen Banden ist also eine Dynamik der Methylgruppe in den anderen Sites optisch nicht detektierbar.

In den Banden 1 (35972 cm^{-1}) und 3 (36077 cm^{-1}) ist aufgrund der geringen Loch–Antiloch–Aufspaltung eine Messung der Tunnelaufspaltung aus dem Verhältnis der Antilochflächen nicht möglich. Dennoch können Aussagen über die Dynamik des Systems getroffen werden, was wiederum zumindest eine Abschätzung der Größe von V_3 erlaubt.

Site 2 eröffnet dem Experimentator dagegen die Möglichkeit, das volle Repertoire auszuschöpfen. Die Tunnelaufspaltung δ ist groß genug für die Anwendung der neu entwickelten Meßmethode und erlaubt somit den Fit der Relaxationsdaten mit reduziertem Parametersatz. Dies ermöglicht zum ersten Mal eine eindeutige Identifikation der im jeweiligen Temperaturbereich vorherrschenden Relaxationsprozesse und läßt Zweifel an der Interpretation anderer Experimente ähnlicher Art aufkommen.

Im folgenden werden zunächst die Sites 1 und 3 behandelt, um danach ausführlich auf die Ergebnisse von Site 2 einzugehen.

4.1 Site 1: Bande bei 35972 cm^{-1}

Site 1 hat die von den drei untersuchten Banden geringste optische Dichte. Bei einer Erhöhung der Probenkonzentration ändert sich die optische Dichte von Bande 1 ab ca. $3 \cdot 10^{-4}\text{ mol/mol}$ nur noch geringfügig. Die Verwendung einer größeren Schichtdicke verbietet sich aufgrund der starken Streuung des polykri-

stallin einfrierenden Cyclohexans. Die Messungen mußten daher bei einer optischen Dichte von etwa 0.2 durchgeführt werden. Abbildung 4.1 zeigt ein Beispiel für einen Scan mit Fitkurve.

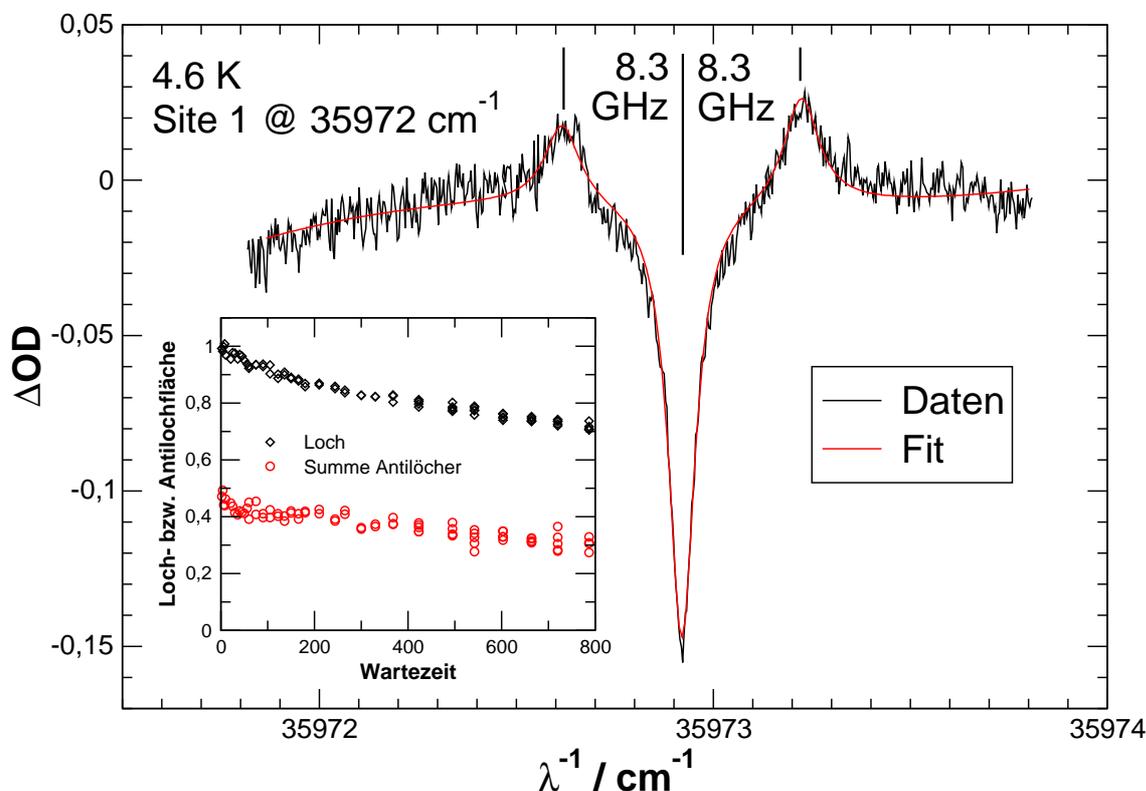


Abbildung 4.1: Absorptionsspektrum mit Loch und Antilöchern im Abstand $|\delta - \delta^*| = 8.3 \text{ GHz}$. Der Insert zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Lochfläche sowie der Summe der Antilochflächen. Die Summe der Antilochflächen beträgt nur ca. 50 % der Lochfläche.

Eine Messung der Tunnelaufspaltung mit Hilfe des Verhältnisses der Antilochflächen ist sowohl aufgrund des schlechten Signal- / Rausch- Verhältnisses als auch aufgrund der offensichtlich niedrigen Tunnelaufspaltung δ nicht möglich. Die Antilochflächen sind nur mit hierfür unzureichender Genauigkeit auswertbar.

Eine Auswertung der Loch- und — mit reduzierter Genauigkeit — der Antilochflächen über die Zeit ist jedoch möglich, so daß zumindest die Dynamik der Methylgruppe untersucht werden kann. Zu diesem Zweck wurden Wartezeitexperimente bei 14 Temperaturen zwischen 3.8 und 15 K durchgeführt.

Der Insert in Abbildung 4.1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Lochfläche sowie der Summe der Antilochflächen bei 4.6 K. Für $t > 200 \text{ min}$ verlaufen beide Kurven parallel. Dies ist auf ein stabiles Photoprodukt zurückzuführen, das innerhalb

der Meßdauer keine detektierbare Relaxation zeigt. Im Bereich $t < 200\text{ min}$ relaxiert das Loch offensichtlich schneller als das Antilochpaar, was auf ein zweites, nicht stabiles Photoprodukt schließen läßt. Es trägt — abhängig von der Temperatur sowie der Brennenergie — weniger als 10 % zur Lochfläche bei.

In einem Experiment bei 3.3 K sind nach 10 min Brennen reproduzierbar keine Antilöcher zu sehen. Zwischen 3,3 und 6,0 K sinkt der Anteil des instabilen Photoprodukts an der Lochfläche stark ab; die Relaxationszeiten werden oberhalb von 6,0 K so kurz, daß es bereits in der Zeit zwischen dem Abschalten des Brennlasers und dem ersten Scan fast vollständig relaxiert. Eine quantitative Analyse ist leider aufgrund des geringen Anteils des instabilen Photoprodukts an der gesamten Lochfläche nicht möglich.

Während das stabile Photoprodukt vermutlich auf einen zur Spinkonversion im Triplett-Zustand konkurrierend ablaufenden nicht-photochemischen Brennprozeß zurückzuführen ist, dessen Charakter nicht näher untersucht werden soll, läßt sich das instabile Photoprodukt anhand der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Spektren etwas genauer untersuchen. Eine Abnahme der relativen Antilochflächen mit sinkender Temperatur ist nicht mit einem zur Kernspinkonversion im Triplett-Zustand konkurrierend ablaufenden nicht-photochemischen Brennprozeß erklärbar. Die Triplett-Ausbeute zeigt nur geringe Temperaturabhängigkeit, und die Energie für die Bevölkung des Photoproduktzustandes entstammt zweifellos der Anregung.

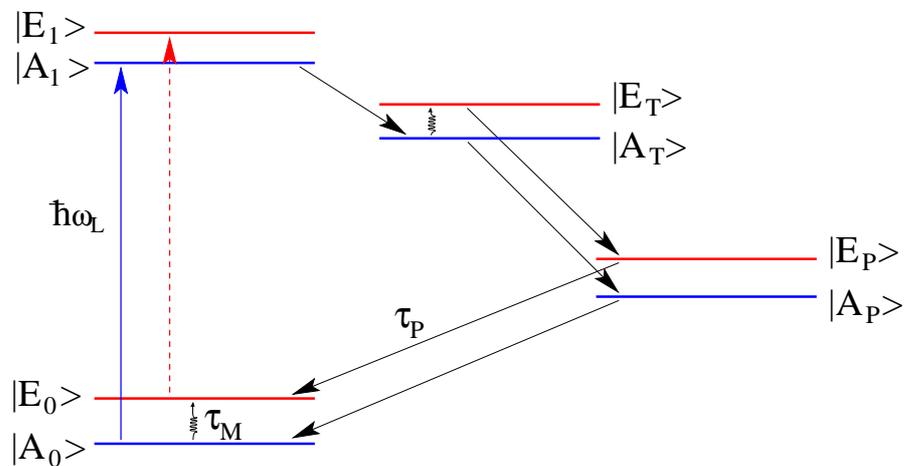


Abbildung 4.2: Termschema der Besetzung des Photoproduktzustandes aus $|T_1\rangle$ am Beispiel des Δ -symmetrischen Ausgangszustandes. Nach Spinkonversion im Triplett-Zustand liegen Moleküle im Photoproduktzustand sowohl mit Δ - als auch mit Σ -symmetrischer Methylgruppe vor. Eine Relaxation des Photoprodukts füllt also nicht nur das Loch auf, sondern vergrößert auch die Antilochfläche. τ_P ist die Relaxationszeit des Photoproduktzustandes, τ_M die der Methylgruppe in $|S_0\rangle$.

Temperaturabhängig auftretende Antilöcher wurden bereits bei Experimenten an protoniertem Dimethyl-*s*-Tetrazin in *n*-Nonan- h_{20} festgestellt.⁵¹ Hier zeigte sich bei 4.0 K unmittelbar nach dem Brennen kein Antiloch. Nach einigen Stunden Wartezeit jedoch wurde ein Antilochpaar mit zunächst wachsender Fläche detektiert. Dies wurde mit Hilfe eines aus $|T_1\rangle$ bevölkerten, instabilen Photoproduktzustandes erklärt: Die beim Intersystem-Crossing freiwerdende Energie wird für eine Änderung der lokalen Konfiguration um das angeregte Molekül herum verwendet. Dies betrifft offensichtlich sowohl bei Dimethyl-*s*-Tetrazin in *n*-Nonan als auch bei Site 1 von *p*-Chlortoluol in Cyclohexan alle in den Triplett-Zustand angeregten Moleküle. Bei hinreichend hohen Temperaturen relaxiert ein Großteil der Photoprodukt-Bevölkerung bereits während des Brennvorganges wieder zurück. Dabei wird das Loch aufgefüllt und es entstehen Antilöcher, die dann bei diesen höheren Temperaturen unmittelbar nach dem Brennen auch detektierbar sind. Bei tieferen Temperaturen dagegen beobachtet man aufgrund der dort längeren Relaxationszeiten des nur thermisch aktiviert in den Grundzustand zurückkehrenden Photoprodukts unmittelbar nach dem Brennen keine oder nur schwach ausgeprägte Antilöcher, da hier während des Brennens fast keine Relaxation aus dem Photoproduktzustand zurück in den Grundzustand stattfindet. Nach dem Brennen wird man — abhängig von den Relaxationsraten von Methylgruppe und Photoproduktzustand — ein Anwachsen der Antilöcher oder ein Hereinwachsen von Seitenlöchern beobachten.

Bei Bande 1 von *p*-Chlortoluol in Cyclohexan ist eine Messung der Spinkonversionsrate der Methylgruppe somit für $T < 3,5$ K zwar prinzipiell möglich, erfordert aber für eine zuverlässige Ermittlung von τ_M eine Experimentdauer von $> 3\tau_P$ (τ_P : Relaxationszeit des Photoprodukts). Dies war im relevanten Temperaturbereich mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht zu leisten.

Das in Abbildung 4.2 für den \mathbb{A} -symmetrischen Zustand skizzierte Termschema veranschaulicht die Bevölkering des Photoproduktzustandes: Bei der Anregung $T_1 \leftarrow S_1 \leftarrow S_0$ ändert sich die Symmetrie der Methylgruppe nicht. Im Triplett-Zustand finden Spinkonversionen mit signifikanter Rate statt, und von dort wird der Photoproduktzustand besetzt, in dem dann Moleküle mit ehemals ausschließlich \mathbb{A} -symmetrischer Methylgruppe sowohl im \mathbb{A} - als auch im \mathbb{E} -symmetrischen Zustand vorliegen. Analoges gilt natürlich auch für Moleküle, deren Methylgruppe ursprünglich im \mathbb{E} -symmetrischen Zustand war.

Dieser Photoproduktzustand ist elektronisch sicher $|S_0\rangle$, jedoch vermutlich mit veränderter Konfiguration der Molekülumgebung und daher verschobener Absorptionswellenlänge. Die Rückrelaxation vom Photoprodukt- in den Ausgangszustand geschieht thermisch aktiviert und daher mit stark temperaturabhängiger Rate. Die Größe der Antilöcher bei tiefen Temperaturen unmittelbar nach dem Brennen ist also ein Maß für die Effizienz des Übergangs von $|T_1\rangle$ in den Photoproduktzustand $|P\rangle$. In beiden bisher bekannten Fällen liegt diese Effizienz nahe 100 %.

Das instabile Photoprodukt wird bei allen Temperaturen unterhalb von 5,4 K beobachtet. Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft die zeitliche Entwicklung der Loch-

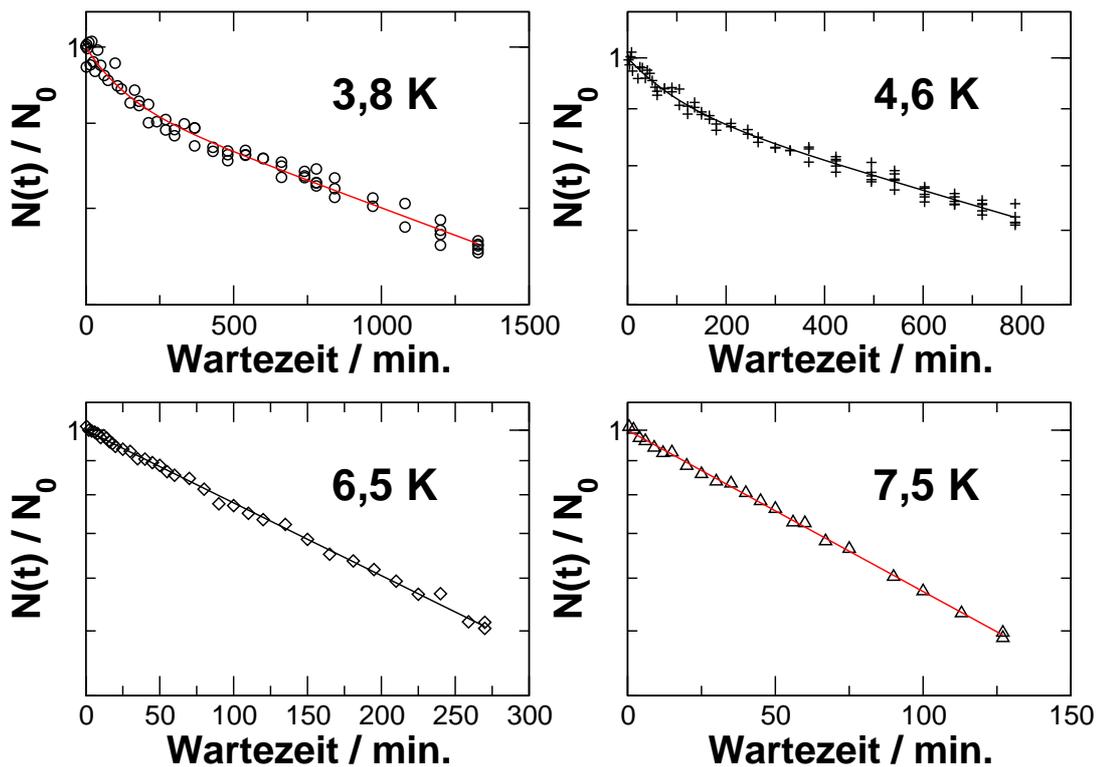


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf der Lochfläche in Site 1 in halblogarithmischer Darstellung bei vier verschiedenen Badtemperaturen: 3,8, 4,6, 6,5 und 7,5 K. Bei 3,8 und 4,6 K ist deutlich der Beitrag einer zweiten, kürzeren Zeitkonstante erkennbar, die der Relaxation des Photoprodukts zugeschrieben wird.

fläche für je zwei Temperaturen unterhalb und oberhalb von 5,4 K in halblogarithmischer Darstellung. Für $T < 5,4\text{ K}$ zeigt sich ein doppelt-exponentieller Verlauf, der auf den Beitrag des instabilen Photoprodukts zurückzuführen ist, während bei allen Temperaturen oberhalb 5,4 K nur noch ein einfach-exponentieller Lochflächenverlauf nachweisbar ist.

