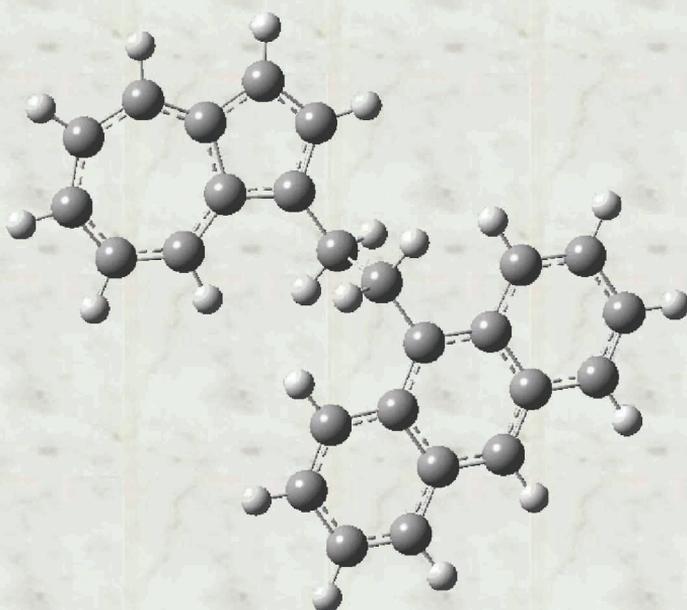


SEBASTIAN KÜHN

**INTRAMOLEKULARE
SCHWINGUNGSENERGIEUMVERTEILUNG
IN VERBRÜCKTEN AZULEN-ANTHRAZEN-
VERBINDUNGEN**



CUVILLIER VERLAG GÖTTINGEN

**Intramolekulare
Schwingungsenergieumverteilung
in verbrückten
Azulen-Anthrazen-Verbindungen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Sebastian Kühn
aus
Bad Harzburg

Göttingen 2007

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-265-0

D7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. G. Eckold

Tag der mündlichen Prüfung: 02.05.2007

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-265-0

Nicht weil es schwer ist, wagen wir es nicht, sondern weil wir es nicht wagen,
ist es schwer.

Lucius Annaeus Seneca

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	3
3	Verwendete Substanzen	7
3.1	Pump-Probe-Spektroskopie von Azulenderivaten	8
3.2	Verbindungen mit aliphatischen Ketten	9
3.3	Verbindung mit Doppelbindung	10
3.4	Verbindung mit Ringsystem als Kette	11
3.5	Azulen-Kronenether	11
4	Theoretische Grundlagen	15
4.1	Intramolekulare Energieumverteilung	15
4.1.1	Quantenmechanische Betrachtung der IVR	17
4.1.2	Modelle für Schwingungsenergietransferprozesse	21
4.2	Ein einfaches Wärmeleitungsmodell	24
4.2.1	Berücksichtigung der Kette	28
4.3	Phononen und Umklappprozesse	31
4.4	Intermolekularer Energietransfer	35
4.4.1	Landau-Teller-Modell	35
4.4.2	Statistische Methoden	39
4.4.3	Hypothese starker Stöße	40
4.4.4	Trajektorienrechnungen	40
4.5	Situation in der flüssigen Phase	41
4.6	Einfluß der Ladung	43

5	Experimenteller Teil	45
5.1	Überblick	45
5.2	Das Lasersystem	45
5.2.1	Der Faseroszillator	46
5.2.2	Der Stretcher	48
5.2.3	Der regenerative Verstärker	50
5.2.4	Der Kompressor	52
5.2.5	Der nichtkollineare optisch-parametrische Verstärker	53
5.2.6	Der TOPAS	56
5.2.7	Das Pump-Probe-Spektrometer	57
5.3	Die Meßzellen	60
5.3.1	Die Flüssigkeitszelle	60
5.3.2	Die Hochdruckzelle	61
5.4	Die Hochdruckanlage	62
5.5	Die elektronische Steuerung der Anlage	62
5.6	Die Signalverarbeitung	63
5.7	Verwendete Chemikalien	64
5.8	Karl-Fischer-Titration	65
6	Auswertung	67
6.1	Die Methode der transienten Absorption	67
6.2	Eichkurven	70
6.3	Solvatochrome Verschiebung	71
6.4	Molekülspezifische Verschiebung	74
6.5	Innere Konversion	74
6.6	Mittlere Schwingungsenergie	76
6.7	Mathematische Anpassung des Signals	78
7	Ergebnisse	83
7.1	Anpassung der Signale	83
7.2	Löslichkeit	85
7.3	Einfluß des Lösungsmittels	86
7.4	Ketten mit Doppelbindung	88

7.5	Ketten mit Ringstruktur	89
7.6	Übersicht über die Azulenderivate mit zwei Chromophoren	90
7.7	Kronenether in Acetonitril	90
7.7.1	Wassergehalt der Lösungen	90
7.7.2	Stationäre Spektren	92
7.7.3	Transiente Spektren	94
7.7.4	Einfluß des Wassers auf den Energietransfer	95
8	Diskussion	99
8.1	Einfluß der Kettenlänge	99
8.2	Einfluß von Doppelbindungen	102
8.3	Einfluß des Ringsystems	103
8.4	Komplexierung von Kationen	106
8.4.1	Komplexierung der Kationen	106
8.4.2	Wassereinfluß auf den Energietransfer	108
8.4.3	Einfluß der Ladung	109
8.4.4	Weitere Einflüsse	110
8.5	Ausblick	112
A	Synthesen	113
A.1	Azulen-Anthrazen-Verbindungen	113
A.1.1	3-Anthrazen-9-yl-propan-1-ol	114
A.1.2	3-Anthrazen-9-yl-propionaldehyd	114
A.1.3	Cyclohepta[b]furan-2-on	114
A.1.4	9-Azulen-1-yl-methyl-anthrazen	115
A.2	Synthese von Az=An	115
A.2.1	1-Azulen-1-yl-ethanon	115
A.2.2	3-Anthrazen-9-yl-1-azulen-1-yl-propenon	115
A.2.3	9-((E)-3-Azulen-1-yl-propenyl)-anthrazen	115
A.3	Synthese von Az6RBz	116
A.3.1	Cyclohepta[b]furan-2-on	116
A.3.2	1-(4-Phenyl-cyclohex-1-enyl)-pyrrolidin	116
A.3.3	2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[a]-azulen	116

A.4	Synthese des Kronenethers	116
A.4.1	Azulen-1,3-dicarbaldehyd	116
A.4.2	Azulen-1,3-dicarbalkohol	117
A.4.3	Azulen-1,3-15-Krone-5	117
B	Frequenzen	119
	Danksagung	139
	Lebenslauf	141

Kapitel 1

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels UV-Absorptionsspektroskopie der intra- und intermolekulare Schwingungsenergie transfer von verbrückten Azulen-Anthrazen-Verbindungen und einem Azulen-Kronenether untersucht, wobei ein Pump-Probe-Experiment zum Einsatz kam. Mittels dieses Verfahrens war es möglich, den Einfluß der Länge der Brücke und ihrer Struktur auf den Energietransfer zu analysieren. Außerdem wurde untersucht, ob komplexierte Kationen die Energietransferdynamik des Azulen-Kronenethers beeinflussen. Die Untersuchungen wurden in überkritischem Xenon, Dichlormethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan sowie Acetonitril durchgeführt.

