

## 6 Anhang

### 6.1 Greensche Funktion

In der Arbeit von Wynne K.<sup>210</sup>, welche die theoretischen Grundlagen zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie beschreibt, wird häufig auf Greensche Funktionen zur Lösung von Randwertproblemen zurückgegriffen. Ein einfaches Beispiel aus dieser Arbeit soll deshalb beschrieben werden.

Unter einer Greenschen Funktion wird hier eine Funktion  $G(t, t_1)$  verstanden, die über die Wirkung eines Differentialoperators

$$D G(t, t_1) = \delta(t - t_1) \quad (109)$$

definiert wird.

Als einfachstes Beispiel<sup>211</sup>, das im Folgenden benötigt wird sei das Randwertproblem

$$\frac{dy(t)}{dt} = h(t), \quad y(a) = y_0 \quad (110)$$

gegeben. Durch Trennung der Variable kann die Differentialgleichung integriert werden:

$$\begin{aligned} y(t) &= y_0 + \int_a^x h(t') dt' \\ &= y_0 + \int_a^b \Theta(t-t') h(t') dt' \\ &\equiv y_0 + \int_a^b G(t, t') f(t') dt'. \end{aligned} \quad (111)$$

Die Greensche Funktion für diese einfache Randwertaufgabe lautet damit:

$$G(t, t') = \Theta(t - t'). \quad (112)$$

Nun wird ein Beispiel aus der zitierten Arbeit behandelt, auf dessen Ergebnis in Kapitel "2.3.2 Kohärenz und verschiebende Banden" schon zurückgegriffen wurde. Als Randwertaufgabe ist

$$\dot{\rho}_{21} + \kappa(t) \rho_{21} = f(t) \quad (113)$$

gegeben. Würde man eine Greensche Funktion<sup>212</sup>  $G(t, t_1)$  mit

$$\rho_{21} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t_1) G(t, t_1) dt_1 \quad (114)$$

kennen, dann wäre diese Differentialgleichung ebenfalls gelöst. Betrachtet man sich die Differen-

---

<sup>210</sup> Wynne K. et al, Chem. Phys. **193** (1995), 211

<sup>211</sup> Ruggerone P., private Mitteilung, Dipartimento di Scienze Fisiche, Università Degli Studi di Cagliari

<sup>212</sup> Ruggerone P., private Mitteilung, Dipartimento di Scienze Fisiche, Università Degli Studi di Cagliari

tialgleichung genauer, dann stellt man fest, daß die Greensche Funktion diese Gleichung erfüllen muß, wenn auf der linken Seite der Differentialoperator vorgezogen werden kann und die rechte Seite durch die Deltafunktion ersetzt wird:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G(t, t_1) + \kappa(t) G(t, t_1) &= \delta(t - t_1) \\ \exp\left(\int_{t_0}^t \kappa(t') dt'\right) \frac{d}{dt} G(t, t_1) + \exp\left(\int_{t_0}^t \kappa(t') dt'\right) \kappa(t) G(t, t_1) &= \delta(t - t_1) \exp\left(\int_{t_0}^t \kappa(t') dt'\right) \\ \frac{d}{dt} G(t, t_1) \exp\left(\int_{t_0}^t \kappa(t') dt'\right) &= \delta(t - t_1) \exp\left(\int_{t_0}^t \kappa(t') dt'\right). \end{aligned} \quad (115)$$

Die letzte Gleichung hat die Form  $dy/dt = h(t)$ . Diese Differentialgleichung wurde oben schon mit Hilfe einer Greenschen Funktion gelöst. Man erhält damit:

$$\begin{aligned} G(t, t_1) \exp\left(\int_{t_0}^t \kappa(t') dt'\right) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t - t') \delta(t - t_1) \exp\left(\int_{t_0}^t \kappa(t') dt'\right) dt' \\ &= \Theta(t - t_1) \exp\left(\int_{t_0}^{t_1} \kappa(t') dt'\right) \\ \Rightarrow G(t, t_1) &= \Theta(t - t_1) \exp\left(-\int_{t_1}^t \kappa(t') dt'\right). \end{aligned} \quad (116)$$