Da bei allen Temperaturen $> 3,8\text{ K}$ das instabile Photoprodukt zu Beginn der Messung bereits nahezu vollständig zurückrelaxiert ist, kann es bei der weiteren Auswertung vernachlässigt werden. Das stabile Photoprodukt dagegen führt zu einer nichtverschwindenden Restlochfläche (für $t \rightarrow \infty$), die Restfläche der Antilöcher wird negativ sein (d.h. es entwickeln sich Seitenlöcher). Die Restloch- und -antilochfläche hängt wesentlich von der Badtemperatur und der Tunnelaufspaltung ab und ist daher auf rechnerischem Wege mangels Daten nicht zu ermitteln. Für eine Auswertung wird dieser Offset jedoch benötigt, da ansonsten keine sinnvollen Relaxationszeiten der Methylgruppe ermittelt werden können.

Abhilfe schafft die gleichzeitige Betrachtung von Loch- und Antilochflächen. Beide relaxieren mit derselben Zeitkonstante τ_M . Die Summe aus Loch- und Antilochflächen (letztere negativ gerechnet) ist die Fläche, die dem stabilen Photo-

produkt zugeschrieben wird. Sie ist notwendigerweise konstant. Mit diesen beiden Randbedingungen kann im Fit die Restfläche als Parameter freigelassen werden, sie läßt sich aus der Bedingung, daß Loch und Antilöcher mit derselben Zeikonstante relaxieren, zuverlässig ermitteln.

In Abbildung 4.4 sind die ermittelten Relaxationsraten der Methylgruppe, aufgetragen über der Badtemperatur in einer Log–Log–Skalierung, dargestellt. Oberhalb von ca. 6 K beschreibt ein Orbach–Fit die Daten gut. Für $T > 5$ K lassen sich die Daten mit Hilfe eines Raman–Prozesses allerdings noch besser anpassen.

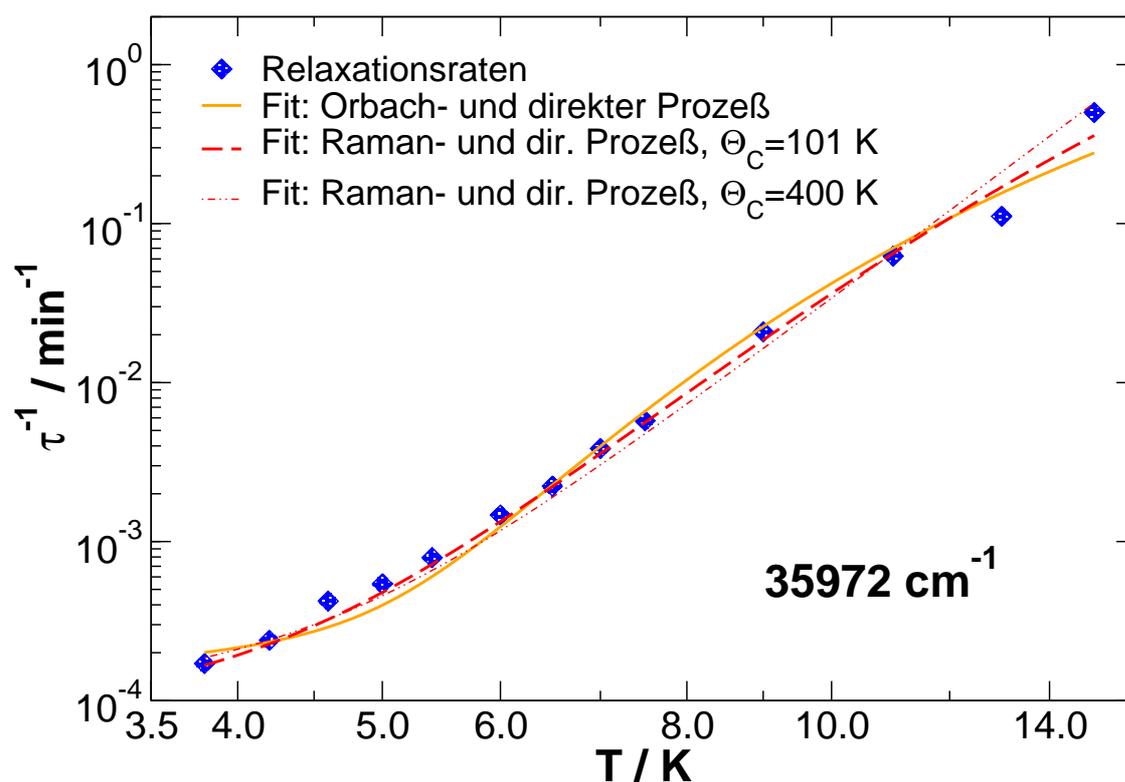


Abbildung 4.4: Relaxationsraten über Temperatur für Site 1 in einer Log–Log–Auftragung. Fitkurven für einen kombinierten direkten und Orbach– (orange) oder direkt–Raman–Prozesse (rot, gestrichelt) werden ebenfalls dargestellt. Für den Raman–Prozess werden Fits mit $\Theta_C = 101$ und 400 K gezeigt.

Die vergleichsweise hohen Raten unterhalb von 5 K sind nicht mit Hilfe von Orbach– oder Raman–Prozessen erklärbar. Auch Kombinationen aus Raman und Orbach oder Doppel–Orbach zeigen nur unzureichende Resultate, zumal bei Doppel–Orbach–Fits nur Kombinationen von Librationsenergien erlaubt sind, die zu derselben Potentialstärke V_3 gehören: Orbach– Aktivierungsenergien sind grundsätzlich die $\mathbb{E}_1 \leftarrow \mathbb{E}_0$ -, $\mathbb{A}_1 \leftarrow \mathbb{A}_0$ - und ggf. höhere Anregungen.

Gute Fitergebnisse erhält man, wie in Abbildung 4.4 aufgezeigt, mit Hil-

fe eines kombinierten direkten und Orbach-Prozesses mit den Vorfaktoren $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ (direkter Prozeß) bzw. $12,4 \text{ min}^{-1}$ (Orbach-Prozeß) und einer Librationsenergie von $7,6 B$. Setzt man diesen Wert gleich der $E_1 \leftarrow E_0$ -Anregung (die energetisch niedrigste Librationsanregung) und diagonalisiert den Rotator-Hamiltonian, so errechnet man eine Potentialhöhe von $14,5 B$ und damit eine Tunnelaufspaltung von $0,3 B$ oder 46 GHz. Dies ist in Anbetracht der gemessenen Loch-Antiloch-Aufspaltung von 8,3 GHz ein durchaus realistischer Wert.

Die in Abbildung 4.4 gestrichelt gezeichnete Kurve eines kombinierten direkten und Raman-Prozesses zeigt im Temperaturbereich zwischen 3,8 und 15 K eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Relaxationsraten als der direkte und Orbach-Prozeß. Im Rahmen der Meßgenauigkeit muß allerdings auch der Orbach-Prozeß in die Diskussion mit einbezogen werden. Man erhält als Raman-Vorfaktor $R_R = 565 \text{ min}^{-1}$, $\Theta_C = 101 \text{ K}$, als Vorfaktor für den direkten Prozeß $R_D = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Würger⁵² berechnet zwar die Grenztemperatur zwischen dem Raman- und Orbach-dominierten Regime zu ca. 6 K. Dieser Wert hängt jedoch stark von der Debye-Temperatur ab und ist daher variabel. Der im Fit ermittelte Wert für Θ_C ist außerdem sehr ungenau, wie am Beispiel eines zweiten Raman-Fits in Abbildung 4.4 verdeutlicht wird: Auch mit $\Theta_C = 400 \text{ K}$ lassen sich die Daten gut bzw. nach wie vor besser beschreiben als durch einen Orbach-Prozeß.

Aufgrund der Tatsache, daß die Debye-Temperatur im Fit in einem weiten Bereich frei gewählt werden kann, ohne das Ergebnis signifikant zu verschlechtern, kann auf der Basis der Anzahl im Fit benötigter Parameter dem kombinierten direkten und Raman-Prozeß Präferenz gegeben werden. Hier werden effektiv nur zwei Parameter benötigt (Vorfaktoren des direkten und des Raman-Prozesses), während für den direkten und Orbach-Prozeß drei Variablen notwendig sind (Vorfaktoren des direkten und Orbach-Prozesses sowie die Librationsenergie). Im Gegensatz zu Θ_C beim Raman-Fit ist der Einfluß von E_{Lib} auf die Qualität des Orbach-Fits sehr hoch. Ein eindeutiger Nachweis ist dies jedoch sicher nicht.

Eine Überprüfung der hier favorisierten Relaxationsprozesse wäre durch eine Erweiterung des Temperaturbereiches teilweise möglich. Allerdings erlaubt die Meßmethode in diesem Fall weder Meßpunkte oberhalb von 15 K — hier brechen die Lochtiefen ein, vermutlich aufgrund stark überlappender Loch- und Antilochflanken — noch unterhalb von 3,8 K — hier wird $\tau_P \approx \tau_M$, was eine sichere Zuordnung der gemessenen Raten erschwert. Beide Temperaturbereiche ($> 15 \text{ K}$ und $< 3,8 \text{ K}$) sind letztendlich sehr interessant: Oberhalb von 15 K sollte ein Orbach-Prozeß mit der nächsthöheren Librationsanregung als Aktivierungsenergie sichtbar werden, woraus sich mit relativ großer Genauigkeit auch das Rotatorpotential V_3 und somit die Tunnelaufspaltung δ berechnen ließe. Unterhalb von 3,8 K wird die Dominanz des direkten Prozesses stärker, womit die Zuordnung der Relaxationsprozesse abgesichert sowie die Berechnungen und Näherungen von Würger⁵² überprüft werden könnten.

4.2 Site 3: Bande bei 36077 cm^{-1}

Die hohe optische Dichte der Bande bei 36077 cm^{-1} läßt qualitativ bessere Spektren und damit ein höheres Signal- / Rausch- Verhältnis erwarten als bei Site 1. Die Erwartungen werden jedoch nicht vollständig erfüllt, weil Lochtiefen über 20% der Bandenhöhe aufgrund der Verbreiterungseffekte und dem niedrigen Loch-Antiloch-Abstand von 5.1 GHz zu einem Überlapp von Loch und Antilöchern führen. Dennoch ist eine Auswertung sowohl der Loch- als auch der Antilochflächen in Wartezeitexperimenten problemlos möglich. Wie bei Site 1 jedoch vereitelt eine zu kleine Tunnelaufspaltung eine Berechnung von δ aus dem Verhältnis der Antilochflächen.

Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft einen Scan nach dem Einbrennen des Lochs bei 4,6 K. Im Insert ist die Entwicklung der Lochfläche sowie der Summe der Antilochflächen für $T = 5 \text{ K}$ dargestellt. Die Summe der Antilochflächen und damit der Anteil der durch Kernspinkonversion im Triplett-Zustand erzeugten Lochfläche liegt bei ca. 80 %. Die verbleibenden 20 % sind auf ein nicht-photochemisch oder photochemisch erzeugtes Photoprodukt zurückzuführen, das im Gegensatz zu dem in Site 1 gefundenen, stabilen Zustand bei allen relevanten Temperaturen eine endliche Lebensdauer hat.

Dieses instabile Photoprodukt wird offensichtlich nicht aus $|T_1\rangle$ bevölkert. Andernfalls müßte bei einem Anteil von immerhin 20 % an der Lochfläche gleichzeitig mit der Relaxation des Photoprodukts bei der Entwicklung der Antilochflächen ein Bereich mit reduzierter Flächenabnahme, evtl. sogar ein Anstieg der Antilochfläche, erkennbar sein. Kernspinkonversion im Triplett-Zustand und ein nicht-photochemischer Brennprozeß laufen also parallel und konkurrierend zueinander ab.

Die Photoproduktlebensdauer ergibt sich durch einen Exponentialfit an die Summe aus Loch- und Antilochflächen (letztere negativ gerechnet). Sie ist bei allen Temperaturen kleiner als τ_M , siehe Tabelle 4.1, die Antilochfläche muß also für $t \rightarrow \infty$ gegen Null gehen.

T / K	4.6	5.0	5.4	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	9.0	10.0
τ_P / min^{-1}	4224	1770	997	525	246	141	118	50	34	12
τ_M / min^{-1}	15211	7503	4087	2209	1005	615	525	234	121	55

Tabelle 4.1: Photoprodukt- und Spinkonversionslebensdauern über Temperatur in Site 3.

Eine Plausibilitätsprüfung der im Fit ermittelten Photoproduktlebensdauern ist sehr einfach möglich: Moleküle in $|P\rangle$ können nur thermisch aktiviert zurückrelaxieren. Die gefundenen temperaturabhängigen Photoproduktlebensdauern

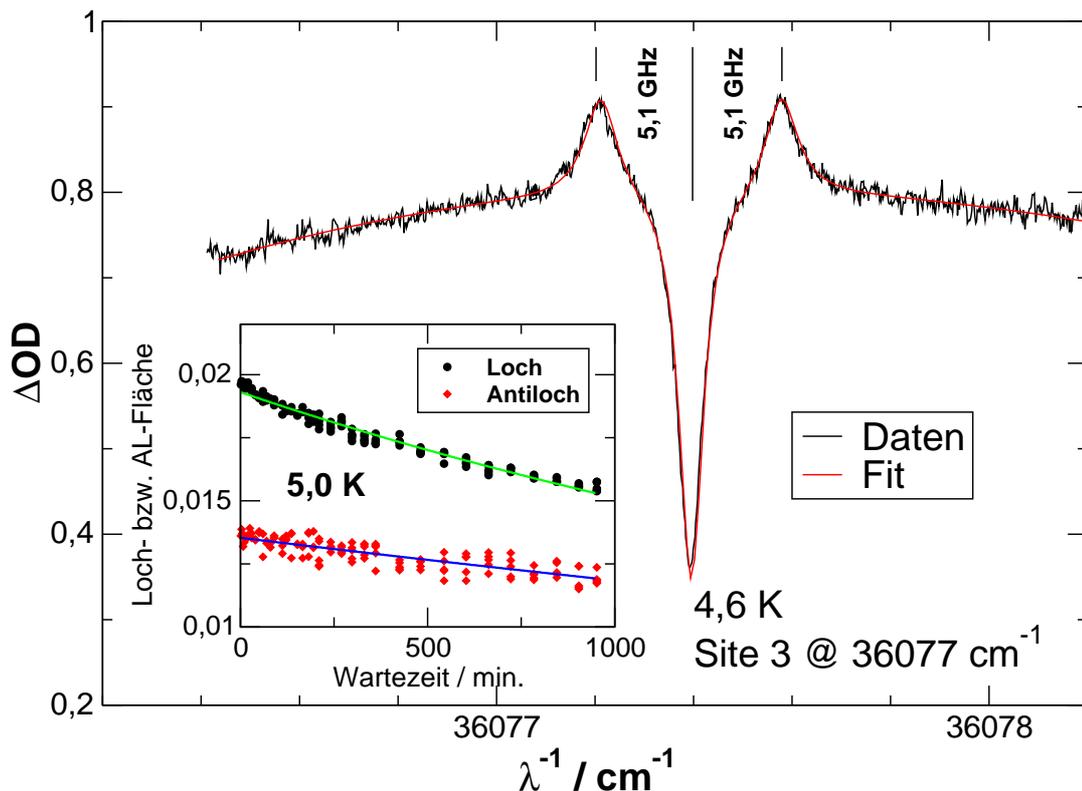


Abbildung 4.5: Absorptionsspektrum mit Loch und Antilöchern mit einem Abstand von $|\delta - \delta^*| = 5.1\text{ GHz}$ zum Loch. Der Insert zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Lochfläche sowie der Summe der Antilochflächen. Die Summe der Antilochflächen beträgt nur ca. 80 % der Lochfläche.

müssen also einem Arrhenius-Gesetz gehorchen. In Abbildung 4.6 sind die Relaxationsraten des Photoprodukts in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Ein Arrhenius-Fit ermittelt eine Aktivierungsenergie von ca. 48 K oder $6,3\text{ B}$, ein vergleichsweise niedriger Wert. Der Arrhenius-Vorfaktor beträgt $6,7\text{ min}^{-1}$. E_A ist also für moderate bis hohe Werte von V_3 niedriger als typische Librationsanregungen. Würde die Methylgruppe durch einen Orbach-Prozess relaxieren, so müßten die Kurven von $\tau_M(T)$ und $\tau_P(T)$ stark unterschiedliche Steigungen aufweisen, sie würden sich sehr wahrscheinlich im untersuchten Temperaturbereich schneiden. Dies ist jedoch nicht der Fall, was gegen das Vorherrschen eines Orbach-Prozesses bei der Relaxation der Methylgruppe spricht.