Durch Laseranregung des Azulenteils in den S_1 -Zustand mit anschließender schneller Innerer Konversion in den hochschwingungsangeregten Grundzustand wurden die Moleküle so präpariert, daß ihre Anregungsenergie im Azulenteil lokalisiert war. Die hierzu verwendeten Laserpulse hatten eine Zentralwellenlänge von 550 nm sowie eine Halbwertsbreite von 120 fs und lieferten Moleküle mit einer Überschußenergie von 18180 cm^{-1} . Mit einem zeitverzögerten zweiten Laserpuls der Wellenlänge 305 bis 312 nm konnte die Abnahme der Schwingungsenergie im Azulenteil anhand der transienten Absorptionsänderung verfolgt werden. Die hierzu benötigte Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der mittleren Schwingungsenergie ist bekannt.

Die Einstellung des intramolekularen Gleichgewichts erfolgte in zwei Phasen. Zunächst verließen ca. 20% der Anregungsenergie den Azulenteil aufgrund der harmonischen Propagation in den Rest des Moleküls. Diese Dephasierung der Normalschwingungen dauerte etwa 300 fs. Die zweite Phase entsprach der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR), deren Zeitkonstanten je nach System zwischen 2,0 und 6,5 ps betrugen.

Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei den Verbindungen, bei denen Azulen- und Anthrazenteil durch eine aliphatische Molekülkette verbrückt waren, für kurze Ketten (bis zu 3 CH₂-Einheiten) die IVR-Zeitkonstanten näherungsweise linear mit der Kettenlänge ansteigen, während sie sich für längere Ketten einem konstanten Wert annähern. Daher wird davon ausgegangen, daß für längere Ketten die Ankopplung des Azulenteils an die Kette die Geschwindigkeit des IVR-Prozesses bestimmt.

Die Verwendung von Ketten mit nichtkonjugierten Doppelbindungen hatte keinen Einfluß auf den Energietransfer. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß der Energiefluß vom Azulen durch einen Cyclohexenring deutlich langsamer ist als bei einzelnen Ketten vergleichbarer Länge. Dies wurde mit der veränderten Konformation, einer möglichen Veränderung der Ankopplung des Azulenteils an den Ring sowie dem möglichen Auftreten von Umklappprozessen begründet.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluß gelöster Salze auf den Energietransfer von Azulen-1,3-15-Krone-5 in Acetonitril untersucht. Als Salze dienten hierbei LiClO₄, NaClO₄, KSCN, Mg(ClO₄)₂, Ca(ClO₄)₂ · 4H₂O und NH₄SCN. Es konnte kein signifikanter Einfluß der zugegebenen Salze auf den intramolekularen Energietransfer festgestellt werden.

Weiterhin wurde der intermolekulare Energietransfer in das Lösungsmittel untersucht. Auch auf diesen Prozeß hatte die Zugabe der Salze keinen signifikanten Effekt. Es zeigte sich allerdings, daß Spuren von Wasser den Energietransfer deutlich beschleunigen.

Kapitel 2

Einleitung

Bei nahezu jeder chemischen Reaktion spielen molekulare Schwingungsenergie-transferprozesse eine entscheidende Rolle. Daher ist die Untersuchung inter- und intramolekularer Energieumverteilung in der physikalischen Chemie seit langer Zeit von erheblicher Bedeutung. In der Gasphase sind die entsprechenden Mechanismen bereits gut untersucht, für die Untersuchungen in kondensierter Phase fehlten lange Zeit die technischen Voraussetzungen: In der Flüssigphase sind die Stoßzahlen deutlich höher, wodurch dort die Energieumverteilungsprozesse sehr viel schneller ablaufen. Durch die Entwicklung gepulster Laser mit immer höherer Zeitaufösung wurde auch die Untersuchung immer schnellerer Dynamiken möglich.

Grundsätzlich ist zwischen intramolekularem und intermolekularem Schwingungsenergie-transfer zu unterscheiden. Lindemann erkannte schon 1922 die Bedeutung des stoßinduzierten intermolekularen Energietransfers (*Vibrational Energy Transfer* VET) für die Reaktionskinetik [1]. Seitdem haben die Ergebnisse vieler spektroskopischer Arbeiten zum Verständnis der Vorgänge sowohl in der Gasphase [2, 3] als auch in der kondensierten Phase [4, 5, 6, 7] beigetragen.

Das Interesse an den intramolekularen Vorgängen ist nicht minder groß. Insbesondere mit der Entwicklung statistischer Theorien der Reaktionsdynamik [8] gewann die Untersuchung der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (*Intramolecular Vibrational Energy Redistribution* IVR) an Bedeutung. Die Tatsache, daß sich Reaktionskinetiken und Produktverteilung weitgehend durch sta-

tistische Theorien vorhersagen lassen [9], wurde als Beleg für schnelle IVR gewertet. Da sich IVR-Prozesse meistens auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden bis zu 100 Pikosekunden bewegen [10], war man zunächst auf indirekte Verfahren beschränkt [11]. Heutzutage ist es durch die Methode der Ultrakurzzeitspektroskopie möglich, die intramolekularen Prozesse direkt zu beobachten, selbst wenn diese nur einige Femtosekunden dauern. Zunächst wurden meistens kleinere Moleküle untersucht, bei denen der Energietransfer einzelnen Schwingungsfrequenzen zugeordnet werden konnte. Daneben gewinnt aber die Untersuchung komplexerer Systeme immer mehr an Bedeutung, da die so ermittelten Daten zum Verständnis realer Reaktionsmechanismen beitragen. Der Mechanismus der IVR variiert dabei stark je nach untersuchtem System, wodurch die Formulierung eines allgemeingültigen Modells für diesen Prozeß erschwert wird. Daher ist die IVR nach wie vor ein Gegenstand aktueller Forschung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Derivate des Azulens untersucht. Dazu wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen:

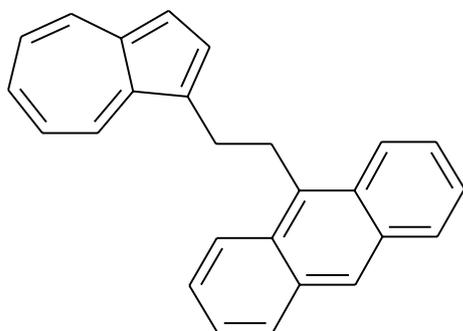


Abbildung 2.1: 9-(2-Azulen-1-yl-ethyl)-anthracen als Beispiel für die Moleküle mit zwei Chromophoren.

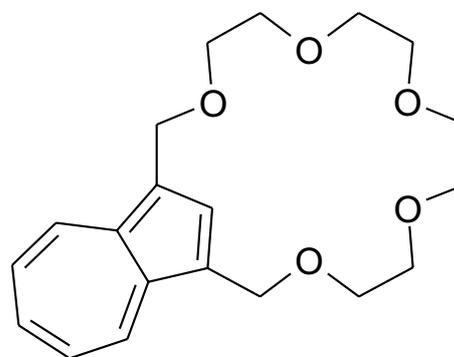


Abbildung 2.2: 3,6,9,12,15-Pentaoxatricyclo[15.7.1.0* 18,24*]pentacos-1(24),17(25),1,8,20,22-pentaen.