Jetzt kann die Lösung für die gesuchte Randwertaufgabe angegeben werden. Sie lautet:

$$\rho_{21}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t_1) \Theta(t - t_1) \exp\left(-\int_{t_1}^t \kappa(t') dt'\right) dt_1. \quad (117)$$

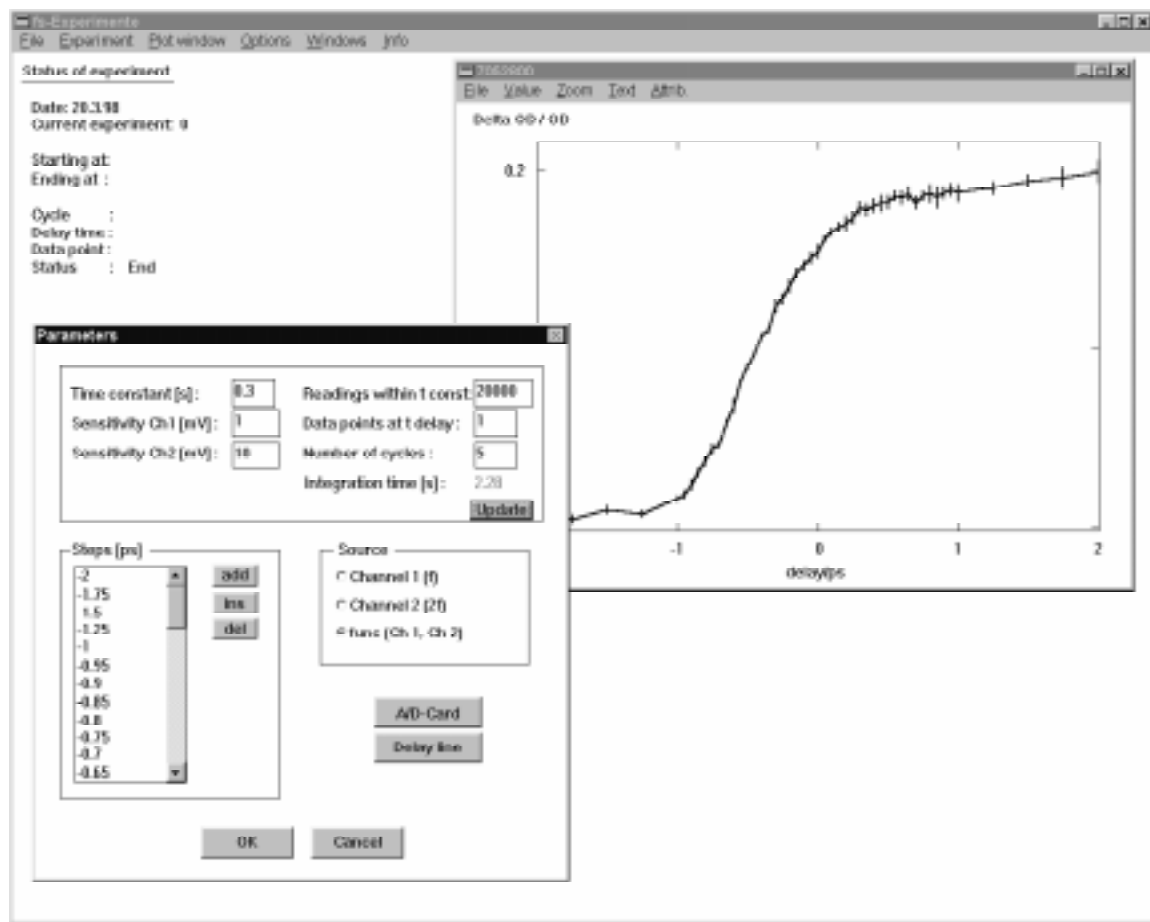
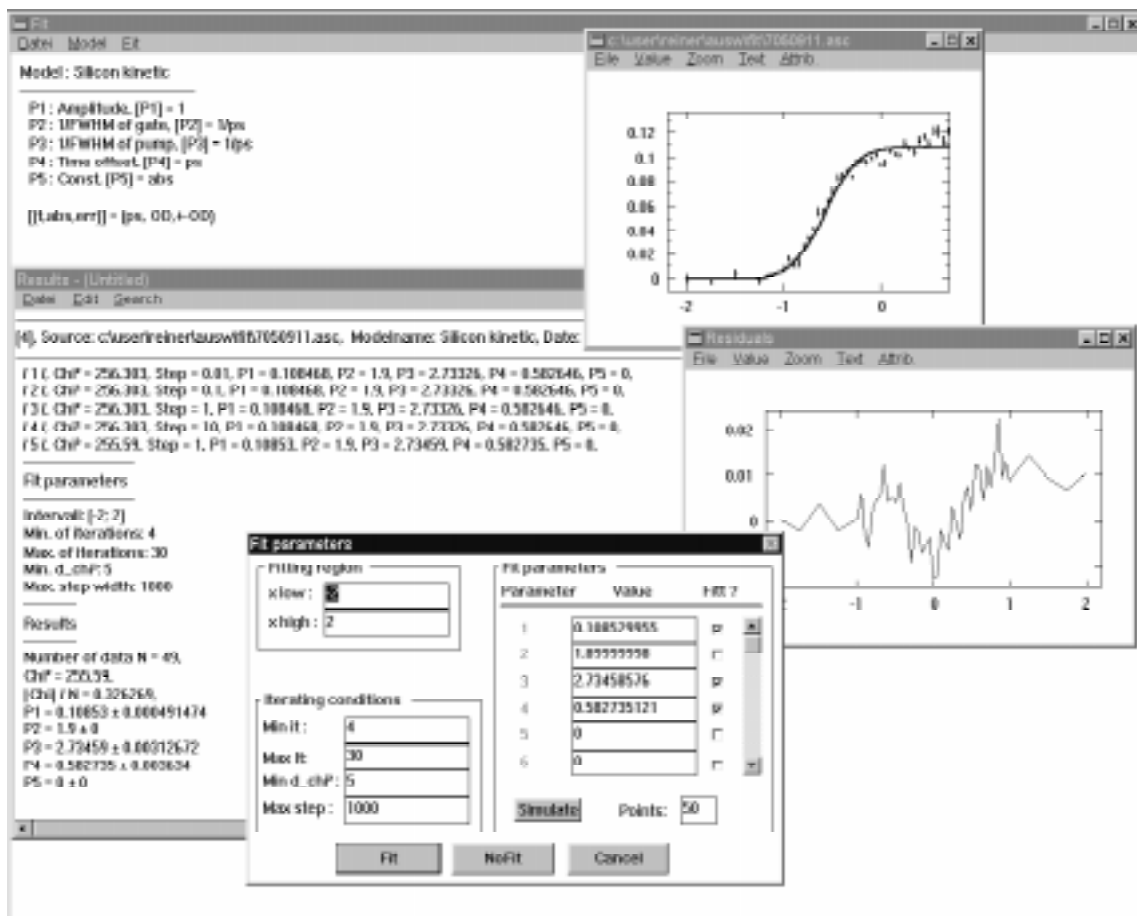