Da die Antiloch-Restflächen (für $t \rightarrow \infty$) für alle relevanten Temperaturen verschwinden, ist die Änderung der Antilochfläche mit der Zeit ein zuverlässiges Maß für die Kernspinkonversionsrate der Methylgruppe. Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis der anhand der Antilochdaten angefertigten Ratenfits.

In Site 3 lassen sich die gefundenen Relaxationsraten im Temperaturbereich $4,6\text{ K} < T < 11\text{ K}$ eindeutig einem Raman-Prozess zuordnen. Alle Versuche, den

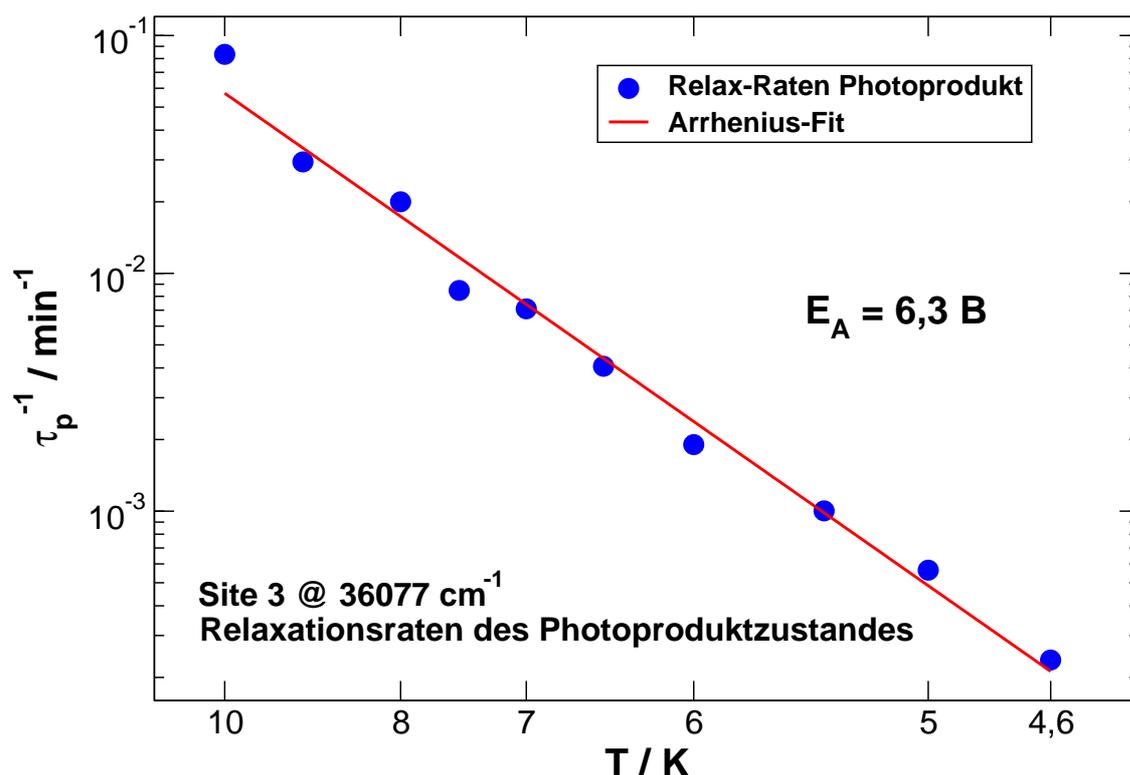


Abbildung 4.6: Relaxationsraten des Photoproduktzustandes in Site 3 mit einem Arrhenius-Fit. Die Aktivierungsenergie für die Rückrelaxation beträgt ca. 48 K oder 6,3 B.

Verlauf der Datenpunkte in Abbildung 4.7 mit Hilfe von Orbach- und direktem Prozeß zu reproduzieren, schlagen fehl. Selbst ein direkter Prozeß kombiniert mit zwei Orbach-Prozessen zeigt nur schlechte Übereinstimmung mit den Daten, sofern man die Auswahl von Aktivierungsenergien bei den Orbach-Anteilen auf Wertepaare einschränkt, die den $E_1 \leftarrow E_0$ - und $A_1 \leftarrow A_0$ -Anregungen zu identischer Potentialhöhe entsprechen.

Trotz dieser eindeutigen Zuordnung wäre für die Absicherung der Präferenz für einen Raman-Prozeß im Temperaturbereich 4.6 bis 11 K, wie auch bei Site 1, die Kenntnis der Tunnelaufspaltung δ sowie Messungen bei Temperaturen unter 4.6 K und über 14 K wichtig bzw. notwendig. Mit Hilfe von δ kann ein Orbach- oder Doppel-Orbach-Prozeß mit reduziertem Parametersatz berechnet werden, da die Aktivierungsenergien bekannt sind. Als freie Fitparameter treten also nur noch Skalierungsgrößen auf, was einen erheblichen Teil der Unsicherheit bei der Zuordnung der dominanten Relaxationsprozesse eliminiert. Ein größerer Temperaturbereich bei der Messung erleichtert die Zuordnung von Relaxationsprozessen noch einmal erheblich. Mit den für Site 3 gefundenen Spinkonversionsraten kann dennoch zumindest für einen mittleren Temperaturbereich, der deutlich über 6 K hinausgeht, ein Raman-Prozeß postuliert werden.

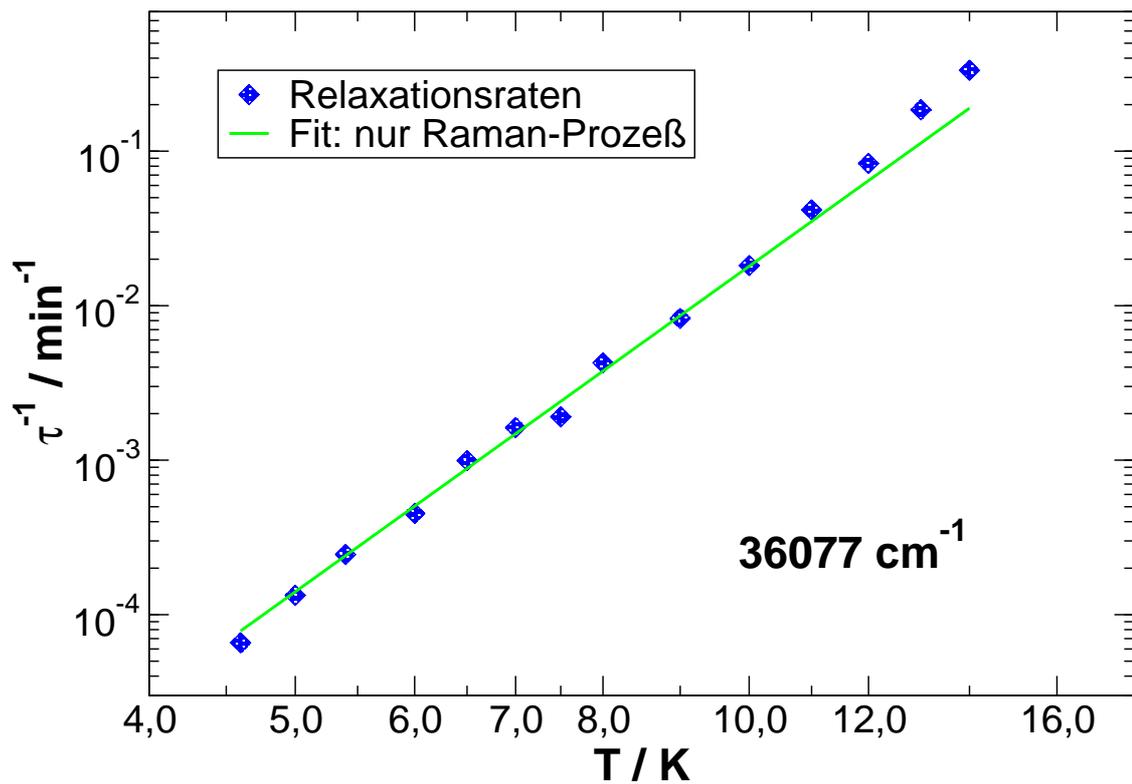


Abbildung 4.7: Relaxationsraten der Methylgruppe über Temperatur in Site 3. Die durchgezogene grüne Linie repräsentiert einen Raman-Fit an die Datenpunkte. Oberhalb von ca. 11 K wird offensichtlich ein aktivierter Prozeß dominant. Die Anzahl der Datenpunkte ist jedoch für eine quantitative Untersuchung des Orbach-Prozesses nicht ausreichend.

Die sichere Zuordnung eines Raman-Prozesses oberhalb von 4.6 K in Site 3 bildet ein weiteres Indiz dafür, daß auch in Site 1 zumindest im mittleren Temperaturbereich ein Raman-Prozeß dominiert: Für vergleichsweise niedrige Tunnelaufspaltungen, wie sie in Site 1 und Site 3 offensichtlich vorliegen, ist die Grenztemperatur zwischen dem Raman- und dem Orbach-dominierten Regime nur schwach von V_3 oder δ abhängig. Ein starker Einfluß der Debye-Temperatur liegt jedoch immer vor, und diese sollte in beiden Sites weitgehend identisch sein. Somit ist auch in Site 1 das Vorherrschen eines Raman-Prozesses in einem ähnlichen Temperaturbereich zu erwarten wie in Site 3.

4.3 Tunnelaufspaltung und Relaxationsverhalten in Site 2

Site 2 zeigt mit 33 GHz eine erstaunlich große Loch–Antiloch–Aufspaltung. Im Gegensatz zu den beiden anderen untersuchten Sites ist es hier möglich, mit Hilfe der in Abschnitt 2.3.2 erläuterten Methode die Tunnelaufspaltung δ mit hoher Genauigkeit spektral selektiert zu messen. Auch die Auswertung der Wartezeitexperimente ist in Site 2 problemlos und eindeutig möglich, weil der Lochbrennvorgang ausschließlich auf Spinkonversion im Triplett–Zustand zurückzuführen ist: Die Summe aus Loch– und Antilochflächen (letztere negativ gerechnet) ist im Rahmen der Meßfehler gleich 0. Außerdem bedingt ein günstiges Verhältnis aus Brenneffizienz, Loch–Antiloch–Abstand und optischer Dichte der Bande ein für Lochbrennexperimente ausgezeichnetes Signal– / Rausch– Verhältnis im Scan.

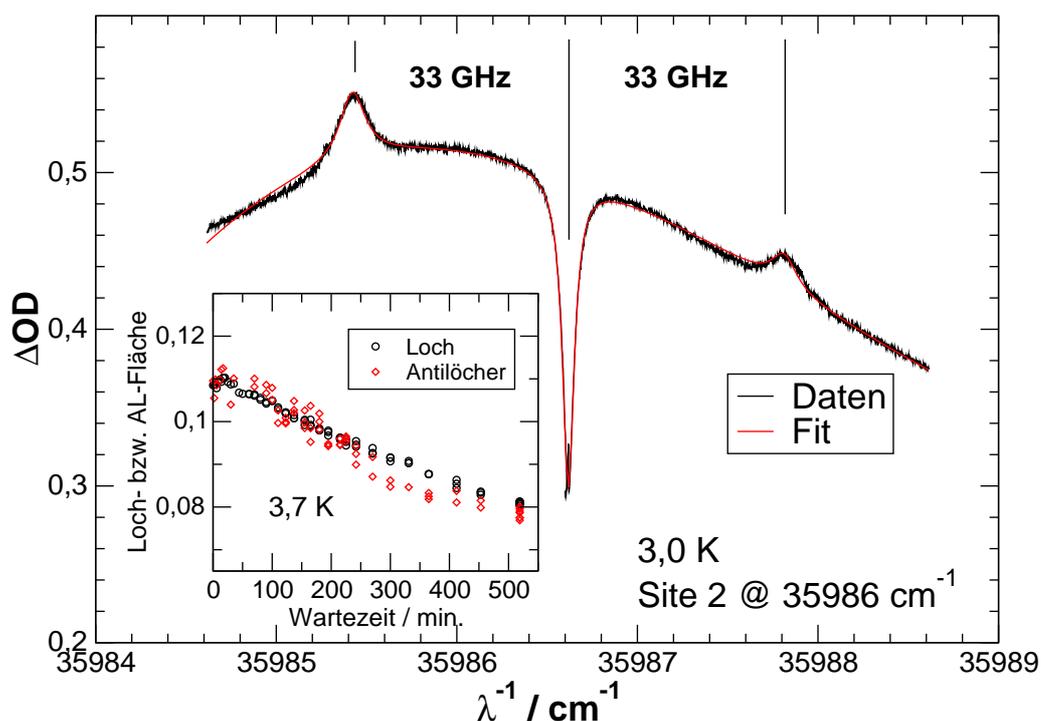


Abbildung 4.8: Absorptionsspektrum unmittelbar nach dem Lochbrennen bei 3,0 K in Site 2. Der Insert zeigt beispielhaft die zeitliche Entwicklung der Lochfläche sowie der Summe der Antilochflächen bei 3,7 K. Loch– und Antilochflächen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch.

Abbildung 4.8 zeigt ein Absorptionsspektrum der Bande bei 35987 cm^{-1} unmittelbar nach dem Einbrennen des Lochs bei 3,0 K. Im Inset ist die zeit-

liche Entwicklung der Loch- und Antiloch-Flächen am Beispiel des 3,7 K-Wartezeitexperiments dargestellt.

Der Loch-Antiloch-Abstand ist mit 33 GHz nur wenig kleiner als der von Orth an Dimethyl-*s*-Tetrazin in *n*-Oktan bisher größte gemessene Wert von 37 GHz. Durch Fit der ermittelten Werte für $|\delta - \delta^*|$ von protonierter und perdeuterierter Methylgruppe in derselben Wirtsmatrix *n*-Oktan unter der Voraussetzung, daß beide dasselbe Potential V_3 erfahren, ermittelte Orth eine Tunnelaufspaltung der protonierten Methylgruppe von 121,2 GHz oder $0,77 B^{48}$. Werte für V_3 in $|S_0\rangle$ und $|S_1\rangle$ ergeben sich damit zu 814 GHz ($5,2 B$) bzw. 1402 GHz ($9,0 B$), so daß lediglich der niedrigste Librationszustand innerhalb des Potentialtopfes liegt (die Werte wurden auf die von K. Orth⁴⁸ abweichende Definition des V_3 -Potentials in Gleichung 1.1 umgerechnet).

4.3.1 Messung der Tunnelaufspaltung δ

Wenn auch keine direkte Korrelation zwischen dem Loch-Antiloch-Abstand und der Tunnelaufspaltung besteht — $|\delta - \delta^*|$ gibt lediglich eine minimale Aufspaltung vor —, so ist in Site 2 von *p*-Chlortoluol in Cyclohexan, ähnlich wie bei Dimethyl-*s*-Tetrazin in *n*-Oktan, dennoch eine große Tunnelaufspaltung zu erwarten. Eine Anwendung der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Methode mit $T_e = 9,0$ K, $T_w = 5,0$ K und $T_b = 3,0$ K führt denn auch auf das in Abbildung 4.9 dargestellte Ergebnis. Die Wahl der Equilibrierungs- (T_e), Warte- (T_w) und Brenntemperatur (T_b) ergibt sich aus den entsprechenden Relaxationsraten (s.u.) sowie der Bedingung, daß $kT_e > \delta$ sowie $kT_w \lesssim \delta$, damit ein Temperatursprung von T_e nach T_w eine signifikante Änderung der Equilibriums-Populationsfaktoren bedingt.