Zum einen wurden Verbindungen untersucht, die aus zwei Chromophoren (Azulen und Anthracen bzw. Benzol) bestehen, die durch eine molekulare Kette verbunden sind. Es sollte der Einfluß der unterschiedlichen Faktoren, namentlich der Länge und der Natur der Kette, auf den Energietransfer untersucht werden. Als

Beispiel für diese Verbindungen ist hier 9-(2-Azulen-1-yl-ethyl)-anthrazen abgebildet (Abb. 2.1).

Zum anderen kommt eine Verbindung zum Einsatz, die aus einem Azulenteil und einem Kronenether besteht (siehe Abb. 2.2). In diesem Kronenether werden nun verschiedenartige Kationen komplexiert und deren Einfluß auf den Energietransfer untersucht.

Bei beiden Arten von Verbindungen diente das Azulen, dessen photochemische Eigenschaften gut charakterisiert sind [12, 13], als Chromophor, das durch einen Laserpuls angeregt wird. Anschließend wurde die Energietransferdynamik der Moleküle zeitaufgelöst auf einer Pikosekundenzeitskala mit Hilfe des Verfahrens der Pump-Probe-Spektroskopie verfolgt.

Kapitel 3

Verwendete Substanzen

Um den inter- und intramolekularen Energietransfer in der gewünschten Weise beobachten zu können, ist ein geeignetes Modellsystem erforderlich. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle bestehen meist aus zwei Chromophoren, die über eine Kette unterschiedlicher Zusammensetzung verbunden sind. Als besonders vorteilhafter Chromophor hat sich bereits in der Vergangenheit das Azulen erwiesen.

Dieses Molekül hat den Vorteil, nach elektronischer Anregung eine sehr schnelle Innere Konversion zu durchlaufen und so die gesamte Anregungsenergie in Schwingungsenergie umzuwandeln. Hierbei tritt praktisch keine Fluoreszenz auf. Als zweiter Chromophor werden Anthrazen und Benzol eingesetzt; es wird auch ein Molekül ohne zweiten Chromophor verwendet.

Die für das Experiment wichtigen Absorptionsbanden der Chromophore überlagern sich nicht, so daß es möglich ist, selektiv den Azulenteil des Probemoleküls anzuregen (siehe Abb. 3.9 bis 3.15).

Es wurden sowohl Art als auch Länge der verbrückenden Kette variiert, um den Einfluß auf den Energietransfer zu untersuchen. Außerdem wurden Probemoleküle in ionische Lösungen eingebracht, um den Einfluß eingelagerter Ionen zu testen. Wichtig ist, daß die Kette keine zum π -System des Azulens konjugierte Doppelbindung enthalten darf, da sonst die Entkopplung der Chromophore nicht mehr gewährleistet ist.

3.1 Pump-Probe-Spektroskopie von Azulenderivaten

Die verwendeten Moleküle bestehen meist aus drei Teilen:

- einem Azulenteil
- der verbrückenden Kette oder Struktur
- einem zweiten Chromophor (Anthrazen oder Benzol).

Lediglich beim Azulen-Kronenether ist das anders, da es bei diesem Molekül keinen zweiten Chromophor gibt.

Die Verwendung des Azulens bringt einige Vorteile, da es über besondere Eigenschaften verfügt. So zeigt Azulen (Summenformel $C_{10}H_8$, ein Konstitutionsisomer des Naphthalins) aus dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 keine Fluoreszenz [14]. Statt dessen erfolgt eine nahezu quantitative Innere Konversion (*inner conversion* IC) in den elektronischen Grundzustand, der dann hochschwingungsangeregt vorliegt (S_0^*) [15, 16]. Dieser kann nun mittels des Verfahrens der Pump-Probe-Spektroskopie untersucht werden. Bei dieser Meßmethode werden zwei Laserpulse verwendet, deren erster – der sogenannte Pumpimpuls – das zu untersuchende Molekül anregt oder anderweitig manipuliert, während der zweite – der sog. Probepuls – das so veränderte Molekül „abfragt“ bzw. den Grad der Anregung mißt. Werden Pump- und Probepuls zeitlich zueinander verschoben, so entsteht ein zeitaufgelöstes Bild der Entwicklung der Anregung im Molekül.

Im vorliegenden Fall wird das Azulen durch einen Laserpuls bei 550 nm angeregt (= Pumpimpuls) und durchläuft eine schnelle Innere Konversion aus dem S_1 - in den hochschwingungsangeregten Grundzustand. Der Probepuls hat – je nach untersuchtem Molekül und Lösungsmittel – eine Wellenlänge von 305 bis 312 nm und fragt den Grad der Schwingungsanregung des Azulenteils der Moleküle ab (siehe Abb. 3.1).

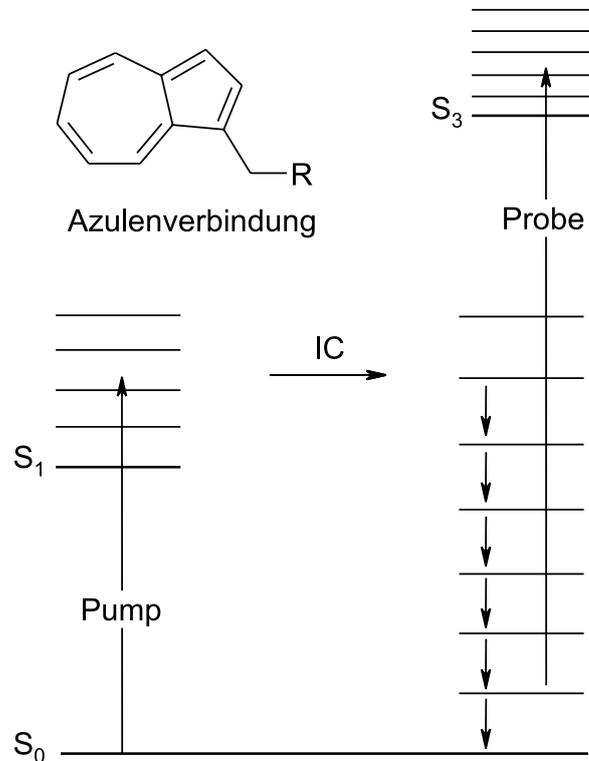


Abbildung 3.1: Anregungsschema.

3.2 Verbindungen mit aliphatischen Ketten

Um den Einfluß der Kettenlänge auf den intramolekularen Schwingungsenergie-transfer zu untersuchen, werden verschiedene Verbindungen eingesetzt, bei denen ein Azulen- und ein Anthrazenteil durch unterschiedlich lange rein aliphatische Ketten verbunden sind.

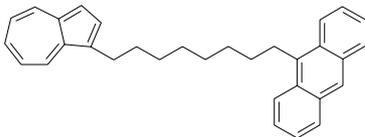


Abbildung 3.2: Az8CAn.

Das Molekül 9-(8-Azulen-1-yl-octyl)-anthrazen, als Kurzform **Az8CAn**, ist das längste der untersuchten Moleküle. Hier besteht die verbrückende Kette aus acht CH₂-Gruppen.

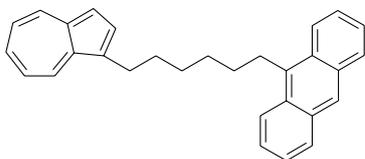


Abbildung 3.3: Az6C An.

Da zu Ketten mittlerer Länge bereits einige Daten vorliegen [17], wurden längere Ketten untersucht. Das Molekül 9-(6-Azulen-1-yl-hexyl)-anthracen – im folgenden **Az6CAn** genannt – verfügt über eine Kette aus sechs CH_2 -Einheiten.