Abbildung 60: Eine typische Bildschirmansicht des Meßprogramms vor dem Start einer neuen Messung.

## 6.2 Beschreibung wichtiger verwendeter Programme

### 6.2.1 Das Meßprogramm "fs\_xy.exe"

Abbildung 60 zeigt eine typische Bildschirmansicht des Meßprogramms "fs\_xy.exe" vor dem Start einer neuen Messung. Im Ergebnisfenster (rechtes Fenster) ist eine aufgenommene Siliciumkinetik zu sehen. Sie kann abgespeichert, nach Origin exportiert, ausgedruckt oder vergrößert werden. Attribute wie z.B. Strichstärke, Anzeigen der Fehlerbalken, Achsenbeschriftung... lassen sich einstellen. Funktionswerte können ausgelesen oder mit Hilfe eines Cursors ermittelt werden. Im Dialogfenster "Parameters" werden alle wichtigen und das Experiment bestimmenden Parameter angezeigt und können dort auch geändert werden. Als Signalquelle (Source) stehen die beiden Lock-in-Verstärker getrennt (Channel 1, Channel 2) oder in Kombination (func) zur Verfügung. In den beiden ersten Fällen werden die Lock-in-Spannungen ausgelesen. Nur im dritten Fall werden die Spannungswerte in Absorptionsänderungen umgerechnet. Die beiden Tasten "A/D Card" und "Delay line" öffnen zusätzliche Dialogfenster, mit deren Hilfe sich Grundeinstellungen der Analog/Digital-Karte und der Verzögerungsstrecke ändern lassen. Alle Parameter sind mit dem Ergebnisfenster verknüpft und werden beim Abspeichern oder Laden einer Kinetik automatisch mit abgespeichert oder initialisiert. Unabhängig davon können sie aber auch separat gespeichert und