Für jeden Meßpunkt wurde die Probe zunächst bei $T_e = 9,0$ K equilibriert, indem die Temperatur in ca. 15 min von 77 K auf 9,0 K reduziert und dort für mindestens 60 min konstant gehalten wurde. Die Relaxationszeit der Methylgruppe bei 9,0 K beträgt ca. 15 min, so daß das thermische Gleichgewicht nach 60 min im Rahmen der ohnehin vorhandenen Temperaturschwankungen sicher erreicht ist. In einem Test war ein bei 9,0 K eingebranntes Loch nach 60 min Wartezeit nicht mehr nachweisbar.

Nach dem Equilibrieren wurde die Temperatur auf 5,0 K abgesenkt. Dies erfolgte so schnell, wie mit der Apparatur möglich, d.h. 5,0 K wurden innerhalb von ca. 20 s mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ K erreicht, eine Stabilisierung der Temperatur auf besser als $\pm 0,1$ K erfolgte innerhalb einer weiteren Minute. Die Relaxationszeit der Methylgruppe steigt beim Abkühlen von 9,0 K auf 5,0 K rapide von 15 min auf ca. 230 min an, so daß eine signifikante Änderung der Population während des Abkühlvorganges ausgeschlossen werden kann. Dies garantiert die wiederholgenaue Einstellung der Populationsfaktoren unmittelbar nach dem Erreichen der Wartetemperatur von $T_w = 5,0$ K. Der Einfluß geringfügig unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten läßt sich unter Zuhilfenahme der Relaxationsdaten (s.u.) leicht abschätzen. Er liegt weit innerhalb der Meßtoleranz und

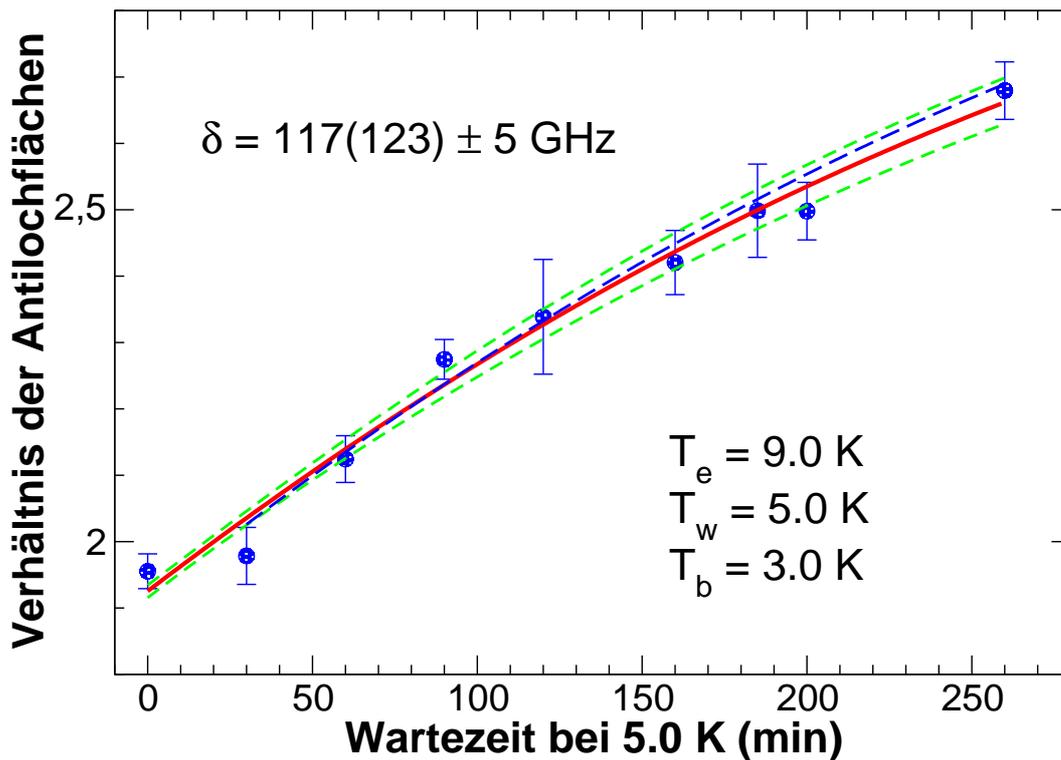


Abbildung 4.9: Das Verhältnis der Antilochflächen über Wartezeit bei $T_w = 5,0$ K in Site 2. Die Fehlerbalken entsprechen dem aus 10 Scans ermittelten statistischen Fehler des Lorentz-Fits der Antilöcher. Die rote Linie repräsentiert den Fit an Gleichung 2.16, die grünen, gepunkteten Linien das Toleranzband rein aufgrund der Unsicherheiten in T_e , T_w und τ_M . Blau, gestrichelt ist ein Fit an die Datenpunkte mit $t_w \geq 30$ min dargestellt, mit dessen Hilfe die Brauchbarkeit des Punktes mit $t_w = 0$ min geprüft werden sollte. Der in Klammern angegebene Wert für δ wurde ohne den Datenpunkt bei $t_w = 0$ min ermittelt.

wird daher im folgenden vernachlässigt.

Nach dem Erreichen und Stabilisieren der Wartetemperatur wurde diese für eine Zeit zwischen 30 und 260 min zur Messung von insgesamt acht Datenpunkten stabil gehalten. Ein neunter Datenpunkt mit einer Wartezeit von 0 min wurde durch direktes Abkühlen von $T_e = 9,0$ K auf die Brenntemperatur von $T_b = 3,0$ K erhalten. Dieser Punkt ist aufgrund der unterschiedlichen Abkühlbedingungen sicher ungenauer als die restlichen Werte. Auch hier sollten die Abweichungen in den Populationsfaktoren unmittelbar nach dem Abkühlen jedoch geringer sein als die Unsicherheit beim Fit der Antilochflächen, so daß der Punkt $t_w = 0$ min mit in die Berechnung einbezogen wird. Ein Fit der Daten ohne den Wert $t_w = 0$ min liefert mit $\delta = 123 \pm 5$ GHz kein signifikant verschiedenes Ergebnis, siehe Abbildung 4.9.

Nach einer variablen Wartezeit t_w bei 5,0 K, bzw. für $t_w = 0$ min unmittelbar nach

dem Equilibrieren der Probe, wurde die Temperatur auf $T_b = 3,0$ K weiter abgesenkt. Aufgrund der bei 3,0 K sehr langen Relaxationszeit der Methylgruppe von ca. 5000 min kann ausgeschlossen werden, daß sich die Populationsfaktoren innerhalb der Meßdauer von ca. 30 min signifikant ändern. Das Abkühlen von 5,0 K auf $3,0 \pm 0,5$ K dauerte ca. 30 s (direktes Abkühlen von 9,0 K ca. 40 s), Stabilisieren auf $3,0 \pm 0,1$ K weniger als 2 min.

Unmittelbar im Anschluß an die Stabilisierung der Probe bei 3,0 K wurde ein Loch eingebrannt. Die Brennposition war durch Messung der Laserposition mit Hilfe des internen Wavemeters des Autoscan-Lasers auf ± 100 MHz genau bekannt und im Rahmen dieser Genauigkeit für alle Meßpunkte identisch gleich $35986,620 \text{ cm}^{-1}$. Die Brenndauer betrug 20 min mit einer Leistung von ca. $5 \mu\text{W}$. Für jeden Datenpunkt wurden nach dem Brennen zehn Spektren mit einer Laserleistung von ca. 25 nW aufgezeichnet.

Für die weitere Auswertung wurden die Spektren zunächst im Bereich um die Antilöcher herum durch Lorentz-Funktionen gefittet. Die Basislinienanpassung erfolgte durch Parabeln. Ein Fit des gesamten Spektrums zeigte teilweise im Bereich um die Antilöcher herum Abweichungen der Basislinie zwischen Messung und Fit, was Ungenauigkeiten in den ermittelten Antilochflächen zur Folge hatte. Aus diesem Grund erschien eine Einschränkung des im Fit verwendeten Bereichs der Spektren auf ± 10 GHz um die Antilochzentren herum sinnvoll. Diese Maßnahme erhöhte die Präzision des Basislinien-Fits erheblich und verbesserte entsprechend auch das Ergebnis der Messung (geringere statistische Streuung der Datenpunkte).

Die ermittelten Antilochflächenverhältnisse wurden anschließend mit Hilfe von Gleichung 2.16 gefittet. Aufgrund der geringen Zahl von Parametern (ein Skalierungsparameter sowie die Tunnelaufspaltung δ) sollte die Qualität des Fits selbst bei relativ schlechten Daten noch mehr als nur eine Abschätzung von δ erlauben. Im Fall von *p*-Chlortoluol in Cyclohexan dagegen liegt bereits ein akzeptables Signal- / Rausch- Verhältnis bei den Antilochflächenverhältnissen vor, was die Bestimmung der Tunnelaufspaltung mit einer Genauigkeit von besser als 5 % erlaubt. Die Fitprozedur errechnet eine Tunnelaufspaltung von 117 GHz (123 GHz bei Weglassen des Datenpunktes mit $t_w = 0$ min), der Vorfaktor liegt bei 1,03 (0,99).

Als Basis für eine Fehlerabschätzung dient der statistische Fehler aus den 10 Scans, die für jeden Datenpunkt durchgeführt wurden. Die Fehlerbalken in Abbildung 4.9 geben entsprechend die Standardabweichung des arithmetischen Mittels der Daten an. Mit Hilfe dieser Informationen ist es möglich, den auf der Unsicherheit im Fit beruhenden Fehler in der ermittelten Tunnelaufspaltung zu berechnen. Er beträgt in der vorliegenden Messung 3 GHz. Die Relaxationszeit bei $T_w = 5,0$ K wird in einem gesonderten Experiment mit einer Genauigkeit von besser als 10 % gemessen. Die Wiederholgenauigkeit von T_e und T_w ergibt sich aus verschiedenen Relaxationsmessungen zu $< 0,1$ K. Ungenauigkeiten wirken sich, abgesehen von den Populationsfaktoren, auch auf die Relaxationszeit der Methylgruppe aus. Diese ändert sich bei Temperaturschwankungen von

± 0.1 K um ca. ± 25 min, woraus sich eine gesamte Unsicherheit für τ_M von $\pm \sqrt{(0,1 \cdot 230 \text{ min})^2 + (25 \text{ min})^2} = \pm 34$ min ergibt.

Für die Fehlerrechnung wird die Unsicherheit von τ_M ebenso wie die Toleranzen in der Badtemperatur T_w bzw. T_e zunächst durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung in Gleichung 2.16 übernommen. Das entsprechende Toleranzband ist in Abbildung 4.9 grün gepunktet dargestellt. Die Auswirkung dieser Toleranzen auf den ermittelten Wert von δ wird dann wieder durch einen Fit berechnet. Es ergibt sich eine zusätzliche Unsicherheit von ± 4 GHz, insgesamt also $\Delta\delta \approx \sqrt{(3 \text{ GHz})^2 + (4 \text{ GHz})^2} = 5$ GHz. Weitere Fehlermöglichkeiten resultieren hauptsächlich aus meßtechnisch bedingten Randbedingungen, die einzeln bewertet werden müssen:

- Systematische Fehler bei der Temperaturmessung. Diese können auftreten, weil die Temperaturfühler ca. 30 mm oberhalb der Probe angebracht sind und sich das He-Gas beim Vorbeiströmen an der Probe möglicherweise geringfügig erwärmt. Dieser Fehler tritt jedoch auch bei der Messung der Relaxationszeiten auf, so daß von der systematischen Abweichung nur die Populationsfaktoren betroffen sind. Da der Temperaturfühler an einem massiven Kupferblock, der auch die Probe thermisch kontaktiert, befestigt und die Probenkammer von einem Kupfermantel umschlossen ist, wird jedoch davon ausgegangen, daß der Temperaturgradient innerhalb der Probenkammer deutlich unter 0.1 K liegt.
- Lokale Erwärmung der Probe während des Brennvorgangs. Dies würde zu einer schnelleren Relaxation der Methylgruppe während des Brennens und damit verfälschten Meßergebnissen führen. Die Laserleistung während des Brennens wurde so niedrig gewählt, daß eine Erwärmung der Probe um mehr als 0.1 K ausgeschlossen werden kann.
- Laserdrift und dadurch bedingt Abweichungen in der Brennposition zwischen den einzelnen Datenpunkten. Durch Verwendung des internen Wavemeters des Autoscan-Lasers war es möglich, diese Drift auf unter 100 MHz zu beschränken. In Anbetracht der Breite der inhomogenen Bande ist diese Abweichung sicher vernachlässigbar.
- Einfluß unterschiedlicher Lochtiefen. Wie in Abschnitt 2.2.2 angesprochen, wächst das Loch in der \mathbb{E} -Bande schneller als in der \mathbb{A} -Bande, so daß das höherenergetische Antiloch schneller sättigt. Dies führt bei Lochtiefen > 10 % der Bandenhöhe zu einem brennenergieabhängigen Verhältnis der Antilochtiefen. Um nicht auf ein gutes Signal-/Rausch-Verhältnis aufgrund von tiefen Löchern verzichten zu müssen, wurde im Experiment sichergestellt und für jeden Datenpunkt nachgeprüft, daß die Tiefen aller gebrannten Löcher sich um weniger als 10% unterscheiden.

Bei den genannten Punkten handelt es sich ausschließlich um systematische Fehler, die daher nicht in die oben skizzierte Fehlerrechnung einfließen können.

Bis auf die Auswirkung unterschiedlicher Lochtiefen sind die Fehlerquellen jedoch sicher vernachlässigbar. Der letzte Punkt dagegen hat vermutlich erheblichen Anteil an der Streuung der Datenpunkte um die Fitkurve in Abbildung 4.9 und gewinnt damit teilweise statistischen Charakter. Sein Einfluß wird in der Fehlerrechnung berücksichtigt. Zu allgemeinen Betrachtungen über den Effekt unterschiedlich tief gebrannter Löcher auf das Meßergebnis sei auf die Simulationen im Abschnitt 2.2.2 verwiesen.

Wegen $|\delta - \delta^*| = 33$ GHz und mit der Bedingung, daß $\delta^* < \delta$, erhält man $\delta^* = 84$ GHz oder $0,54 B$. Durch Diagonalisieren des Rotator-Hamiltonians ermittelt man aus der gemessenen Tunnelaufspaltung von $\delta = 117 \pm 5$ GHz bzw. $\delta^* = 84 \pm 6$ GHz eine Potentialhöhe $V_3 = 872 \pm 80$ GHz, und analog für $|S_1\rangle$ $V_3^* = 1405 \pm 110$ GHz.

Nicht berücksichtigt ist bei dieser Berechnung der Einfluß des besonders in $|S_1\rangle$ nicht zu vernachlässigenden V_6 -Anteils am Rotatorpotential, das — abhängig vom nicht meßbaren Winkel zwischen den V_3 - und V_6 -Beiträgen — einen systematischen Fehler durch das Vernachlässigen von V_6 beim Diagonalisieren bedingt. Mangels Kenntnis des Phasenwinkels ϕ zwischen V_3 und V_6 kann der Einfluß von V_6 lediglich im Rahmen einer zusätzlichen Fehlerabschätzung berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Diagonalisieren des erweiterten (mit V_3 - und V_6 -Anteil) Hamiltonians bei fest vorgegebener Tunnelaufspaltung δ für verschiedene Phasenwinkel ϕ . Bei vorgegebenem V_6 -Anteil errechnet sich so für jeden Phasenwinkel ein Wert für V_3 , und über Minimum, Maximum und Mittelwert dieser Kurve erhält man einen neuen Wert für V_3 mit Fehlerschranken.

Nun ist V_6 in der Probe leider nicht meßbar. Wie jedoch bereits im Theorie-Kapitel erwähnt, wird der Hauptanteil des V_6 -Beitrags nicht aus inter- sondern aus intramolekularen Wechselwirkungen resultieren. Diese sind im Falle *p*-Chlortoluol rein sechszählig und lassen sich in der Gasphase leicht messen^{11,20,21,75}. Entsprechende Literaturwerte existieren leider bisher nur für Toluol ($V_6 = 146$ GHz, $V_6^* = 791$ GHz)⁷⁵ und *p*-Fluortoluol ($V_6 = 146$ GHz, $V_6^* = 966$ GHz).²¹ Diese unterscheiden sich jedoch nur so wenig, daß man bei *p*-Chlortoluol für die intramolekularen Potentiale ähnliche Werte annehmen darf.