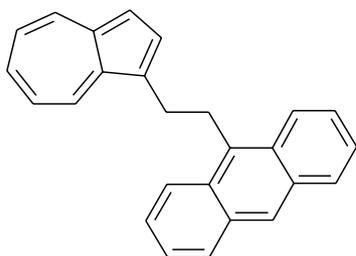


Abbildung 3.4: Az2C An.

9-(2-Azulen-1-yl-ethyl)-anthracen, im folgenden als **Az2CAn** bezeichnet, stellt die zweitkürzeste Kette dar.

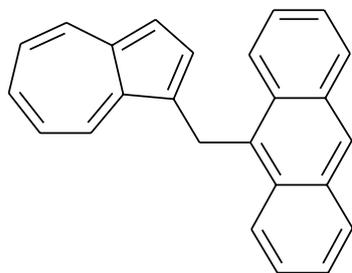


Abbildung 3.5: Az1C An.

Das Molekül 9-Azulen-1-ylmethyl-anthracen besitzt nur eine CH_2 -Einheit zwischen den Chromophoren. Es wird im folgenden als **Az1CAn** bezeichnet werden. Bei einer so kurzen Kette stellt sich die Frage, inwieweit noch von einer Trennung der beiden Chromophore ausgegangen werden kann. Jedoch ist das Spektrum (siehe Abb. 3.12) dem Azulenspektrum so ähnlich, daß die Chromophore als entkoppelt angesehen werden können.

3.3 Verbindung mit Doppelbindung

Da zur Untersuchung der Kettenlänge nur Verbindungen mit aliphatischen Ketten verwendet werden, drängt sich die Frage auf, ob das Vorhandensein von Doppelbindungen in der Kette den Energietransfer beeinflusst.

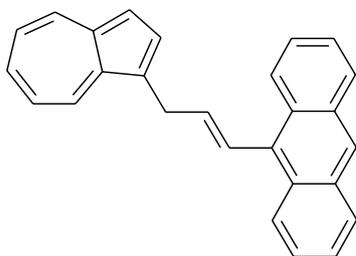


Abbildung 3.6: Az=An.

Das Molekül 9-(3-Azulen-1-yl-propenyl)-anthracen, welches im folgenden als **Az=An** bezeichnet werden wird, besitzt eine Kette mit einer Doppelbindung. Diese steht nicht in Konjugation mit dem π -Elektronensystem des Azulens, da sonst eine separate Anregung des Azulenteils nicht mehr möglich wäre.

3.4 Verbindung mit Ringsystem als Kette

Die bislang vorgestellten Verbindungen haben alle lineare Ketten und der Azulenteil ist in der 1-Position monosubstituiert. Daher wird ein Molekül untersucht, das weder am Azulenteil monosubstituiert ist, noch eine lineare Kette besitzt.

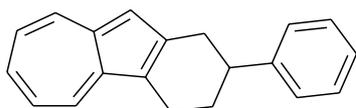


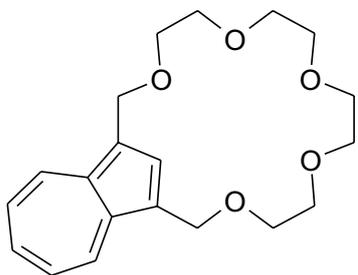
Abbildung 3.7: Az 6R Bz.

Das Molekül 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[a]-azulen, im weiteren **Az6RBz** genannt, besitzt eine verbrückende Struktur, die aus einem Cyclohexenring besteht.

3.5 Azulen-Kronenether

Alle obigen Moleküle verfügen mit Anthracen oder Benzol über einen zweiten Chromophor neben dem Azulen. Das folgende Molekül verfügt jedoch über keinen solchen Chromophor, sondern über einen Kronenetherteil. Als Kronenether bezeichnet man cyclische Polyether, die aufgrund ihres makrocyclischen Effektes in der Lage sind, Kationen zu komplexieren. Diese Art von Verbindungen wurde in den sechziger Jahren von Pedersen erstmalig synthetisiert und untersucht [18]. Durch die Größe des Innendurchmessers des Ringsystems werden passende Kationen selektiert, da die Stabilität der gebildeten Komplexe vom Verhältnis der Ionenradien zum Ringdurchmesser abhängt. Beispielsweise bildet der bekannteste Kronenether 18-Krone-6 ausgesprochen stabile Komplexe mit K^+ -Ionen, während die analogen Na^+ - und Cs^+ -Komplexe weit weniger stabil sind [19].

Die von Pedersen eingeführte Nomenklatur orientiert sich an der Gesamtzahl der am Ring beteiligten Atome sowie an der Zahl der koordinierenden Sauerstoffatome. Sie ist dadurch sehr viel übersichtlicher als die IUPAC-Nomenklatur und daher für die Praxis vorzuziehen. Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Azulen-Kronenether 3,6,9,12,15-Pentaoxa-tricyclo[15.7. 1.0* 18,24*]pentacosan-1(24),17(25), 1, 8,20,22-pentaen wird demzufolge nach Pedersen als Azulen-1,3-15-Krone-5 bezeichnet.



Bei 3,6,9,12,15- Pentaoxa -tricyclo[15.7. 1.0* 18,24*]pentacosan-1(24),17(25),1,8,20,22-pentaen – im folgenden kurz **AzKroEt** – ist das Azulen an ein Kronenethersystem gekoppelt, hierbei ist es in 1- und 3-Position substituiert.

Abbildung 3.8: AzKroEt.

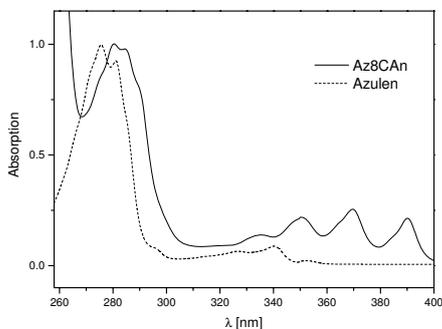


Abbildung 3.9: Spektrum von Az8CAn in CH_2Cl_2 .

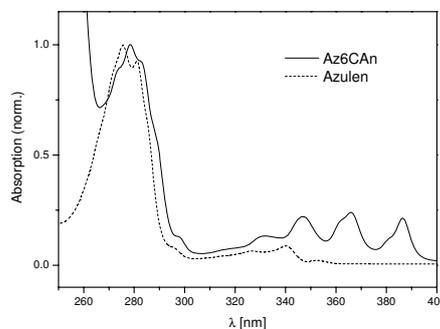


Abbildung 3.10: Spektrum von Az6CAn in $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$.

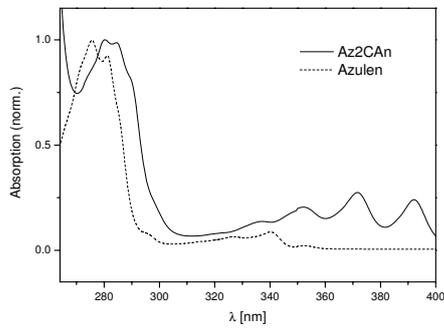


Abbildung 3.11: Spektrum von Az2CAn in $C_2Cl_3F_3$.