**Abbildung 61:** Beispiel für eine Bildschirmansicht nach Anpassung einer Siliciumkinetik mit "fit.exe".

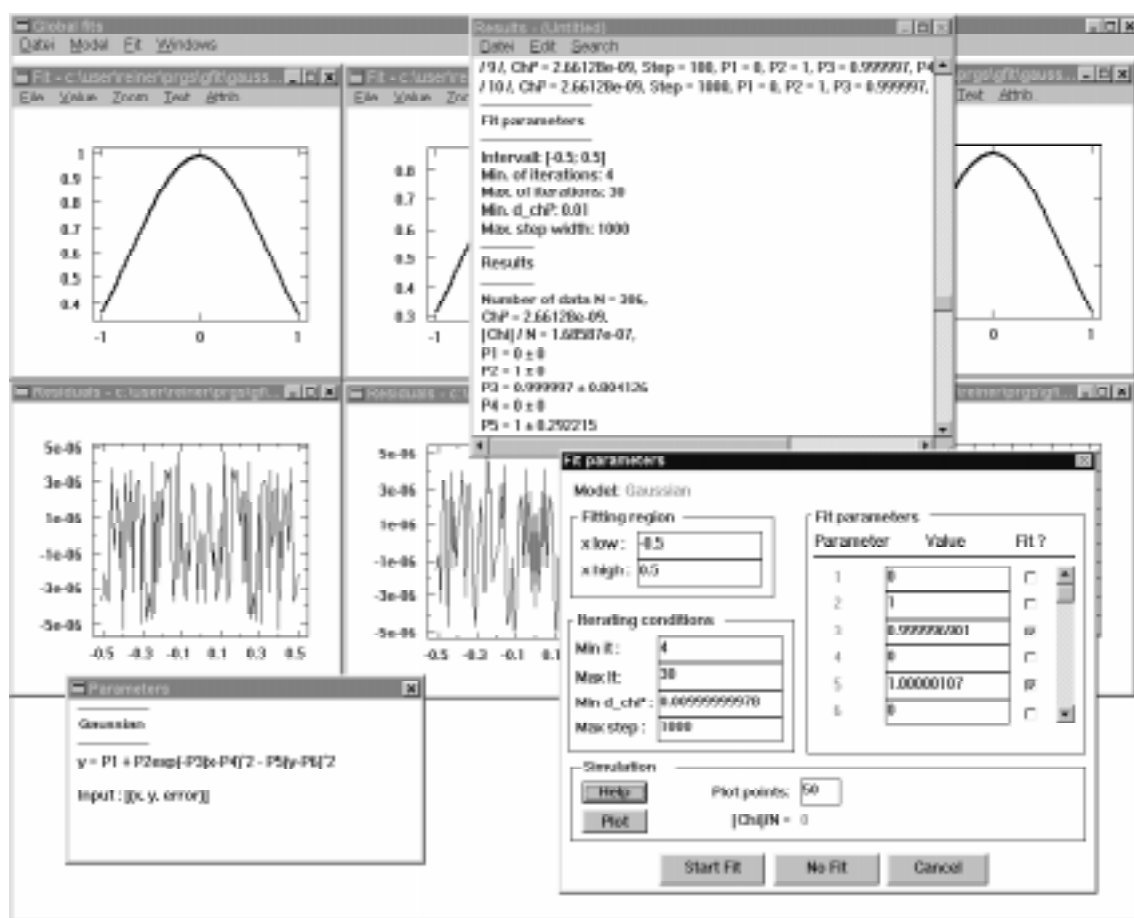
geladen werden. Durch Druck auf die Taste "OK" wird eine neues Experiment gestartet, dessen aktueller Status im Hauptfenster "fs-Experimente" angezeigt wird. Die aktuellen Mittelwerte der Meßergebnisse einschließlich Fehlerbalken sind dann im Ergebnissenfenster zu finden.