Geht man weiter davon aus, daß ein intermolekularer sechszähliger Beitrag zum Gesamtpotential vernachlässigbar ist, so kann man für die Fehlerabschätzung die V_6 -Werte aus den Gasphasenmessungen zugrundelegen. Für $\delta = 117$ GHz und $V_6 = 146$ GHz erhält man mit der beschriebenen Methode $V_3 = 877 \pm 21$ GHz, analog für $\delta^* = 84$ GHz und $V_6^* = 1000$ GHz $V_3^* = 1367 \pm 216$ GHz.

Insgesamt ergeben sich also für δ und V_3 in $|S_0\rangle$ und $|S_1\rangle$ mit den genannten Annahmen die in Tabelle 4.2 gelisteten Werte und Fehlerschranken. Die ermittelten Toleranzbereiche aus Meßfehlern und V_6 -Einfluß werden aufgrund des systematischen Charakters des V_6 -Beitrages nicht geometrisch, sondern direkt addiert.

	δ / GHz	δ / B	V_3 / GHz	V_3 / B
$ S_0\rangle$	117 ± 5	$0,747 \pm 0.032$	877 ± 100	$5,60 \pm 0,64$
$ S_1\rangle$	84 ± 6	$0,536 \pm 0.038$	1367 ± 330	$8,73 \pm 2,1$

Tabelle 4.2: Tunnelaufspaltung δ und V_3 -Potential mit Fehler-schranken für Site 2 entsprechend der Messung und Fehler-abschätzung, Erläuterungen siehe Text.

4.3.2 Relaxationsdynamik

Wie bereits erwähnt, beruht der Lochbrennprozeß in Site 2 — im Gegensatz zu Site 1 und 3 — ausschließlich auf Spinkonversion im Triplett-Zustand, so daß die Relaxationsdynamik allein mit Hilfe der Lochdaten ermittelt werden kann. Dies wurde durch die gleichzeitige Auswertung von Loch- und Antilochdaten der Wartezeitexperimente bei 3,3 und 3,7 K bestätigt, die im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Spinkonversionszeiten für das Loch und die Antilöcher ermitteln.

Beispiele für die Entwicklung der Lochfläche in Abhängigkeit von der Wartezeit sind in Abbildung 4.10 in einer halblogarithmischen Darstellung zu sehen. Deutlich ist das einfach-exponentielle Relaxationsverhalten zu erkennen. Aus der Steigung der Kurven ergibt sich die jeweilige Relaxationszeit. Im Einschub wird ein bei 4,6 K gebranntes Loch zu verschiedenen Wartezeiten dargestellt, wobei das Lochzentrum, dessen Position zeitunabhängig ist, für eine klarere Darstellung proportional zur Wartezeit gegen das Loch bei $t_w = 0$ verschoben wurde.

In Abbildung 4.11 sind die für Site 2 gemessenen Spinkonversionsraten der Methylgruppe in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Ohne Kenntnis der Tunnelaufspaltung (s.o.) wurde für den Temperaturbereich bis 8 K ein Raman-Prozeß angenommen⁵⁹, weil der Verlauf der Datenpunkte beim Raman-Prozeß mit dem kleinsten Parametersatz gefittet werden konnte. Die Raman-Fitkurve ist in Abbildung 4.11 gestrichelt, rot eingezeichnet.

Die Kenntnis der Tunnelaufspaltung sowie Meßdaten in einem nach oben erweiterten Temperaturbereich zwingen nun jedoch dazu, diese ursprüngliche Annahme zu revidieren: Oberhalb von 8 K sind die Daten mit Hilfe eines reinen Raman-Prozesses — wie erwartet — nicht mehr zu erklären. Der Versuch eines Fits mittels eines kombinierten Raman- und Orbach-Prozesses beschreibt die Daten — unabhängig von der gewählten Orbach-Aktivierungsenergie — nur sehr unbefriedigend.

Relativ gut paßt dagegen eine Kombination aus einem direkten und zwei Orbach-Prozessen. Die Anzahl freier Parameter läßt sich dabei auf drei (je ein Vorfaktor für direkt, Orbach 1 und Orbach 2) reduzieren, da die beiden Orbach-Aktivierungsenergien mit Hilfe der in einem eigenen Experiment ermittelten Tunnelaufspaltung zu 646 ($\mathbb{E}_1 \leftarrow \mathbb{E}_0$) und 1453 GHz ($\mathbb{A}_1 \leftarrow \mathbb{A}_0$), also den zur gemessenen Tunnelaufspaltung δ korrespondierenden Librations-

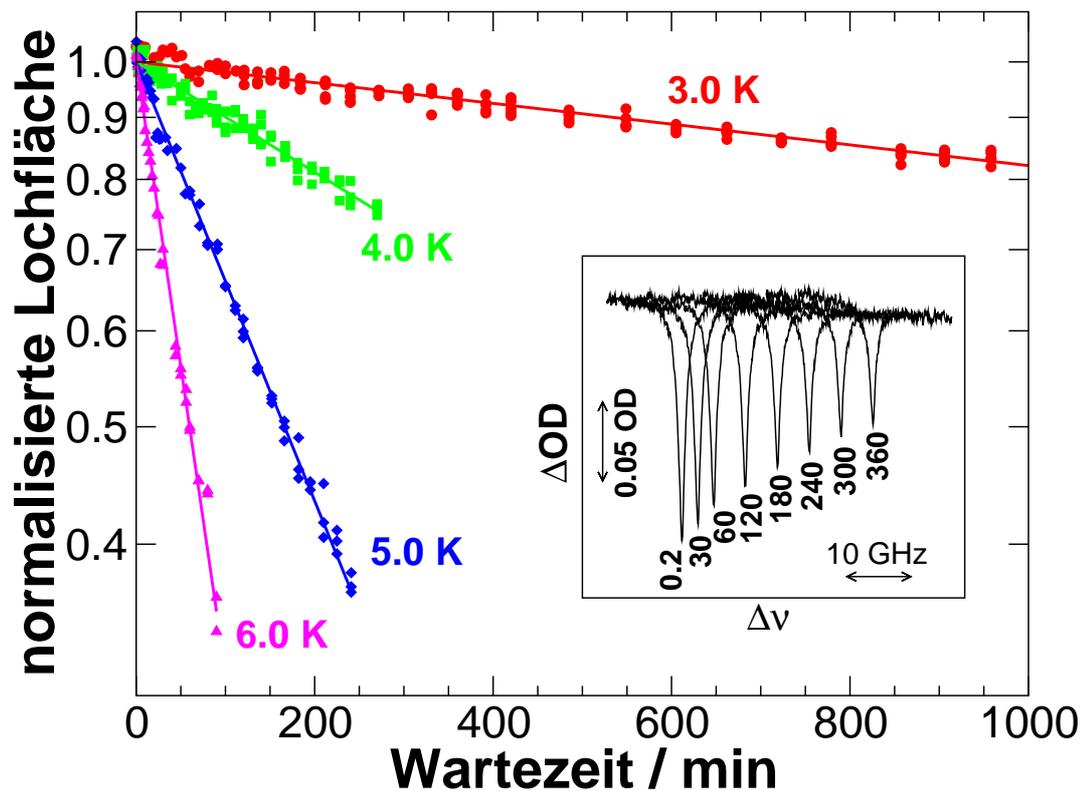


Abbildung 4.10: Zeitliche Entwicklung der relativen Lochfläche (bezogen auf die Lochfläche unmittelbar nach dem Brennen) für verschiedene Temperaturen in einer halblogarithmischen Darstellung. Bei allen Temperaturen zeigt die Relaxation der Methylgruppe ein einfach-exponentielles Verhalten. Der Insert zeigt die Entwicklung eines bei 4,6 K gebrannten Loches. Löcher zu verschiedenen Wartezeiten wurden entsprechend der Wartezeit gegen das Anfangsloch verschoben. Die Zahlen geben die Wartezeit des jeweiligen Loches in Minuten an.

anregungen, festgesetzt werden können. Die ermittelten Vorfaktoren betragen $R_D = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, $R_{O,1} = 1,63 \text{ min}^{-1}$ und $R_{O,2} = 81,1 \text{ min}^{-1}$.

Wenn das Debye-Modell für Phononen im Wirtsgitter gilt, sollte für das Verhältnis der Orbach-Vorfaktoren $R_{O,2}/R_{O,1} = \left(E_{\mathbb{A}}^1 - E_{\mathbb{A}}^0\right)^3 / \left(E_{\mathbb{E}}^1 - E_{\mathbb{E}}^0\right)^3$ gelten.⁵² Diese Bedingung ist nicht erfüllt. Betrachtet man jedoch die in Site 3 gefundene Debye-Temperatur von $\Theta_C = 101 \text{ K}$ und nimmt an, daß Site 2 ähnliche Phononenzustandsdichten aufweist wie Site 3, so liegt die Librationsanregung $\mathbb{A}_1 \leftarrow \mathbb{A}_0$ in der Nähe von $k\Theta_C$, so daß eine Gültigkeit des Debye-Modells möglicherweise nicht ganz gegeben ist. Außerdem führt der in $|S_0\rangle$ auf jeden Fall vorhandene intramolekulare V_6 -Beitrag zum Gesamtpotential zu Korrekturen an den Librationsenergien, die in der Berechnung in Abschnitt 4.3.1 mangels Kenntnis des Phasenwinkels ϕ zwischen V_3 und V_6 nicht berücksichtigt werden können. Die mangelnde Übereinstimmung bei den Vorfaktoren sollte daher nicht zu hoch be-

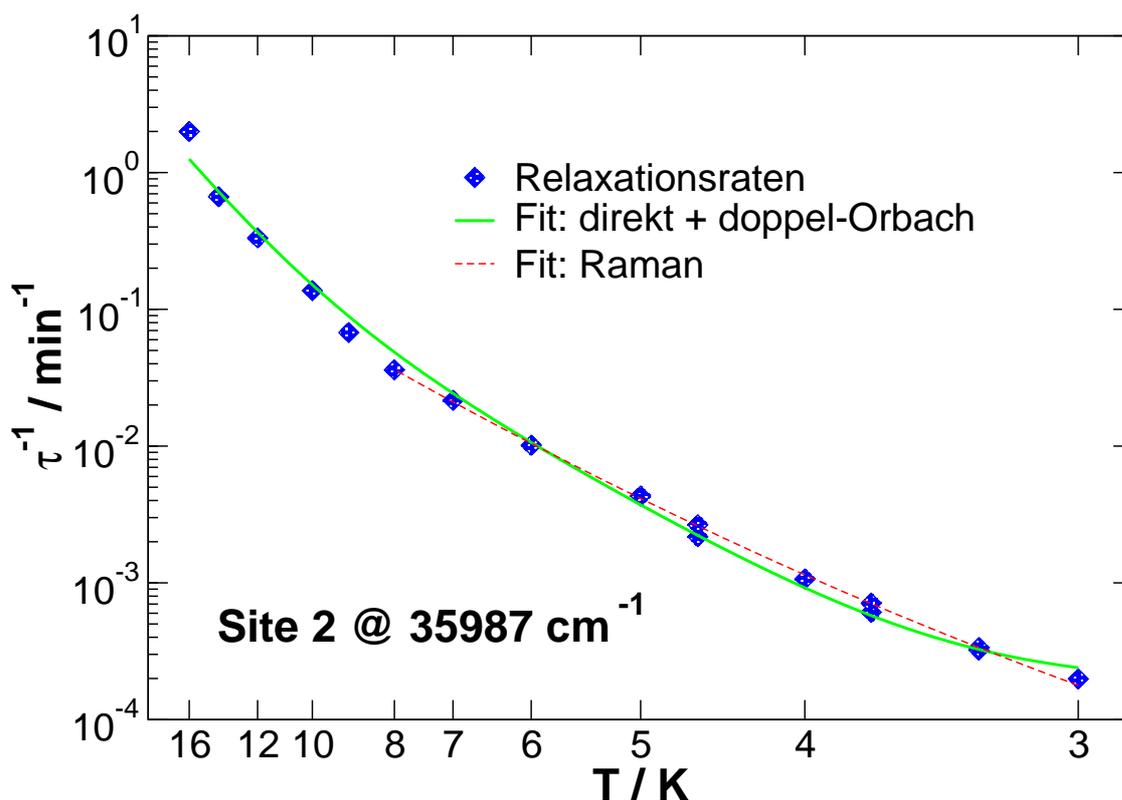


Abbildung 4.11: Relaxationsdaten für Site 2 in einer Arrhenius-Auftragung. Dargestellt sind die Meßdaten sowie Fitkurven für einen Raman-Prozeß im Temperaturbereich bis 8 K, sowie eine Kombination aus einem direkten und zwei Orbach-Prozessen mit Aktivierungsenergien von 646 bzw. 1453 GHz im gesamten Temperaturbereich von 3 bis 16 K.

wertet werden.

Die hier vorgestellten Daten repräsentieren die erste vollständige und unzweideutige Messung und Analyse der Spinkonversionsdynamik von Methylgruppen in fester Wirtsumgebung. Das insgesamt geschlossene Bild, das sich bei der Verwendung der gemessenen Tunnelaufspaltung für die Interpretation der Relaxationsdaten ergibt, bestätigt, daß die neu entwickelte Methode zur Messung der Tunnelaufspaltung qualitativ gute und für die Auswertung experimenteller Daten wertvolle Ergebnisse liefert.

Mit Hilfe dieses nun erstmals vollständigen Datensatzes ist eine eindeutige Charakterisierung von drei Relaxationsprozessen im Temperaturbereich von 3 bis 16 K möglich: ein direkter Prozeß zwischen 3 und 4 K, ein aktivierter Prozeß mit $E_A = 646$ GHz zwischen 4 und 8 K sowie ein zweiter Orbach-Prozeß mit einer Aktivierungsenergie von 1453 GHz oberhalb von 8 K.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Rotationstunneln von Methylgruppen. Diese sind an ein Probenmolekül gebunden, das seinerseits in geringer Konzentration in eine kristalline Matrix eingebettet wird. Als Sonde kommt *p*-Chlortoluol zum Einsatz, das in Cyclohexan gelöst und anschließend eingefroren wird. Cyclohexan bietet dem Dotanden verschiedene diskrete Einbaulagen an, die im Absorptionsspektrum durch eine Anzahl sehr schmaler Banden erkennbar sind.

Aufgrund der intrinsischen Symmetrie der Methylgruppe bedingt das Pauli-Prinzip Auswahlregeln für den Übergang zwischen verschiedenen Rotatorzuständen, analog wie auch im H₂-Molekül oder bei Methan. Es existiert eine direkte Korrelation zwischen der Symmetrie der Rotator-Wellenfunktion — \mathbb{A} oder \mathbb{E} — und dem Gesamtkernspin der Methylgruppe. Ein Wechsel der Rotatorsymmetrie bedingt daher eine Änderung des Gesamtkernspins, weshalb dieser Vorgang allgemein auch als Kernspinkonversion bezeichnet wird. Diese kann nur durch Prozesse induziert werden, die die Permutationssymmetrie brechen. Dazu gehören Wechselwirkungen, die den Kernspin enthalten. Bei tiefen Temperaturen laufen Relaxationen im Rotatorsystem daher nur mit außerordentlich geringen Raten ab.

Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung hindern die Methylgruppe an der freien Rotation. Bei tiefen Temperaturen führt sie nur noch Torsionsschwingungen (Librationen) aus; die Librationsenergien nähern sich mit wachsendem Hinderungspotential den Anregungen eines harmonischen Oszillators. Aufgrund des Überlapps der Protonen-Wellenfunktionen spalten die Librationsniveaus jedoch auf in je einen Zustand mit \mathbb{A} - und einen entarteten Zustand mit \mathbb{E}^a - bzw. \mathbb{E}^b -Symmetrie. Die Tunnelaufspaltung δ_n für das *n*-te Librationsniveau und insbesondere $\delta = \delta_0$ für die niedrigste Anregung ist ein Maß für die Höhe des Hinderungspotentials und somit ein charakteristischer Wert für das ganze System aus Methylgruppe und Umgebung. Die Kopplung der Rotatorzustände an die elektronischen Anregungen des Molekülgerüsts, an das die Methylgruppe kovalent gebunden ist, ermöglicht die Detektion von Rotatoranregungen auf spektroskopischem Wege.