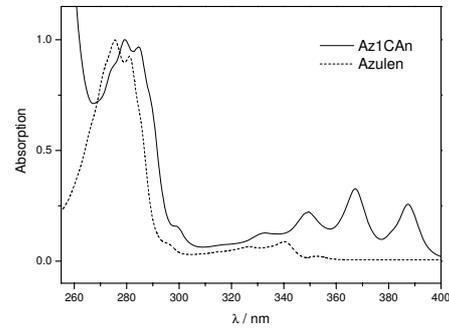


Abbildung 3.12: Spektrum von Az1CAn in CH_2Cl_2 .

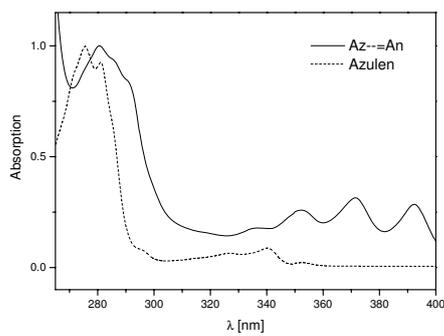


Abbildung 3.13: Spektrum von Az=An in CH_2Cl_2 .

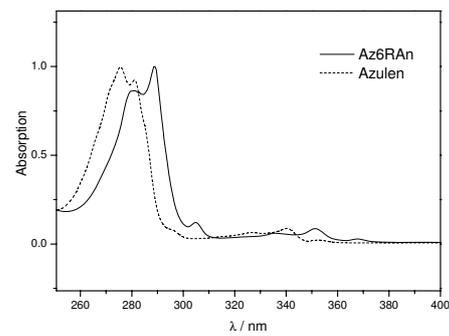


Abbildung 3.14: Spektrum von Az6RBz in CH_2Cl_2 .

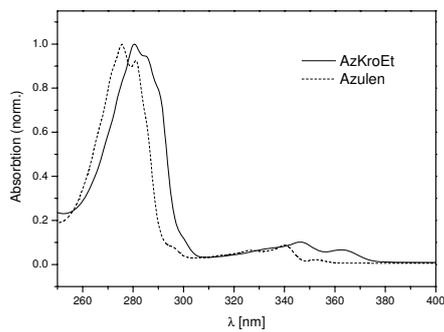


Abbildung 3.15: Spektrum von AzKroEt in Acetonitril.

Kapitel 4

Theoretische Grundlagen

Der Ausgangspunkt der Betrachtungen sei ein lokal schwingungsangeregtes Molekül. Im allgemeinen handelt es sich bei einem solchen Zustand lokaler Schwingungsamplitude um keinen Eigenzustand des Moleküls; vielmehr hat das Molekül zwei prinzipielle Möglichkeiten, sich zeitlich zu entwickeln:

Zum einen wird die Anregungsenergie innerhalb des Moleküls über alle Schwingungsfreiheitsgrade delokalisiert werden. Dieser Prozeß wird als Schwingungsenergieumverteilung bezeichnet und im folgenden als IVR (*Intramolecular Vibrational Redistribution*) abgekürzt.

Zum anderen wird die Energie des angeregten Moleküls durch Stöße mit dem Badmedium in die Umgebung abgeführt. Dieser Effekt wird im folgenden als VET (*Vibrational Energy Transfer*) bezeichnet.

Je nach Dichte der molekularen Umgebung sowie der Beschaffenheit der untersuchten Moleküle können diese beiden Prozesse sowohl auf stark unterschiedlichen als auch auf ähnlichen Zeitskalen ablaufen und somit unter Umständen miteinander in Konkurrenz treten.

4.1 Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung

Die intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie von der angeregten Schwingungsmode auf die anderen Schwingungsmoden läßt sich sehr anschau-

lich am Beispiel des sogenannten „Kugel-und-Feder-Modells“ erläutern. Hierzu wird von einem linearen dreiatomigen Molekül ausgegangen, dessen Atome durch Kugeln und dessen Bindungen durch Federn dargestellt werden. Zu Beginn des Versuches wird lediglich eine Schwingung (in diesem Fall eine Knickschwingung) angeregt.

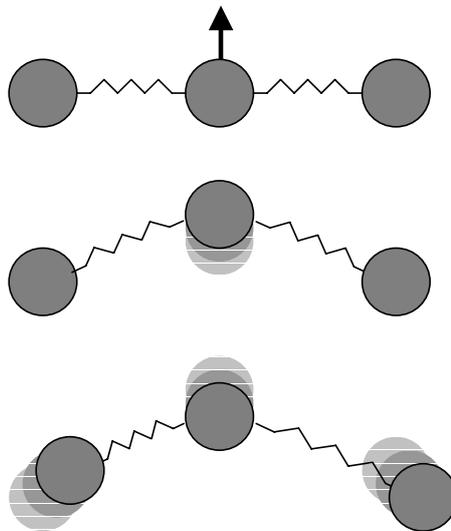


Abbildung 4.1: Das Kugel-und-Feder-Modell.

Sämtliche durch die Anregung in das Molekül eingebrachte Energie befindet sich zunächst in dieser Schwingung. Allerdings bleibt sie nur dort, wenn man von völlig ungekoppelten Schwingungen ausgeht; falls das Molekül jedoch rotiert, kann man nach kurzer Zeit auch Energie in der symmetrischen Streckschwingung, die über eine Coriolis-Kopplung an die Knickschwingung koppelt, finden.

Betrachtet man Moleküle als harmonische Oszillatoren, so bleibt Energie, die sich in einer bestimmten Schwingung befindet, auch dort. Wird das Molekül aber hoch angeregt oder treten anharmonische Kopplungen auf (was in den meisten Fällen vorkommt), so daß eine Näherung der Potentiale als harmonische Oszillatoren nicht mehr zutrifft, dann findet ein Energieaustausch zwischen den einzelnen Normalschwingungen statt. Die lokale Bewegung der angeregten Bindung breitet sich also unweigerlich auf das gesamte Netzwerk gekoppelter Oszillatoren aus. Diese Umverteilung ist – für ein isoliertes Molekül – erst abgeschlossen, wenn alle

Schwingungsfreiheitsgrade im Gleichgewicht und statistisch populiert sind.

Schon 1952 spielte der intramolekulare Schwingungsenergie transfer als schneller Prozeß, der für eine statistische Verteilung der Energie im Molekül sorgt, eine tragende Rolle in der Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie (RRKM) [20]. Auch die darauf aufbauenden Theorien haben eine statistische Verteilung der Schwingungsenergie als Grundlage [8]. In der Folge wurde eine Vielzahl von Experimenten zur Untersuchung des Energieumverteilungsprozesses entwickelt, um herauszufinden, für welche Moleküle die statistischen Theorien gültig sind. Den ersten experimentellen Hinweis lieferten Butler et al. [21]; die erste direkte Messung wurde von Deutsch et al. im Jahre 1978 durchgeführt [22].

Das große Interesse an IVR war auch von dem Wunsch getrieben, durch ein hinreichend detailliertes Verständnis dieser Prozesse in der Lage zu sein, Reaktionen in eine bestimmte Richtung zu lenken, also beispielsweise selektiv eine bestimmte Bindung eines Moleküls zu brechen. Bei kleinen Molekülen, die aufgrund ihrer geringen Anzahl an Moden meist nur eine sehr langsame IVR aufweisen, ist dies bereits gelungen [23]. Bei großen Molekülen gestaltet sich das Problem jedoch bedeutend schwieriger. Diese unterliegen nämlich aufgrund ihrer großen Zahl energetisch ähnlicher Moden einer sehr schnellen IVR. Auch das Vorhandensein niederfrequenter und stark anharmonischer Schwingungspotentiale (die bevorzugt bei großen Molekülen auftreten) erhöht die Geschwindigkeit der IVR, da diese Potentiale durch ihre starke Anharmonizität effektiv miteinander koppeln.