### 6.2.2 Das eindimensionale Anpassungsprogramm "fit.exe"

Das Anpassungsprogramm bildet einen Rahmen, welche die gewünschten Anpassungsfunktionen aufnehmen. Dieser Struktur liegt die Idee zu Grunde, daß mit der Zeit eine Sammlung spezieller Anpassungsfunktionen integriert sein wird, die den numerischen Bedarf eines Arbeitsgebietes (hier Femtosekunden-Infrarotpektroskopie) abdeckt. Ist eine neue Modellfunktion der Form

void Modellfunktion (float x, float Par [], float \*erg, float Ableitung [], int fit),

die in Abhängigkeit von  $x$  und einem Parametersatz  $Par [1..]$  den Funktionswert  $*erg$  und die Ableitungen  $Ableitungen [1..]$  der Modellfunktion nach allen Parametern  $Par [1..]$  an der Stelle  $x$  berechnet, numerisch formuliert, dann kann sie innerhalb von wenigen Minuten in diesen Rahmen eingebettet werden. Das Anpassungsprogramm steuert dann interaktiv eine Anpassungssitzung. Sie besteht aus dem Einlesen experimenteller Daten, dem Festlegen der Anpassungsparameter, auch mit Hilfe von manuellen Simulationen und der eigentlichen Anpassung, die natürlich mitprotokolliert wird und deren Ergebnisse abgespeichert, ausgedruckt oder nach "Origin" expor-



**Abbildung 62:** Beispiel für eine Bildschirmansicht nach Anpassung einer zweidimensionalen Gaußfunktion (siehe "Parameters"-Fenster) mit "gfit.exe".

tiert werden können.

Abbildung 61 zeigt einen typische Bildschirmansicht nach einer Anpassung. Das Fenster "c:\user..." (rechts oben) beinhaltet die experimentellen Daten und das grafische Anpassungsergebnis. Rechts darunter findet man die zugehörigen Residuals. Beide Fenster sind Objekte, die schon aus dem Meßprogramm her bekannt sind. Man kann die Darstellungen deshalb abspeichern, nach Origin exportieren, usw. Das Ergebnisfenster (Results) ist ein einfacher Editor, der das Protokoll, die Steuerparameter und Ergebnisse einer Anpassung beinhaltet. Im letzten Fenster, dem Dialogfenster "Fit parameters" werden die Steuer- und die Modellparameter festgelegt. Von hier aus kann eine manuelle Simulation durchgeführt oder eine Anpassung gestartet werden.