Ähnlich wie auch bei der Spin-Gitter-Relaxation in Festkörpern treten bei der Relaxation zwischen den Symmetrieklassen der Methylgruppe drei Prozesse mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit auf. Welcher der Prozesse das

Relaxationsverhalten dominiert, hängt neben der Badtemperatur von der Tunnelaufspaltung und verschiedenen Materialparametern der Wirtsmatrix ab. Anhand einer Messung von Relaxationsraten in einem größeren Temperaturbereich ist der dominierende Prozeß aufgrund der völlig unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der drei Kandidaten identifizierbar. Für einen quantitativen Vergleich mit der Theorie muß jedoch als zentraler Parameter die Tunnelaufspaltung des niedrigsten Librationsniveaus bekannt sein, so daß nur mit einem vollständigen Datensatz (Relaxationsverhalten und Tunnelaufspaltung) unzweideutige Ergebnisse zu erwarten sind.

Das verwendete Meßverfahren, die Lochbrennspektroskopie, bietet gegenüber den etablierten Methoden (inelastische Neutronenstreuung und Kernspinresonanz) mehrere Vorteile:

- Für Relaxationsexperimente steht ein sehr großer dynamischer Bereich zur Verfügung, der die Messung von Relaxationszeiten zwischen wenigen Sekunden und vielen Tagen, unter guten Bedingungen sogar mehreren Wochen erlaubt. Dies entspricht selbst unter ungünstigen Umständen mindestens fünf Größenordnungen in der Zeit.
- Spektrales Lochbrennen ist spezialisiert auf die Untersuchung verdünnter Lösungen. Der Einsatz von molekularen Sonden, die in geringer Konzentration in einen Wirtskristall eingebracht werden, verhindert zum einen die Kopplung nah benachbarter Methylgruppen und somit unerwünschte Nebeneffekte. Zum anderen kann ein- und derselbe Sondentyp in verschiedenen Umgebungen verwendet werden, die Ergebnisse sind also besser vergleichbar.
- Während des Brennvorganges, der am Anfang jeder Messung steht, wird in der Probe ein thermisches Nichtgleichgewicht erzeugt, dessen Relaxation im Anschluß beobachtet werden kann. Dies ist bei Relaxationsmessungen ein entscheidender Vorteil gegenüber der inelastischen Neutronenstreuung, bei der Nichtgleichgewichte nur durch Temperatursprünge erzeugt werden können.
- Der apparative und organisatorische Aufwand ist bei der Lochbrennspektroskopie vergleichsweise gering. Die Verwendung variabler optischer Setups erlaubt darüberhinaus eine schnelle Reaktion auf veränderte Probeneigenschaften.

Eine direkte Messung der Tunnelaufspaltung war mit der Methode des spektralen Lochbrennens bisher nicht möglich. Um dennoch einen vollständigen Datensatz zu erhalten, wurde in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, das δ aus der zeitlichen Veränderung der Populationsfaktoren von \mathbb{A} - und \mathbb{E} -symmetrischen Zuständen nach einem Temperatursprung ermittelt. Gleichzeitig wurde ein hochauflösender CW-UV-Laser in Betrieb genommen, der eine völlig neue und erheblich größere Klasse von Sondenmolekülen erschließt, als bisher bei Experimenten im sichtbaren Spektralbereich zur Verfügung stand.

Die Beobachtung der Kernspinkonversion von Methylgruppen ist im System *p*-Chlortoluol in Cyclohexan in drei Sites möglich. In allen anderen Sites können zwar spektrale Löcher eingebrannt werden, man beobachtet jedoch keine Relaxation des Loches und auch keine für Methylgruppen typischen spektralen Merkmale wie Anti- oder Seitenlochpaare in charakteristischem Abstand zum gebrannten Loch. Die Ursache für diesen Umstand ließ sich nicht eindeutig ermitteln.

In allen drei verbleibenden Sites zeigen sich Antilöcher in charakteristischem Abstand vom Hauptloch. Dieser Abstand ist in jeder Site wie erwartet temperaturunabhängig, variiert aber sehr stark von Bande zu Bande. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Umgebung der Methylgruppe in den drei Sites deutliche Unterschiede aufweist, so daß die Stärke der Wechselwirkung zwischen Methylgruppe und Umgebung variiert.

Bei der Untersuchung des Relaxationsverhaltens der Methylgruppe konnten alle von der Theorie vorhergesagten Relaxationsprozesse, der direkte, Raman- und Orbach-Prozeß, nachgewiesen werden. Die Relaxationsraten variieren zwischen den Sites sehr stark: bei 4.6 K werden Relaxationsraten zwischen $2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und $7 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ gemessen.

In einer der drei untersuchten Banden wurde neben dem Relaxationsverhalten auch die Tunnelaufspaltung gemessen. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Informationen kann aus den Relaxationsdaten eindeutig der in jedem Temperaturbereich vorherrschende Kernspinkonversions-Prozeß identifiziert werden. Die Daten lassen sich schlüssig interpretieren. Ohne die Kenntnis der Tunnelaufspaltung hätte man in der betreffenden Bande aufgrund des limitierten Temperaturbereiches, der für die Messung zur Verfügung stand, einem Raman-Prozeß bei der Interpretation der Daten den Vorzug gegeben. Erst die Messung der Tunnelaufspaltung ermöglichte hier eine eindeutige Zuordnung: ein direkter Prozeß im Bereich $T < 4 \text{ K}$, und zwei Orbach-Prozesse mit Aktivierungsenergien, die den Librationsübergängen entsprechen, oberhalb von 4 K.

Dies stellt die erste dem Autor bekannte Messung dar, bei der mit einer nur schwach an der freien Rotation behinderten Methylgruppe zwei Orbach-Prozesse als dominierende Relaxationsprozesse nachgewiesen werden konnten. Bisherige Interpretationen favorisierten den Raman-Prozeß, weil dieser den Verlauf der Relaxationsraten mit einer deutlich geringeren Anzahl an Fitparametern wiedergibt. Er widerspricht allerdings den theoretischen Vorhersagen und ist bei genauerer Betrachtung — wie in dieser Arbeit geschehen — zumindest im vorliegenden Fall auch nicht zu halten.

Für die Zukunft hat der hier beschrittene Weg, mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie — besonders im UV — einen vollständigen Datensatz, d.h. Tunnelaufspaltung *und* Relaxationsraten, zu ermitteln, zweifellos Potential. Die Methode, δ aus der Veränderung der Populationsfaktoren nach einem Temperatursprung zu messen, ist zumindest bei großen Tunnelaufspaltungen, d.h. niedrigen Hinderungspotentialen, ein einfach und schnell durchzuführendes Verfahren, das

ausgezeichnete Resultate liefert. Die Untersuchung nahezu freier Methylgruppen birgt einigen Reiz, weil hier die Anregungsenergien für A_1 - und E_2 -symmetrische Zustände deutlich unterschiedlich sind und daher auch experimentell getrennt werden können. Auf der anderen Seite ist der Einfluß eines molekulinternes Potentials hier auch besonders hoch.

Eine mögliche Anwendung solcher Messungen besteht in der Berechnung quantitativer Atom-Atom-Potentiale für Molekulardynamik-Rechnungen, wie von Mark R. Johnson vor wenigen Jahren vorgeschlagen.²² Methylgruppen haben dabei gegenüber den bisher gängigen Verfahren wie IR-Spektroskopie den unschätzbaren Vorteil, daß sie nicht den Potentialverlauf auf relativ kurzen Strecken (entsprechend der Schwingungsamplitude) ausmessen, sondern über das Tunnelmatrizelement die Fläche unter der Potentialkurve. Bisher ist allerdings keine der etablierten Methoden in der Lage, bei einer ausreichend großen Zahl von Systemen präzise und verlässliche Daten zu liefern. Möglicherweise wird in naher Zukunft die Entwicklung bei mindestens einem der Verfahren weit genug gediehen sein, um die benötigte Leistung zu bringen, vielleicht sogar die Lochbrennspektroskopie. Nach Meinung des Autors allerdings wird der Durchbruch nur gelingen, wenn alle Parteien zusammenarbeiten und die Vorteile jeder der vorhandenen Meßmethoden nutzen, um dann mit Hilfe verschiedener Verfahren ein Gesamtbild zu formen.

Anhang A

Simulation des Lochbrennens durch Spinkonversion im Triplett-Zustand

Das Gleichungssystem 2.2 – 2.5 in Abschnitt 2.1.3 läßt sich mit Hilfe eines numerischen Integrationsverfahrens leicht lösen. Das für die in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Simulationen verwendete Programm wurde für diese Aufgabe konzipiert. Der Verbreiterungskern wurde hier durch eine Deltafunktion ersetzt, da seine Form nicht bekannt ist und er ohnehin nur Breite und Gestalt, nicht jedoch die Flächen der Antilöcher beeinflußt. Die Antilochflächen jedoch enthalten die einzige physikalisch relevante Information.

Die Software verwendet einen selbstgeschriebenen Runge-Kutta 4-5 Algorithmus mit Schrittweitenkontrolle⁷⁶, mit dessen Hilfe sich das Spektrum nach einer vorgegebenen Brenndauer im Bereich um das Lochzentrum herum berechnen läßt. Vor dem Start des Brennens ist es möglich, das System, sozusagen bei abgeschaltetem Laser (Brennintensität 0), eine vorgegebene Zeit relaxieren zu lassen, um die Auswirkung dieser Relaxation auf das Verhältnis der Antilochflächen zu untersuchen. Das Ergebnis wird zur weiteren Auswertung im Dateiformat eines Laserscans abgespeichert.

Es besteht auch die Möglichkeit, eine komplette „Meßreihe“ mit verschiedenen Wartezeiten vor dem Brennen zu simulieren. Dabei wird - neben durchnummerierten Ergebnisfiles - eine Parameterdatei für den in Anhang B beschriebenen Globalfitalgorithmus generiert. Für die Simulation unterschiedlich tief gebrannter Löcher ist es möglich, eine Maximalabweichung der Brenndauer vom Sollwert anzugeben. Ist diese $\neq 0$, so werden die Brenntiefen statistisch im angegebenen Bereich um den Sollwert variiert.

Eingaben für das Programm - Startparameter für die Simulation - werden aus einer Textdatei gelesen, die folgendes Format hat:

BURNINT			
TAU_MS0W	TAU_MS0B	TAU_MT1	TAU_T1
BATHTEMP_W	BATHTEMP_B	SPINTEMP	
HOMWIDTH	INHOMWIDTH	BANDAREA	
HOLECENTER	BANDCENTER		
DELTA_S0	DELTA_S1	DELTA_T1	
T_BURN	DEVIATION		
T_W_START	T_W_END	NUMWAITTIMES	
RESULT_FILENAME			

BURNINT: Brennintensität

TAU_MS0W

TAU_MS0B

TAU_MT1: Relaxationszeit der Methylgruppe in S0 während der Wartezeit (W) und während des Brennens (B) sowie in T1

TAU_T1: Triplett-Lebensdauer

BATHTEMP_W

BATHTEMP_B: Badtemperatur während der Relaxation (vor dem Brennen) und während des Brennens

SPINTEMP: Spintemperatur unmittelbar nach dem Abkühlen

HOMWIDTH

INHOMWIDTH: homogene und inhomogene Linienbreite

BANDAREA: Gesamtfläche von A- und E-Bande

HOLECENTER

BANDCENTER: Loch- und Bandenzentrum

DELTA_S0

DELTA_S1

DELTA_T1: Tunnelaufspaltung in S0, S1 und T1

T_BURN: Brenndauer

DEVIATION: anteilige maximale Abweichung der Brenndauer vom Sollwert, für die Simulation unterschiedlicher Brennenergien

T_W_START

T_W_END: minimale und maximale Wartezeit (Relaxationszeit vor dem Brennen), für die Spektren berechnet werden

NUMWAITTIMES: Anzahl der Spektren, die mit verschiedenen Wartezeiten berechnet werden sollen

RESULT_FILENAME: Dateiname für das Simulationsergebnis. Ist NUMWAITTIMES > 1, so wird an den Dateinamen eine dreistellige laufende Nummer und .sim angehängt, das generierte Parameterfile heißt <RESULT_FILENAME>.lst.

Der Quellcode (FORTRAN 77) liegt auf der beigefügten CD zur Einsicht bereit: Der Runge-Kutta-Algorithmus unter /Programme/Runge-Kutta, der Rest (zu integrierendes Gleichungssystem, Variablendefinitionen und Ablauflogik) unter /Programme/Brennen-Simulation.

Adaptive Verfahren wie das hier verwendete können immer nur den lokalen Fehler, d.h. den Fehler pro Integrationsschritt, abschätzen und die Schrittweite entsprechend anpassen. Eine Garantie dafür, daß der Gesamtfehler kleiner ist als die vorgegebene Toleranz multipliziert mit der Anzahl der Integrationsschritte, gibt es nicht. Man kann jedoch durch Vergleich mehrerer Simulationen mit unterschiedlicher Toleranz-Vorgabe grobe Fehler mit relativ hoher Sicherheit ausschließen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen zeigten bei diesem Vergleich keine signifikanten Abweichungen.

Anhang B

Globalfitalgorithmus zur Ermittlung der Tunnelaufspaltung und des Hinderungspotentials

B.1 Diagonalisierung des Methylgruppen-Hamiltonians

Der Hamiltonian in Gleichung 1.1 lässt sich aufgrund der auftretenden \cos -Funktionen nicht analytisch lösen, Kleinwinkel-Näherungen sind nicht zulässig.

Für die numerische Lösung wird

$$H(\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2\Theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} + \frac{V_3}{2} (1 - \cos(3\varphi)) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos(6\varphi + \phi))$$

nach den Eigenfunktionen des freien Rotators

$$\psi_{m,k}(\varphi) = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \exp\{(3m+k)\varphi\}$$

entwickelt, und zwar getrennt für die Symmetriespezies: $k = 0$ liefert \mathbb{A} -symmetrische Zustände, $k = +1$ \mathbb{E}^a - und $k = -1$ \mathbb{E}^b -Symmetrie. Die entsprechenden Matrixelemente errechnen sich zu

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n,k} | H | \psi_{m,k} \rangle &= \left[\frac{\hbar^2}{2\Theta} (3m+k)^2 + \frac{V_3 + V_6}{2} \right] \delta_{n,m} \\ &- \frac{V_3}{4} [\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}] \\ &- \frac{V_6}{4} [e^{i\phi} \delta_{n,m-2} - e^{-i\phi} \delta_{n,m+2}]. \end{aligned} \tag{B.1}$$

Diese Matrix läßt sich mit Hilfe der LAPACK⁷⁷ -Routinen ZSTEDC und ZHBTRD diagonalisieren. Der im Programm (siehe CD) /Programme/Potential/Potential (Quellcode Potential.f) implementierte Algorithmus beginnt mit einer 7x7-Matrix und verdoppelt die Größe der Matrix so lange, bis sich die Eigenwert-Näherungen für die niedrigsten vier Zustände im Vergleich zum vorangegangenen Durchlauf um weniger als 10^{-8} relativ ändern.

Mit diesem Algorithmus wurden die Eigenwerte in Abbildung 1.2 sowie die Simulation in Abbildung 2.5 berechnet. Für $V_3 = 0$ oder $V_6 = 0$ sind Vergleiche mit der Literatur möglich.^{26,71} Sie stimmen mit den Ergebnissen überein.

B.2 Der Fitalgorithmus

Grundlagen, Meßmethode und Ergebnisse der Bestimmung der Tunnelaufspaltung im S_0 -Zustand werden im Kapitel 2.3.2 ausführlich beschrieben. Bei der Auswertung der Meßdaten erweist es sich als hilfreich, Scans, die aus physikalischen Gründen identisch sein *müssen*, mit einem möglichst kleinen, gemeinsamen Parametersatz zu fiten. Dies reduziert den statistischen Fehler und damit die Streuung in den Fitergebnissen.

Das Programm `v3_aus_delta` liest zunächst die zu verarbeitenden Dateien sowie Startparameter für den Fit aus zwei Files, die mit einem Texteditor erstellt werden können und folgendes Format haben:

Liste der zu verarbeitenden Dateien:

```
Wartezeit1      Dateiname
Wartezeit2      Dateiname
...             ...
```

Mehrere Einträge für dieselbe Wartezeit sind jederzeit möglich.