Intensiver Forschung zum Trotz sind die IVR-Prozesse in vielen Bereichen immer noch nicht vollständig verstanden.

4.1.1 Quantenmechanische Betrachtung der IVR

Der Prozeß der Schwingungsenergieumverteilung wird meist als irreversible intramolekulare Energieumverteilung eines sogenannten hellen Zustandes auf eine Anzahl isoenergetischer sogenannter dunkler Zustände desselben Moleküls formuliert. Die Begriffe heller und dunkler Zustand entstammen hierbei der experimentellen Untersuchung der IVR. Zustände werden dabei als hell bezeichnet, wenn sie direkt durch optische Anregung bevölkert werden können; Zustände,

bei denen diese Anregung nicht möglich ist, werden als dunkel klassifiziert. In den meisten Fällen ist der Anteil an hellen Zuständen an der Gesamtzustandsdichte eher klein, da es sich um Zustände mit großem Überlappungsintegral zum Grundzustand handelt. Demzufolge besteht der Großteil der Zustandsdichte aus dunklen Zuständen, die aufgrund des zu kleinen Überlappungsintegrals oder aufgrund von Auswahlregeln nicht optisch besetzt werden können.

Betrachtet man den Vorgang der IVR quantenmechanisch, so ist der angeregte helle Zustand kein Eigenzustand des Systems. Es ist jedoch möglich, ihn zum Zeitnullpunkt durch eine Wellenfunktion zu beschreiben, die eine Superposition von Eigenzuständen $|\psi_i\rangle$ des Moleküls darstellt.

$$\Psi(t=0) = |\Psi(0)\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \quad (4.1)$$

c_i sind hierbei die Koeffizienten, die die Überlappung des Eigenzustandes mit dem hellen Zustand beschreiben.

$$c_i = c_i(0) \cdot \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right) \quad (4.2)$$

Der Gesamtzustand – also die Superposition der Normalschwingungen – entwickelt sich nun mit der Zeit:

$$\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle = \sum_i c_i^*(0) \cdot c_i(0) \cdot \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right) |\psi_i\rangle. \quad (4.3)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das sich entwickelnde Wellenpaket $|\Psi(t)\rangle$ zu einem Zeitpunkt t wieder im Ausgangszustand $|\Psi(0)\rangle$ vorliegt, entspricht dem Betragsquadrat dieser Funktion.

Wenn man den Anfangszustand als Linearkombination von Eigenzuständen darstellt, erhält man demnach für die Zeitabhängigkeit des Zustands $|\Psi(t)\rangle$:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i c_i(0) \cdot \exp\left(-\frac{iE_i t}{\hbar}\right) |\psi_i\rangle. \quad (4.4)$$

Allerdings enthält diese zeitliche Entwicklung lediglich die sogenannte Dephasierung der Fourierkomponenten der beteiligten Zustände. Die zu Beginn gleiche

Phasenlage der angeregten Eigenzustände, die durch Superposition den angeregten Zustand bilden, geht durch deren unterschiedliche Frequenzen verloren. Somit scheint nach einer gewissen Zeit die Energie gleichmäßig im Molekül verteilt zu sein¹, es findet jedoch keine Energieumverteilung zwischen den einzelnen Eigenzuständen statt.

Es ist ebenfalls möglich, die zeitliche Entwicklung eines angeregten Zustandes mittels des Hamiltonoperators $\hat{H}^{(0)}$ zu betrachten, der sich additiv aus den Hamiltonoperatoren \hat{H}_α der einzelnen Normalschwingungen α des Moleküles zusammensetzt:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{\alpha} \hat{H}_{\alpha}. \quad (4.5)$$

Damit ergeben sich die Eigenvektoren $|\phi^{(0)}\rangle$ von $\hat{H}^{(0)}$ als Produkt der Eigenzustände $|n_{\alpha}\rangle$ von \hat{H}_{α} :

$$|\phi^{(0)}\rangle = \prod_{\alpha} |n_{\alpha}\rangle. \quad (4.6)$$

Um mögliche Anharmonizitäten zu berücksichtigen, enthält der molekulare Hamiltonoperator \hat{H}_m zusätzlich zu $\hat{H}^{(0)}$ einen Störungsterm \hat{V} , der die Wechselwirkungen untereinander beschreibt:

$$\hat{H}_m = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}. \quad (4.7)$$

Die Eigenzustände $|\phi_k^{(0)}\rangle$ des ungestörten Hamiltonoperators werden als Zustände nullter Ordnung (ZOS, *zeroth order states*) bezeichnet. Sie bilden die Basis zur Beschreibung der Eigenzustände $|\psi_i\rangle$ des gestörten Systems.

$$\hat{H}_m |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad (4.8)$$

$$|\psi_i\rangle = \sum_k b_{ik} |\phi_k^{(0)}\rangle \quad (4.9)$$

¹Prinzipiell ist dieses „Auseinanderlaufen“ ein reversibler Prozeß; sind jedoch ausreichend Eigenzustände an der Superposition beteiligt, ist die Zeit bis zur periodischen Wiederholung der Superposition so lang, daß dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

Die anschließende Lösung des Eigenwertproblems durch Diagonalisierung liefert die Eigenwerte (=Energien des i -ten Zustands E_i) und die zugehörigen Eigenvektoren (Koeffizienten b_{ij}).

$$\begin{aligned} \langle \phi_j^{(0)} | \{ \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \} \sum_k b_{ik} | \phi_k^{(0)} \rangle &= \epsilon_j b_{ij} + \langle \phi_j^{(0)} | \hat{V} | \sum_k b_{ik} \phi_k^{(0)} \rangle \\ &= \epsilon_j b_{ij} + \sum_k b_{ik} \langle \phi_j^{(0)} | \hat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die Werte ϵ_j entsprechen dabei den Energieeigenwerten in der Basis $|\phi_j^{(0)}\rangle$. Dementsprechend führt eine Anregung durch einen Laserpuls zu einem Zustand, der sich als Linearkombination der Basisfunktionen beschreiben läßt.

$$|\Phi(0)\rangle = \sum_k a_k^{(0)} |\phi_k^{(0)}\rangle \quad (4.11)$$

Der Zustand $|\phi_k^{(0)}\rangle$ mit dem größten Koeffizienten a_k entspricht dem Übergang mit der höchsten Franck-Condon-Intensität. Daher ist dies ein *heller* Zustand nullter Ordnung (ZOBS, *z*eroth *o*rder *b*right *s*tate), während alle anderen Zustände als *dunkle* Zustände nullter Ordnung (ZODS, *z*eroth *o*rder *d*ark *s*tates) bezeichnet werden. Die zeitliche Entwicklung dieser Zustände wird mittels der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{H} |\Phi(t)\rangle. \quad (4.12)$$

Durch Einsetzen des vollständigen Hamiltonoperators sowie der Basis ergibt sich also:

$$i\hbar \sum_k \left(\frac{\partial a_k^{(0)}}{\partial t} \right) |\phi_k^{(0)}\rangle = \{ \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \} \sum_k a_k^{(0)}(t) |\phi_k^{(0)}\rangle. \quad (4.13)$$