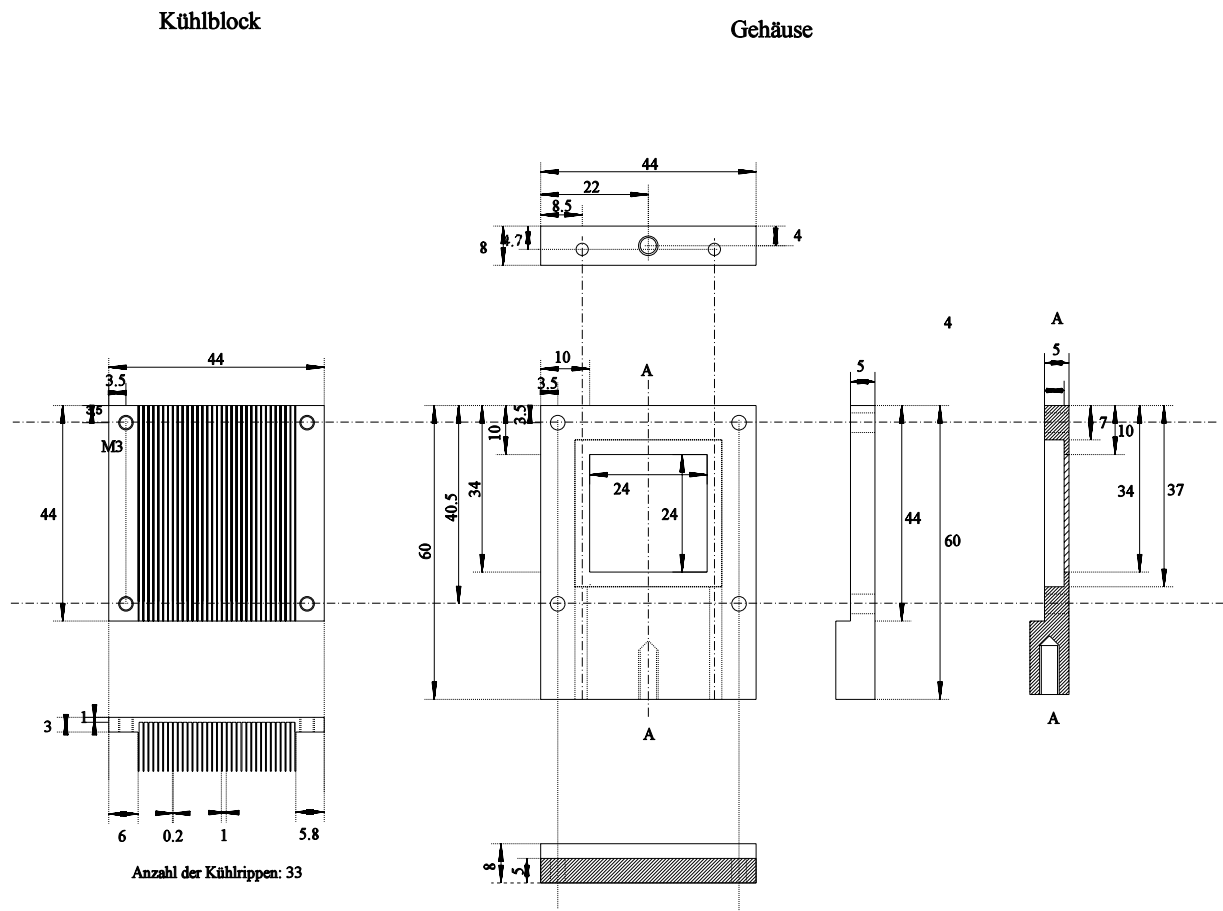
### 6.2.3 Das globale Anpassungsprogramm "gfit.exe"

Mit diesem Programm können zweidimensionale oder globale Anpassungen durchgeführt werden. Unter einer n-dimensionalen Anpassung sei hier die Minimierung der Summe der Abstandsquadrate einer von den Variablen  $x_1, \dots, x_n$  und den Parametern  $P_1, \dots, P_k$  abhängigen Funktion  $f(x_1, \dots, x_n, P_1, \dots, P_k)$  und den dazugehörigen Meßpunkten  $(y_i, x_{1,i}, \dots, x_{n,i})$  zu verstehen. Wie in Kapitel "3.3.3 Datenverarbeitung und Auswertung" schon beschrieben wurde kann der mehrdimensionale auf den eindimensionalen Fall zurückgeführt werden. "gfit.exe" ist deshalb eine Erweiterung von "fit.exe".

Abbildung 62 zeigt als Beispiel die Bildschirmansicht nach Anpassung einer zweidimensionalen Gaußfunktion  $f(x,y) = P1 + P2 \cdot \exp(-P3 \cdot (x-P4)^2 - P5 \cdot (y-P6)^2)$ . Die vier Fenster, welche teilweise vom Editor "Results" verdeckt werden beinhalten Schnitte entlang  $y = const$ . Darunter befinden sich die jeweiligen Residuals. Im Vergleich zu "fit.exe" ist ein Hilfefenster "Parameters" hinzugekommen, welches durch einen Druck auf "Help" im Dialogfenster "Fit parameters" aktiviert werden kann und die schnell groß werdende Anzahl an Parameter  $P1...$  erklärt.