Startparameter für Fit:

```
HOLECENTER      LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
HOLE_AH_DIST    LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
AH_WIDTH        LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
AH_AREA         LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
AH_AREA_RATIO   LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
OFFSET_LEFT     LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
SLOPE_LEFT     LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
QUADRATIC_LEFT  LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
OFFSET_RIGHT    LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
SLOPE_RIGHT    LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
QUADRATIC_RIGHT LOWER_BOUND      UPPER_BOUND
```

DELTA_S0	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
PREFACTOR	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
V3	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
TAU_M		
SPINTEMP		
T_RELAX		
VALIDAREA		

Dabei bezeichnen LOWER_BOUND und UPPER_BOUND jeweils untere und obere Schranken für den Parameter in der linken Spalte.

HOLECENTER: Zentrum des Lochs (cm^{-1})

HOLE_AH_DIST: Loch-Antiloch-Abstand (cm^{-1})

AH_WIDTH: Breite der Antilöcher (cm^{-1})

AH_AREA: Summe der Antiloch-Flächen ($\text{OD} \times \text{cm}^{-1}$)

AH_AREA_RATIO: Flächenverhältnis linkes AL / rechtes AL

DELTA_S0: Tunnelaufspaltung in S_0 (GHz)

PREFACTOR: Vorfaktor aus Gleichung 2.16

V3: Hinderungspotential (GHz)

TAU_M: Relaxationszeit der Methylgruppe in S_0

SPINTEMP: Spintemperatur am Anfang der Wartezeit
(= Equilibrierungstemperatur)

T_RELAX: Relaxations- bzw. Wartetemperatur

VALIDAREA: Bereich um die Antilöcher herum, der für den Fit herangezogen wird. Dient hauptsächlich der Sicherstellung eines sauberen Basislinienfits mit Hilfe einer Parabel. VALIDAREA wird in Vielfachen des Startwerts für die Antiloch-Breite angegeben.

Das zentrale Loch selbst wird nicht gefittet. Der Grund dafür ist, daß sich die Basislinie im gesamten Scanbereich nicht präzise genug anpassen läßt. Im Bereich um die Antilöcher herum ist die Basislinie dagegen sehr gut durch ein quadratisches Polynom zu fitten. OFFSET_[LEFT/RIGHT], SLOPE_[LEFT/RIGHT] und QUADRATIC_[LEFT/RIGHT] sind entsprechend die Startparameter für Achsenabschnitt, Steigung und quadratischen Term, jeweils getrennt für linkes und rechtes Antiloch.

Der Fit besteht aus drei Stufen:

1. Anpassung der Meßdaten (Antilöcher) durch zwei Lorentzkurven identischer Breite. Scans zur selben Wartezeit werden dabei gemeinsam gefittet, mit identischem Loch-Antiloch-Abstand, identischem Lochzentrum und gleicher Antilochbreite. Gesamtfläche und Flächenverhältnis sowie die Bandenparameter werden jedoch an jeden Scan getrennt gefittet und erst anschließend gemittelt.
Das Ergebnis dieses Schritts wird zur weiteren Auswertung abgespeichert.
2. Fit der Antiloch-Flächenverhältnisse an Gleichung 2.16. Dabei wird die Relaxationszeit bei der Temperatur T_{RELAX} , die in einem konventionellen Wartezeitexperiment ermittelt wurde, bewußt nicht mitgefittet, sondern als fester Eingabeparameter betrachtet. Somit existieren in dieser Stufe nur zwei freie Parameter, die sich bei ausreichender Anzahl der Datenpunkte selbst bei größerer Streuung noch mit hoher Genauigkeit anpassen lassen.
3. Berechnung des Hinderungspotentials V_3 aus der ermittelten Tunnelaufspaltung durch numerische Lösung des Methylgruppen-Hamiltonians 1.1.

Das Programm verwendet zwei frei im Internet erhältliche Algorithmensammlungen:

- ELSUNC⁷⁸, ein Fortran 77 -Unterprogramm für nichtlineare Least-Squares-Probleme mit einfachen (konstanten) Grenzen für die Parameter.
ELSUNC kann mit praktisch beliebig vielen Parametern der zu fittenden Funktion umgehen, arbeitet auch ohne Kenntnis der partiellen Ableitungen (diese werden, falls der Programmierer keine Routine zu ihrer Berechnung zur Verfügung stellt, numerisch ermittelt) und ist trotzdem vergleichsweise schnell und vor allem stabil.
- LAPACK⁷⁷, genauer gesagt die Routine DSTEDC aus der sehr mächtigen Bibliothek. DSTEDC diagonalisiert eine Tridiagonalmatrix und wird verwendet, um die Mathieu-Gleichung numerisch zu lösen.

Die Datei `/Programme/Potential/V3_aus_delta.f` auf der CD enthält den Quellcode des Programms.

Anhang C

Globalfit für Wartezeitexperimente

Ein Wartezeitexperiment liefert eine Reihe von Spektren (Loch und Antilöcher) zu verschiedenen Zeiten nach dem Brennen des Lochs, dessen Fläche aufgrund von Spinkonversion und eventuell auch Rückrelaxation eines Photoprodukts im Laufe der Zeit zurückgeht. Diese Scans lassen sich im Prinzip durch dreifach-Lorentzfunktionen einzeln anpassen und auswerten.

Bei höheren Temperaturen jedoch überlagern sich oft Loch und Antilöcher, was häufig zu völlig falschen Fitergebnissen für die Breite und damit auch für die Fläche führt. Bei überlappenden Loch- und Antilochflächen ermittelt der Fit teilweise erheblich zu große Breiten sowohl für Loch als auch Antilöcher, die zudem von Spektrum zu Spektrum oft stark variieren. In diesem Fall sind die Ergebnisse unbrauchbar.

Bei der Auswertung der in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Messungen wurde daher der bei Globalfits, also der Anpassung einer ganzen Meßreihe an einen gemeinsamen Parametersatz, zwangsläufig entstehende wesentlich höhere Rechenaufwand in Kauf genommen und ein Programm erstellt, das die Anpassung der Daten mit einem minimalen Parametersatz durchführt. Es verwendet die bereits in Anhang B erwähnte Unterprogrammssammlung ELSUNC⁷⁸.

Der Quellcode liegt auf der CD zur Einsicht bereit, Datei /Programme/SimpleGlobalFit/SimpleGlobalFit.f. Die Liste der zu fittenden Dateien und die Startparameter für den Fit werden wie beim Programm v3_aus_delta aus zwei Parameterfiles gelesen, die mit einem Texteditor erstellt werden. Die Dateien haben folgendes Format:

Liste der zu bearbeitenden Dateien:

Wartezeit1	Dateiname
Wartezeit2	Dateiname
...	...

Mehrere Einträge zur selben Wartezeit sind möglich.

Startparameter für den Fit:

HOLECENTER	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
HOLEWIDTH	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
HOLEAREA	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
HOLE_AH_DIST	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
DELTA_DISP	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
AH_AREA	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
AH_AREA_RATIO	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
OFFSET	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
SLOPE	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
QUADRATIC	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
CUBIC	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
TAU_P	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND
TAU_M	LOWER_BOUND	UPPER_BOUND

LOWER_BOUND und UPPER_BOUND stehen dabei jeweils für die untere und obere Schranke des Parameters in der ersten Spalte.

Bedeutung der Parameter:

HOLECENTER: Zentrum des Lochs cm^{-1}

HOLEWIDTH: Breite des Lochs cm^{-1}

HOLEAREA: Fläche des Lochs ($\text{OD} \times \text{cm}^{-1}$)

HOLE_AH_DIST: Loch-Antiloch-Abstand (cm^{-1})

DELTA_DISP: Dispersion der Tunnelaufspaltungen (= Verbreiterung der Antilöcher im Vergleich zum Loch) (cm^{-1})

AH_AREA: Gesamtfläche der Antilöcher

AH_AREA_RATIO: Flächenverhältnis linkes AL / rechtes AL

TAU_P: Relaxationszeit des nicht durch Spinkonversion im Triplett-Zustand erzeugten Photoprodukts

TAU_M: Relaxationszeit der Methylgruppe im S_0 -Zustand

Die Basislinie wird durch ein kubisches Polynom gefittet. OFFSET, SLOPE, QUADRATIC und CUBIC sind entsprechend die Basislinienparameter Achsenabschnitt, Steigung, quadratischen und kubischen Term.

Polynome höheren Grades liefern beim Basislinienfit keine nennenswerte Verbesserung, Parabeln dagegen zeigen teilweise große Abweichungen und sind daher für einen präzisen Fit nicht ausreichend.

Der Programmablauf ist dreistufig:

1. Fit *einzelner* Spektren mit Hilfe der vom Benutzer vorgegebenen Startparameter. Diese Stufe läuft sehr schnell (meist weniger als eine Minute) und dient lediglich dazu, brauchbare Startparameter für die zweite Stufe zu errechnen. Dies ist notwendig, weil der in Stufe 2 ablaufende Globalfit empfindlich auf ungenaue Startwerte reagiert.
2. Globalfit der Spektren mit Hilfe der in Stufe 1 ermittelten Startwerte. Der Parametersatz in dieser Stufe verwendet für alle Spektren identische Werte für Lochzentrum und -breite, Antilochbreite, Loch-Antiloch-Abstand, Dispersion der Tunnelaufspaltungen sowie für das Flächenverhältnis der Antilöcher. Loch- und Antilochflächen müssen dagegen genauso wie die Basislinienparameter für jedes Spektrum getrennt angepaßt werden. Dies bedingt eine hohe Zahl von Fitparametern (meist mehrere hundert), die Rechenzeit dieser Stufe beträgt daher typischerweise auf einer SGI Octane zwischen einigen Stunden und einer Woche.

Das Ergebnis dieser Stufe (Loch- und Antilochflächen in Abhängigkeit von der Wartezeit nach dem Brennen) wird zwischengespeichert, die entsprechenden Dateinamen werden beim Programmstart vom Benutzer eingegeben. Dieses Zwischenergebnis kann bei einem erneuten Programmstart geladen werden, um direkt mit der dritten Stufe fortzufahren.

3. Fit von Doppelsexponentialfunktionen an die in Stufe 2 ermittelten Loch- und Antilochflächen. Dabei wird berücksichtigt, daß die Differenz von Loch- und Antilochgesamtfläche von einem nicht durch Spinkonversion im Triplett-Zustand erzeugten Photoprodukt stammen muß und daher mit der Zeitkonstante τ_P relaxiert. Die Antilochflächen relaxieren dagegen exklusiv mit τ_M .

Literaturverzeichnis

- [1] H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, and P. Wendling. Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und Dipolmoment des Toluols. *Z. Naturforsch.*, 22a:940–944, 1967.
- [2] Heinz Dieter Rudolph and Helmut Seiler. Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und Dipolmoment des para-Fluortoluols. *Z. Naturforsch.*, 20a:1682–1685, 1965.
- [3] G. E. Herberich. Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und teilweise r_0 -Struktur des para-Chlortoluols. *Z. Naturforsch.*, 22a:761–764, 1967.
- [4] Tai-Yuan David Lin, Xue-Qing Tan, Timothy M. Cerny, James M. Williamson, David W. Cullin, and Terry A. Miller. High-resolution fluorescence excitation spectra of jet-cooled benzyl and *p*-methylbenzyl radicals. *Chem. Phys.*, 167:203–214, 1992.
- [5] Kueih-Tzu Lu, Gregory C. Eiden, and James C. Weisshaar. Toluene cation: Nearly free rotation of the methyl group. *J. Phys. Chem.*, 96(24):9742–9748, 1992.
- [6] Ken Takazawa, Masaaki Fujii, and Mitsuo Ito. Internal rotation of the methyl group in fluorotoluene cations as studied by pulsed field ionization-zero kinetic energy spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 99(5):2305–3217, 1993.
- [7] Andrew Held, Heinrich L. Selzle, and Edward W. Schlag. Methyl group rotational dynamics in *o*-, *m*- and *p*-xylene cations from pulsed field ionization zero-kinetic-energy spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 102:9625 – 9630, 1998.
- [8] Shenggang Li, Gretchen K. Rothschof, and Dong-Sheng Yang. Zero electron kinetic energy photoelectron spectroscopy and density functional calculations of Al–P(CH₃)₃ and Al–As(CH₃)₃. *J. Chem. Phys.*, 116(15):6589–6595, 2002.
- [9] E. Bright Wilson. The statistical weights of the rotational levels of polyatomic molecules, including methane, ammonia, benzene, cyclopropane and ethylene. *J. Chem. Phys.*, 3:276, 1935.

- [10] Alan E. Reed and Frank Weinhold. Natural bond orbital analysis of internal rotation barriers and related phenomena. *Isr. J. Chem.*, 31:277–285, 1991.
- [11] Kueih-Tzu Lu, Frank Weinhold, and James C. Weisshaar. Understanding barriers to internal rotation in substituted toluenes and their cations. *J. Chem. Phys.*, 102(17):6787–6805, 1995.
- [12] A. Bergeat, D. Cavagnat, C. Lapouge, and L. Lespade. Methyl group internal rotation dynamics: Overtone study of gaseous methylpyridine-2- αd_2 and -3- αd_2 . *J. Phys. Chem. A*, 104:9233 – 9243, 2000.
- [13] T. K. Brunck and F. Weinhold. Quantum-mechanical studies on the origin of barriers to internal rotation about single bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(7):1700–1709, 1979.
- [14] Timothy M. Kortner and David W. Pratt. Perturbations of the fully resolved electronic spectra of large molecules by the internal rotation of attached methyl groups. influence of complex formation. *J. Phys. Chem. B*, 105:4010–4017, 2001.
- [15] Hiromi Mizuno, Katsuhiko Okuyama, Takayuki Ebata, and Mitsuo Ito. Rotational isomers of *m*-cresol and internal rotation of the CH₃ group in S_0 , S_1 , and the ion. *J. Phys. Chem.*, 91(22):5589–5593, 1987.
- [16] Jun ichi Murakami, Mitsuo Ito, and Koji Kaya. The multiphoton ionization spectrum of toluene in a supersonic free jet: Internal rotation of the methyl group. *Chem. Phys. Lett.*, 80(1):203–206, 1981.
- [17] Kaori Nishi, Hiroshi Sekiya, Hiroko Kawakami, Akira Mori, and Yukio Nishimura. Coupling of internal rotation of methyl group with proton transfer in the S_1 state of 5-methyltropolone. *J. Chem. Phys.*, 109(5):1589–1592, 1998.
- [18] Kaori Nishi, Hiroshi Sekiya, Hiroko Kawakami, Akira Mori, and Yukio Nishimura. Tunneling in jet-cooled 5-methyltropolone and 5-methyltropolone-OD. Coupling between internal rotation of methyl group and proton transfer. *J. Chem. Phys.*, 111(9):3961 – 3969, 1999.
- [19] Kaori Nishi, Hiroshi Sekiya, Tomoyuki Mochida, Tadashi Sugawara, and Yukio Nishimura. Coupling between the internal rotation of the methyl group and proton/deuteron transfer in jet-cooled 5-methyl-9-hydroxyphenalenone(OH) and 5-methyl-9-hydroxyphenalenone(OD): Tunneling rate dependence of coupling potential. *J. Chem. Phys.*, 112(11):5002 – 5011, 2000.
- [20] Katsuhiko Okuyama, Naohiko Mikami, and Mitsuo Ito. Internal rotation of the methyl group in the electronically excited state: *o*-, *m*- and *p*-fluorotoluene. *J. Phys. Chem.*, 89(26):5617–5625, 1985.