Durch Multiplikation mit $\langle \phi_j^{(0)} |$ von links ergibt sich die zeitliche Abhängigkeit der Koeffizienten:

$$i\hbar \sum_k \left(\frac{\partial a_k^{(0)}}{\partial t} \right) = \epsilon_j a_j(t) + \sum_k \langle \phi_j^{(0)} | \hat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle a_k^{(0)}(t). \quad (4.14)$$

Für die zeitliche Entwicklung einzelner Koeffizienten gilt:

$$a_j(t) = a_j^{(0)} \cdot \exp \left(-\frac{iE_j t}{\hbar} \right). \quad (4.15)$$

Demzufolge ergibt sich für die Korrelationsfunktion $\langle \Phi(0) | \Phi(t) \rangle$, durch welche das System zu einem bestimmten Zeitpunkt beschrieben wird:

$$\langle \Phi(0) | \Phi(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \sum_j a_j^{(0)*}(0) \{ \epsilon_j a_j^{(0)}(t) + \sum_k \langle \phi_j^{(0)} | \hat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle a_k^{(0)}(t) \}. \quad (4.16)$$

Man sieht, daß Gl. 4.16 in zwei Summanden zerfällt. Der erste Term beschreibt die reine Dephasierung der Schwingungsfrequenzen und ist unabhängig vom Energieaustausch zwischen den Normalmoden. Dieser wird erst durch den zweiten Term beschrieben. Dieser Term beinhaltet die Kopplung der Zustände nullter Ordnung untereinander und beschreibt somit den Prozeß der Schwingungsenergieumverteilung.

4.1.2 Modelle für Schwingungsenergieübertragungsprozesse

Nachdem die Existenz des intramolekularen Schwingungsenergieübertrags lange Zeit kontrovers diskutiert worden war, zeigten Bixon und Jortner [24] anhand der bis dahin gesammelten experimentellen Daten, daß diese Art von strahlungslosen Übergängen existieren muß. Sie entwickelten ein Modell zur Beschreibung des IVR-Prozesses als einen über Kopplungen zwischen Zuständen vermittelten Energiefluß. Über einen störungstheoretischen Ansatz 1. Ordnung konnten sie eine Geschwindigkeitskonstante, die Fermis Goldener Regel entspricht, formulieren:

$$k_{GR} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \langle V \rangle^2. \quad (4.17)$$

Diese beschreibt den Energiefluß aus einem hellen Zustand $\Psi(t = 0)$ in eine Vielfalt von dunklen Hintergrundzuständen der Gesamtzustandsdichte ρ , die mit einer mittleren Kopplungsstärke $\langle V \rangle$ an den hellen Zustand koppeln. In diesem Fall nimmt das Betragsquadrat der Autokorrelation monoexponentiell ab:

$$|\langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle|^2 \propto \exp(-k_{GR}t). \quad (4.18)$$

Dieses Formulierung der Geschwindigkeitskonstanten definiert das obere statistische Limit des IVR-Prozesses. In den meisten Fällen ist nämlich nicht die Gesamtzustandsdichte, sondern nur ein Teil davon für die IVR-Dynamik verantwortlich. Des weiteren weist eine Vielzahl von Systemen ein nicht monoexponentielles Verhalten auf – dies läßt darauf schließen, daß die Relaxation in mehreren Schritten abläuft.

Das vielleicht anschaulichste allgemeine Bild für den intramolekularen Energietransfer stammt von Freed [25]. In diesem Bild wird ein Molekül aus seinem Ausgangszustand ϕ_0 (=Grundzustand) in einen angeregten Zustand ϕ_b gebracht. Der Zustand ϕ_b ist also in diesem Fall der helle Zustand nullter Ordnung (ZOBS). Es existiert nun eine große Anzahl an Schwingungszuständen $\{\phi_{d,j}\}$, die nahezu isoenergetisch mit ϕ_b sind und den dunklen Zuständen nullter Ordnung (ZODS) des Moleküls entsprechen. Diese ZODS können nicht direkt von ϕ_0 aus angeregt werden, sind aber über Anharmonizitäten an ϕ_b gekoppelt. Daher beeinflußt die Zustandsdichte ρ_d der ZODS das Absorptionsspektrum.

Wenn die Zustandsdichte ρ_d gering ist – was bei kleinen Molekülen zutrifft –, führen die Kopplungen zur Verschiebung des ZOBS oder sogar zur Aufspaltung in neue Zustände, die dann im Absorptionsspektrum als zusätzliche Linien auftreten.

Ist die Zustandsdichte dagegen – wie bei großen Molekülen – hoch, können die dunklen Zustände als dissipatives Quasikontinuum wirken und zu einer irreversiblen² Relaxation des ZOBS in die ZODS führen.

Allerdings zeigt sich (wie oben erwähnt), daß selten die gesamte Zustandsdichte an dieser Umverteilung beteiligt ist. Ein erstes Modell, welches diese Einschränkung berücksichtigt, wurde von McIlroy und Nesbitt [26] vorgeschlagen. Hierbei koppelt der helle Zustand nicht direkt an die ZODS, sondern zunächst an einen einzelnen Zustand, den sogenannten Schwellenzustand (*doorway state*), welcher seinerseits an die ZODS koppelt.

Auch dieses Modell konnte die experimentellen Befunde nicht vollständig er-

²auf der Zeitskala des Experimentes

klären, und so wurde von Stuchebrukhov und Marcus ein noch detaillierteres Modell erarbeitet, das sogenannte Stufenmodell (*tier model*)[27]. In diesem Modell tritt kein einzelner Schwellenzustand mehr auf, sondern die dunklen Zustände werden in unterschiedliche Gruppen (=Stufen) unterteilt. Der helle Zustand koppelt nun besonders gut mit der erste Stufe, diese wiederum mit der zweiten und so weiter. Dieses Prinzip wird in Abb. 4.2 veranschaulicht. Die Einteilung in die

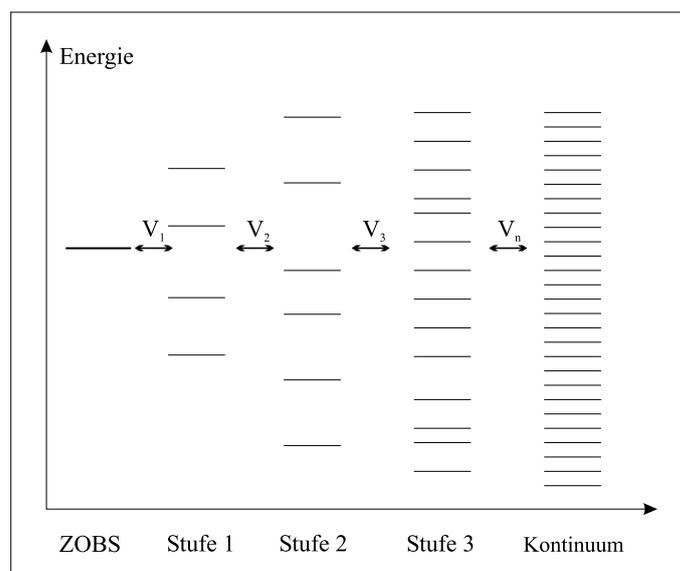


Abbildung 4.2: Stufenmodell mit schrittweisem Energietransfer.

einzelnen Stufen wird anhand der Stärke der Kopplung mit dem ZOBs vorgenommen. IVR innerhalb der Zustände einer Umverteilungsstufe wird in diesem Bild einer Reaktionskaskade nicht berücksichtigt. Darüber hinaus existieren noch diverse weitere Modelle für den Schwingungsenergie transfer. Beispielsweise stellten Perry et al. ein Modell [28] auf, bei dem die Flexibilität der Schwingungen mit der Geschwindigkeit der IVR korreliert wird. Die IVR in flexiblen Molekülen ist danach um so schneller, je näher sich der angeregte Teil bei einer Bindung befindet, die starke Bewegungen ausführen kann.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß es sich bei der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung um einen sehr komplizierten Prozeß handelt, der bis heute noch nicht vollständig verstanden ist. Alle bislang aufgestellten Modelle

sind nur für bestimmte Gruppen von Molekülen gültig oder haben andere Einschränkungen. Eine umfassende und vollständige Beschreibung des Phänomens steht daher noch aus.