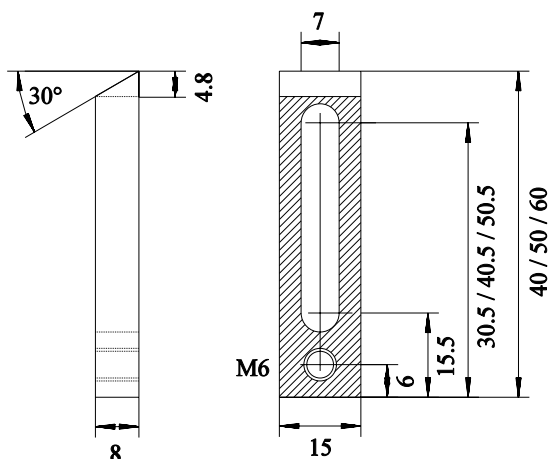
### 6.3 Technische Zeichnungen

#### 6.3.1 Die Infrarot-Justierhilfe



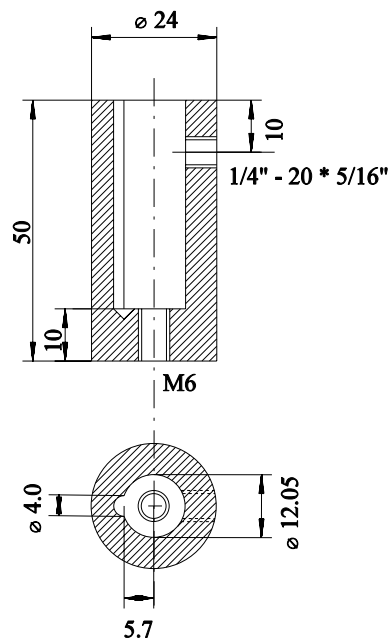
### 6.3.2 Die optischen Elemente

Klammer



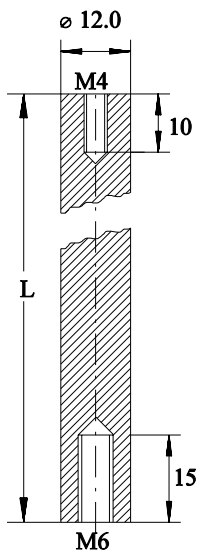
Material: Aluminium schwarz eloxiert

Stangenhalter



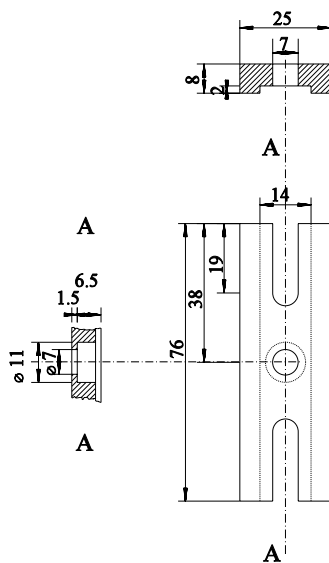
Material: Aluminium schwarz eloxiert  
+ Thorlabs TS25 (Spring loaded thumbscrew)