- [21] Z.-Q. Zhao, C. S. Parmenter, D. B. Moss, A. J. Bradley, A. E. W. Knight, and K. G. Owens. *p*-fluorotoluene. I. Methyl (CH_3 and CD_3) internal rotation in the S_1 and S_0 states. *J. Chem. Phys.*, 96(9):6362, 1992.
- [22] M. R. Johnson and G. J. Kearley. Quantitative atom-atom potentials from rotational tunneling: Their extraction and their use. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51:297–321, 2000.
- [23] Claus A. Wulff. Determination of barrier heights from low-temperature heat-capacity data. *J. Chem. Phys.*, 39(5):1227–1234, 1963.
- [24] A. Inaba, H. Chihara, J. A. Morrison, H. Blank, A. Heidemann, and J. Tomkinson. Rotational states of NH_4^+ in KBr crystal. a complementary study by inelastic neutron scattering and calorimetric measurements. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59(2):522, 1990.
- [25] J. Haupt. Einfluß von Quanteneffekten der Methylgruppenrotation auf die Kernrelaxation in Festkörpern. *Z. Naturforsch.*, 26a:1578, 1971.
- [26] W. Press. Single particle rotations in molecular crystals. In G. Höhler, editor, *Springer Tracts in Modern Physics*, volume 92. Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- [27] A. Heidemann, K. J. Lushington, J. A. Morrison, K. Neumaier, and W. Press. Rotational tunneling in CH_4 at temperatures below 1 K studied by inelastic neutron scattering. *J. Chem. Phys.*, 81(12):5799, 1984.
- [28] M. Prager, A. Heidemann, and W. Häusler. Coupled pairs of quantum rotors in $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$: An inelastic neutron scattering study. *Z. Phys. B*, 64:447–452, 1986.
- [29] A. Heidemann, H. Friedrich, E. Günther, and W. Häusler. Tunneling of coupled methyl groups in lithium acetate: The isotope effect. *Z. Phys. B*, 76:335, 1989.
- [30] A. Heidemann, M. Prager, and M. Monkenbusch. Methyl rotation in acetamide: The transition from quantum mechanical tunneling to classical reorientation studied by inelastic neutron scattering. *Z. Phys. B*, 76:77, 1989.
- [31] J. Meinnel, W. Häusler, M. Mani, M. Tazi, M. Nusimovici, M. Sanquer, B. Wyncke, A. Heidemann, C. J. Carlile, J. Tomkinson, and B. Hennion. Methyl tunnelling in trihalogeno-trimethyl-benzenes. *Physica B*, 180 & 181:711, 1992.
- [32] D. Braun and U. Weiss. Dynamics of the damped rotational tunneling system: the effect of librational excitations. *Z. Phys. B*, 92:507, 1993.
- [33] M. Prager, N. Wakabayashi, and M. Monkenbusch. Coupling the methyl group in acetamide to phonons: a consistent view of tunnelling and lattice dynamics. *Z. Phys. B*, 94:69, 1994.

- [34] M. R. Johnson, B. Frick, and H. P. Trommsdorff. A high resolution, inelastic neutron scattering investigation of tunnelling methyl groups in aspirin. *258:187–193*, 1996.
- [35] M. Prager and A. Heidemann. Rotational tunneling and neutron spectroscopy : A compilation. *Chem. Rev.*, *97:2933–2966*, 1997.
- [36] H. Glättli, A. Sentz, and M. Eisenkremer. *Phys. Rev. Lett.*, *28:871*, 1972.
- [37] S. Clough and B. J. Mulady. Tunneling resonances in proton spin-lattice relaxation. *Phys. Rev. Lett.*, *30(5):161–163*, 1973.
- [38] S. Clough, A. J. Horsewill, P. J. McDonald, and F. O. Zelaya. Molecular tunneling measured by dipole-dipole-driven nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett.*, *55(17):1794–1796*, 1985.
- [39] S. Clough, A. Heidemann, A. J. Horsewill, J. Lewis, and M. N. J. Paley. *J. Phys. C*, *14:L525*, 1981.
- [40] S. Clough and P. J. McDonald. *J. Phys. C*, *15:L1039*, 1982.
- [41] S. Clough, A. Heidemann, J. H. Lichtenbelt, M. N. J. Paley, Robert Silbey, H. P. Trommsdorff, and D. A. Wiersma. Tunneling of methyl groups in toluquinone: Dependence on the electronic state of the molecule. *J. Chem. Phys.*, *81(7):2879–2883*, 1984.
- [42] G. Vandemaele, P. Coppens, and L. van Gerven. New method to study spin conversion of a nuclear-spin rotor with low tunnel splitting. *Phys. Rev. Lett.*, *56(11):1202*, 1986.
- [43] C. von Borczyskowski, A. Oppenländer, H. P. Trommsdorff, and J.-C. Vial. Optical measurements of methyl-group tunneling and nuclear-spin conversion. *Phys. Rev. Lett.*, *65(26):3277–3280*, 1990.
- [44] C. Hartmann, M. Joyeux, H. P. Trommsdorff, J.-C. Vial, and C. von Borczyskowski. Optical measurements of methyl group tunneling in molecular crystals: Temperature dependence of the nuclear spin conversion rate. *J. Chem. Phys.*, *96(9):6335*, 1992.
- [45] M. Joyeux, B. Prass, C. von Borczyskowski, J.-C. Vial, and H. P. Trommsdorff. Measurement of very long (10^7 s) spin conversion times: dimethyl-*s*-tetrazine in durene. *Chem. Phys.*, *178:433*, 1993.
- [46] K. Orth, F. Rohlfing, and J. Friedrich. Rotational tunneling dynamics of methyl groups in *n*-alkane host lattices: an optical investigation of the internal and external isotope effect. *Z. Phys. B*, *95:493 – 501*, 1994.
- [47] G. Gradl, K. Orth, and J. Friedrich. Nuclear-spin conversion relaxation process in dimethyl-*s*-tetrazine-doped *n*-octane measured by spectral-hole-burning techniques. *Europhys. Lett.*, *19(6):459 – 463*, 1992.

- [48] K. Orth, P. Schellenberg, and J. Friedrich. Spin-conversion relaxation in dimethyl-*s*-tetrazine doped *n*-octane: Deuteration and symmetry breaking. *J. Chem. Phys.*, 99(1):1 – 6, 7 1993.
- [49] V. Gebhardt, K. Orth, and J. Friedrich. Optical spectroscopy and ground state dynamics of methyl groups. *J. Chem. Phys.*, 104(3):942, 1996.
- [50] Klaus Orth, Peter Schellenberg, Josef Friedrich, and Wolfgang Häusler. Symmetry species conversion in rotational tunneling systems observed by hole burning: high resolution spectroscopy of dimethyl-*s*-tetrazine in *n*-octane. *J. Lum.*, 56:99–108, 1993.
- [51] Martin Pinsker and Josef Friedrich. Hole burning spectroscopy and quantum phenomena in methyl groups. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 291:97–102, 1996.
- [52] A. Würger. Nuclear spin conversion of methyl groups. *Z. Phys. B*, 81:273, 1990.
- [53] Wolfgang Häusler. Theory of spinconversion in XH₃-systems. *Z. Phys. B*, 81:266, 1990.
- [54] G. Diezemann, H. Sillescu, and D. van der Putten. Spin lattice relaxation rates of tunneling CD₃ groups. *Z. Phys. B*, 83:245, 1991.
- [55] G. Diezemann and W. Häusler. Symmetry-species conversion in CD₃ systems. *J. Phys.: Cond. Matter*, 5:6121, 1993.
- [56] D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, and S. Clough. Methyl tunneling in α -crystallised toluene by inelastic neutron scattering: temperature and pressure effects. *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, 19:6665, 1986.
- [57] A. J. Moreno, A. Algería, J. Colmenero, M. Prager, H. Grimm, and B. Frick. Methyl group dynamics in glassy toluene: A neutron scattering study. *J. Chem. Phys.*, 115(19):8958–8966, 2001.
- [58] A. Würger. The temperature dependence of rotational tunnelling. *Z. Phys. B*, 76:65, 1989.
- [59] M. Pinsker and J. Friedrich. Methyl group rotation of *p*-chlorotoluene in cyclohexane: a nuclear spin conversion study via UV-hole burning. *Chem. Phys. Lett.*, 341:545–550, 2001.
- [60] H. Nakai and M. Kawai. $\pi^* - \sigma^*$ hyperconjugation mechanism on the rotational barrier of the methyl group (i): Substituted toluenes in the ground, excited, and anionic states. *J. Chem. Phys.*, 113(6):2168 – 2174, 2000.
- [61] Y. Kawamura, T. Nagasawa, and H. Nakai. $\pi^* - \sigma^*$ hyperconjugation mechanism on the rotational barrier of the methyl group (iii): Methyl-azabenzene in the ground, excited, and anionic states. *J. Chem. Phys.*, 114(19):8357–8363, 2001.

- [62] P. J. Breen, J. A. Warren, E. R. Bernstein, and Jeffrey I. Seeman. A study of nonrigid aromatic molecules by supersonic molecular jet spectroscopy. I. Toluene and the xylenes. *J. Chem. Phys.*, 87(4):1917–1926, 1987.
- [63] A. Hüller. Quantenmechanische Rotationsanregungen in Kristallen. *Phys. i. u. Zeit*, 27:131, 1996.
- [64] Bih-Yaw Jin and Robert Silbey. Nuclear spin-lattice relaxation of methyl groups via multiphonon processes. *J. Chem. Phys.*, 94(3):2077, 1991.
- [65] P. L. Scott and C. D. Jeffries. Spin-lattice relaxation in some rare-earth salts at helium temperatures; observation of the phonon bottleneck. *Phys. Rev.*, 127(1):32–51, 1962.
- [66] P. Van Hecke and G. Janssens. NMR direct detection of tunnel splitting in solid SiH₄. *Phys. Rev. B*, 17(5):2124–2128, 1978.
- [67] A. J. Horsewill. Rotational tunneling in organic molecules. *Spectrochim. Act.*, 48A(3):379–403, 1992.
- [68] Josef Friedrich and Dietrich Haarer. Photochemisches Lochbrennen und optische Relaxationsspektroskopie in Polymeren und Gläsern. *Angew. Chem.*, 96:96–123, 1984.
- [69] A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli, and L. A. Rebane. Hole burning in the contour of a pure electronic line in a Shpol'skiĭ system. *JETP Lett.*, 20(7):216, 1974.
- [70] B. M. Kharlamov, R. I. Personov, and L. A. Bykovskaya. Stable 'gap' in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation. *Opt. Comm.*, 12(2):191, 1974.
- [71] Klaus Orth. *Optische Detektion der Kernspin-Konversionsdynamik in Methylgruppen*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 1994.
- [72] J. N. Aston, G. J. Szasz, and A. L. Fink. *J. Am. Chem. Soc.*, 65:1135, 1943.
- [73] A. S. Trew, N. S. Wilding, and G. S. Pawley. The phases of cyclohexane predicted by MD simulation. *Int. J. of Mod. Phys. C*, 2:515–522, 1991.
- [74] G. Burns and F. H. Dacol. Raman studies of quenched cyclohexane: A plastic crystal glass. *Solid State Commun.*, 51:773–, 1984.
- [75] David R. Borst and David W. Pratt. Toluene: Structure, dynamics, and barrier to methyl group rotation in its electronically excited state. A route to IVR. *J. Chem. Phys.*, 113(9):3658 – 3668, 2000.
- [76] J. Douglas Faires and Richard L. Burden. *Numerische Methoden*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994.

-
- [77] authors at netlib.org. LAPACK (linear algebra package). Quellcode und Beschreibung steht im Internet: <http://www.netlib.org/lapack>.
- [78] Per Lindstrøm and Per Ake Wedin. ELSUNC (for simple bounded non-linear least squares). Quellcode und Beschreibung steht im Internet: <ftp://ftp.cs.umu.se/pub/users/perl/ELSUNC.tar.gz>.

Schlußgedanke

Reisende soll man nicht aufhalten, heißt es. Nun ja, als Prof. Friedrich seinen Doktoranden am Lehrstuhl EP IV der Universität Bayreuth — unter anderem also mir — mitteilte, daß er den Lehrstuhl für Physik Weihenstephan (heute E14) der TU München übernehmen würde, hätte er sich vermutlich auch von uns nicht aufhalten lassen. Letztendlich freute zumindest ich mich allerdings auch auf die Möglichkeit, die eigenen Vorstellungen von einem „idealen Labor“ in den Umbau eines ehemaligen Seminarraums des Lehrstuhlgebäudes in Freising einfließen lassen zu können — und wurde so selbst zum Reisenden.

Wir alle, einschließlich Herrn Friedrich, der im Umziehen eigentlich hinreichend Erfahrung hat, haben den Aufwand gehörig unterschätzt, der nötig ist, um in einem „normalen“ Raum alle Einrichtungen, die ein Spektroskopie–Labor eben verlangt, aufzubauen. Ohne den tatkräftigen Einsatz aller Beteiligten wäre dieser Kraftakt, dessen erfolgreicher Abschluß letztendlich Voraussetzung für das Gelingen dieser Arbeit war, wohl kaum zu bewältigen gewesen.

Mein besonderer Dank gilt hier Prof. Friedrich, Dr. Jörg Schlichter und Ludwig Hütt. Herr Friedrich stand mir nicht nur während der Umzugsphase, sondern während meiner gesamten Zeit am Lehrstuhl stets mit Rat und Tat zur Seite und strahlte auch angesichts eines teils sehr steinigen Weges immer Zuversicht aus. Durch seine kollegiale Art hat er sowohl an der Motivation seiner Mitarbeiter als auch am ausgezeichneten Betriebsklima erheblichen Anteil. Dr. Jörg Schlichter und Thomas Bornschlögl haben in einer stets kollegialen und freundlichen Atmosphäre gemeinsam mit mir zugepackt und waren sich nie zu schade, Schraubendreher, Zange, LötKolben oder auch die „große Hilti“ in die Hand zu nehmen, um unsere gemeinsamen Ideen in „unserem Labor“ zu verwirklichen. Ludwig Hütt wird mir mit seinem oft deprimierenden „Ach Martin, warum machst’n des so kompliziert?“ (wenn ich gerade mit einer meines Erachtens genialen Idee in die Werkstatt kam) immer in Erinnerung bleiben. Für seine dann wirklich genialen (und oft genial einfachen) Ideen und deren Umsetzung bin nicht nur ich ihm zu Dank verpflichtet.

Erika Bischofs, Ellen Schneider und — kurz vor meinem Weggehen vom Lehrstuhl — Helene Budjarek, den guten Seelen des Lehrstuhls, sei für ihr unermüdliches, oft unbemerktes Werkeln im Hintergrund und die wertvolle Unterstützung im Lehrbetrieb gedankt. Sie erleichtern und verschönern allen Mitarbeitern das Dasein am Lehrstuhl und haben nicht nur mich mehr als einmal aus einem Stim-

mungsloch wieder herausgezogen. Tom Zeitler danke ich für die zahlreichen Tips bei meinen nicht endenwollenden Elektronik–Problemen. Für die grob– und feinmechanischen Fragestellungen waren neben unserem Werkstatt–Genie Ludwig Hütt auch Konrad Loher und Sepp Skrebski wertvolle Diskussionspartner.

Andy Fräbel und Bianca Klein, Euer plötzlicher Tod hat nicht nur am Lehrstuhl ein kaum zu stopfendes Loch hinterlassen. Euch beiden wünsche ich von Herzen, daß es Euch dort, wo Ihr jetzt seid, gut geht. Danke für die schöne Zeit mit Euch und auch für die tatkräftige Unterstützung. Andy, unser Bauarbeiterdasein bei den Grobarbeiten zum neuen SMS–Labor sowie die Nächte vor den Computern, wenn wieder mal etwas nicht so wollte, wie es sollte, werde ich sicher genauso wenig vergessen wie Deinen Sinn für Humor.

Den „alten Bayreuthern“ Dr. Martin Köhler und Dr. Klaus „KDF“ Fritsch sowie den „neuen Freisingern“ Dr. Markus Stübner, Harald Lesch, Dr. Axel Parbel, Dr. Johannes Wiedersich, Christoph Schnell, Vladimir Ponkratov, Tarekegn Chimdi Yarimo, Armin Forster, Christoph Hecht und Alfred Sigl sei für ihre Unterstützung, die vielen fruchtbaren Diskussionen und — nicht zu vergessen — die feucht–fröhlichen Stunden bei Festen am Lehrstuhl oder auf dem Weihenstephaner Freibierfest gedankt.

Den „alten Freisingern“ Dr. Hans Stadlbauer, Dr. Bartscherer und Waltraud Knapp danke ich für die Hilfestellung und Einführung in Weihenstephaner Interna, die uns Neulingen am Lehrstuhl die Eingewöhnung deutlich erleichterte, sowie für die freundliche Aufnahme in die heiligen Hallen.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Familie, besonders meinen Eltern Anneliese und Roland Pinsker, sowie meiner geliebten Sabine, die nicht müde wurden, mich auf der einen Seite moralisch zu unterstützen, mir auf der anderen Seite aber auch die stets notwendigen „Tritte in den Hintern“ zu verpassen und damit dazu beizutragen, daß diese unendliche Geschichte letztlich doch noch zu einem guten Abschluß gebracht wurde.