Stange



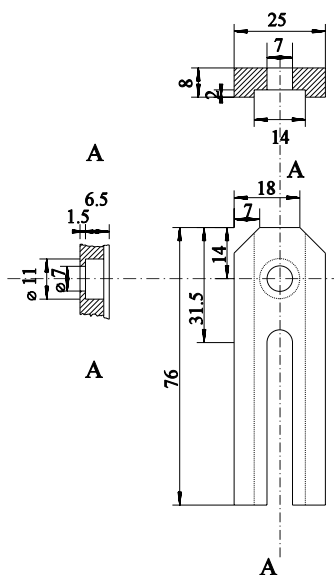
Material: Edelstahl

Fuß, Version I



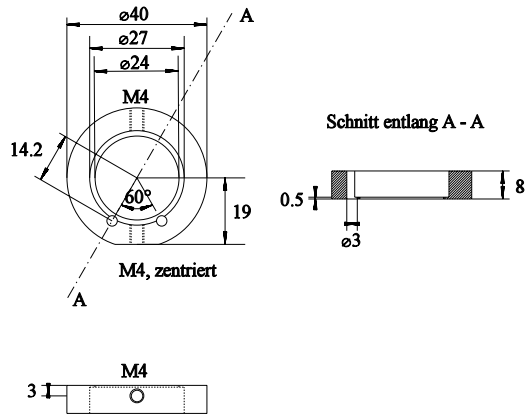
Material: Aluminium schwarz eloxiert

Fuß, Version II

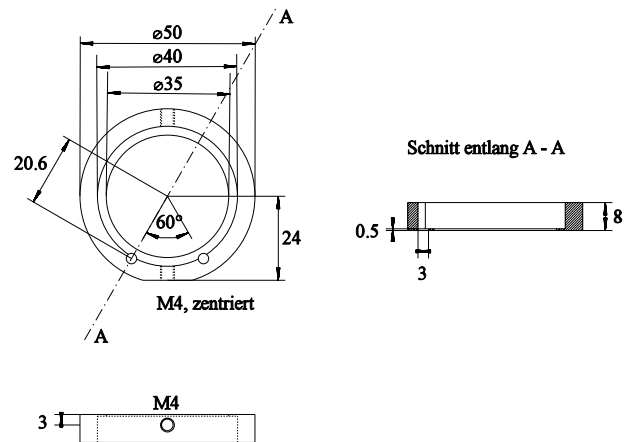




Linsenhalter 1"

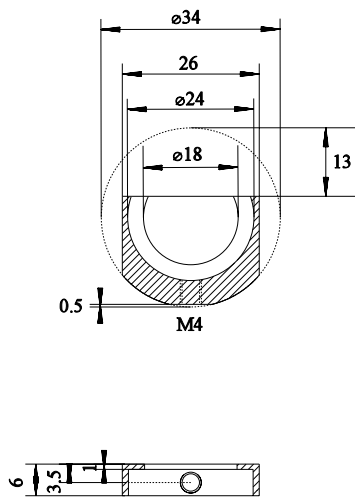


Linsenhalter 1.5"



Material: Aluminiumschwarz eloxiert  
 M4 x 5 Innensechskant mit flacher Kunststoffspitze  
 Kunststoffzylinder  $\varnothing 3 \times 6$

Irishlendenhalter



Material: Aluminium schwarz eloxiert



## 6.4 Die Publikationsliste

Wesentliche Teile der Arbeit werden in

Diller R., "*Vibrational relaxation during the retinal isomerization in bacteriorhodopsin*", eingereicht bei Special Issue of Laser Chemistry

veröffentlicht. Nachdem der Inhalt dieser Veröffentlichung nicht meiner Vorstellung von seriöser Wissenschaft entspricht habe ich meinen Namen zurückgezogen.

Dziewior, Berlin den 17.8.1998

Dziewior R., Romey K., Diller R., "*Femtosecond time resolved infrared spectroscopy of the ethylenic stretch vibration during the all-trans to 13-cis isomerization of bacteriorhodopsin*", eingereicht bei Laser Chemistry

Dziewior R., Diller R., "*Femtosecond infrared spectroscopy on bacteriorhodopsin using a broad band carbon monoxide laser*", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100** (1996), 2103

Diller R., Maiti S., Walker G.C., Cowen B.R. Pippenger R., Bogomolni R.A., Hochstrasser R.M., Dziewior R., Stehlik D., "*Femtosecond time resolved infrared laser study of the J-K transition of bacteriorhodopsin*" in Woodruff W.H., *Seventh International conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy*, Los Alamos National Laboratory - Santa Fe - New Mexico - USA, Report LA-13290-C, June 11-16, 1995

Arndt M., Dziewior R., Kanorsky S., Weis A., Hänsch T.W., "*Implantation and spectroscopy of metal atoms in solid helium*", Zeitschrift für Physik B **98** (1995), 377

Kanorsky S., Weis A. Arndt M., Dziewior R., Hänsch T.W., "*Pressure shift of atomic resonance lines in liquid and solid helium*", Zeitschrift für Physik B **98** (1995), 371

Kanorsky S., Arndt M., Dziewior R., Weis A., Hänsch T.W., "*Pressure shift and broadening of the resonance line of barium in liquid helium*", Phys. Rev. B **50** (1994), 6296

Kanorsky S., Arndt M., Dziewior R., Hänsch T.W., "*Optical spectroscopy of atoms trapped in solid helium*", Phys. Rev. B **49** (1994), 3645