4.2 Ein einfaches Wärmeleitungsmodell

Intramolekularen Energietransfer und klassische Wärmeleitung zu vergleichen, erscheint nicht auf den ersten Blick naheliegend. Ersterer ist eine für das behandelte Teilchen spezifische Größe, zweitere eine makroskopische Stoffeigenschaft. Dennoch gibt es viele Gemeinsamkeiten. Die untersuchten Moleküle bestehen mehrheitlich aus zwei anellierten aromatischen Ringsystemen, die durch eine meist aliphatische Kette verbunden sind. Diese Ringsysteme können durch elektronische Anregung mit nachfolgender schneller Innerer Konversion in einen hochschwingungsangeregten Zustand gebracht werden. Wie noch gezeigt werden wird (siehe Abschnitt 6.1), ist für derart große Moleküle diese Verteilung einer thermischen Verteilung äquivalent [29, 30]. Man spricht demzufolge von „schwingungsheißen“ Molekülteilen, die man als thermische Reservoirs begreifen kann.

In der klassischen Theorie zur Wärmeleitung wird Wärme als Brownsche Molekularbewegung begriffen. Demzufolge ist die kinetische Energie der Teilchen die Wärmeenergie. Die Temperatur ist also ein Maß für den Mittelwert dieser Energie.

Aber schon im Festkörper gilt diese strenge Definition nicht mehr, da es dort kinetische Energie der Teilchen im engeren Sinne nicht mehr gibt; die Teilchen schwingen lediglich auf ihren Gitterplätzen.

In Analogie zu dieser Definition soll nun ein Wärmeleitungsmodell des hochschwingungsangeregten Moleküles erstellt werden. Der Energiefluß von einem Molekülteil durch die Kette in den anderen ist dem in einem örtlich aufgeheizten Festkörper formal recht ähnlich.

Ein weiterer Punkt, der für diese Beschreibungsmöglichkeit spricht, ist die Tatsache, daß es sich um große Moleküle mit einem breiten Schwingungsspektrum handelt. Demzufolge wird der Energietransfer nicht auf einzelne Moden beschränkt

sein, sondern vom ganzen Spektrum abhängen.

Betrachtet man nun ein solches Molekül, kann man die Chromophore als Reservoir und die sie verbrückende Kette als wärmeleitende Verbindung auffassen, wobei z die Koordinate entlang der Kette sei. Die Wärmediffusion durch die Kette läßt sich nun mit dem ersten Fickschen Gesetz beschreiben:

$$\frac{dE}{dt} = -\kappa \frac{\delta T}{\delta z}. \quad (4.19)$$

Dies beschreibt die zeitliche Änderung der Energie bei einem konstanten Temperaturgradienten. Der Proportionalitätsfaktor κ ist der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient. Die Temperatur des Systems ergibt sich aus seinem Energieinhalt sowie seiner Wärmekapazität.

Bei Anregung des Azulenteils des Moleküls durch einen Laserpuls ergibt sich die Innere Energie dieses Azulenteils aus der Summe der thermischen Energie E_{th} sowie der durch den Anregungspuls eingebrachten Energie E_{exc} :

$$U_{Azulen} = E_{th} + E_{exc}. \quad (4.20)$$

Diese Innere Energie des hochschwingungsangeregten Azulens ist zwangsläufig äquivalent zur Schwingungsenergie. Demnach ist die Innere Energie aus der Schwingungszustandssumme Z_{vib} berechenbar:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\delta \ln Z_{vib}}{\delta t} \right)_V. \quad (4.21)$$

Es gilt für die Schwingungszustandssumme:

$$Z_{vib} = \sum_i \exp \left(-\frac{h\nu_i}{k_B T} \right). \quad (4.22)$$

Nun läßt sich die mittlere Schwingungsenergie als Funktion der Temperatur berechnen:

$$\langle E(T) \rangle = \sum_i \frac{h\nu_i}{\exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) - 1}. \quad (4.23)$$

Sind also die Schwingungsfrequenzen ν_i des Moleküls bekannt, läßt sich die mittlere Schwingungsenergie berechnen. Geht man davon aus, daß die beiden Reservoirre vollständig entkoppelt sind und außerdem die Wärmekapazität der verbrückenden Kette selbst vernachlässigt werden kann, so kann man jeweils die Schwingungsfrequenzen für isoliertes Azulen bzw. Anthrazen verwenden und kann so jedem der Reservoirre eine spezifische Schwingungstemperatur zuordnen. Daraus lassen sich Temperaturgradient sowie Wärmefluß ermitteln.

Um den Prozeß vollständig zu beschreiben, muß noch die Energieabgabe an das Badmedium berücksichtigt werden. Experimentelle Daten zeigen, daß hierfür ein monoexponentieller Verlauf angenommen werden kann [5, 31]. Es wird ein Verlustterm eingeführt, der den Schwingungsenergie transfer ins Badmedium als exponentiellen Abfall mit einer Abklingkonstante τ_c beschreibt.

Für ein einzelnes Reservoir gilt dann:

$$\frac{dE}{dt} = -\kappa \frac{\Delta T(t)}{\Delta z} - \frac{E(t)}{\tau_c}. \quad (4.24)$$

Der Abstand δz der Reservoirre ergibt sich dabei aus der Bindungszahl n der Kette und der Bindungslänge l . Betrachtet man nun beide Reservoirre, so muß deren unterschiedlicher Energiegehalt berücksichtigt werden, weshalb sich ein System aus zwei gekoppelten Differentialgleichungen ergibt:

$$\begin{pmatrix} \frac{dE_1(t)}{dt} \\ \frac{dE_2(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\kappa}{n \cdot l} (T_2(t) - T_1(t)) - \frac{E_1(t) - E_{th,1}}{\tau_{c,1}} \\ \frac{\kappa}{n \cdot l} (T_1(t) - T_2(t)) - \frac{E_2(t) - E_{th,2}}{\tau_{c,2}} \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

$E_{th,i}$ sind hierbei die thermischen Energien der beiden Reservoirre bei Raumtemperatur (hier 300 K). Geht man nun davon aus, daß der intramolekulare Energietransfer deutlich schneller als der intermolekulare ist, so kann man die beiden Schwingungsenergie transferkonstanten $\tau_{c,1}$ und $\tau_{c,2}$ in Gl. 4.25 zusammenfassen

und durch eine Abkühlungskonstante τ_c für das gesamte Molekül ersetzen. Die Anfangsenergie des Anthrazens entspricht seiner thermischen Energie, die des Azulens der thermischen und der Anregungsenergie (siehe Gl. 4.20). Nun ist das Gleichungssystem lösbar. In Abb. 4.3 ist die Lösung für das Beispiel von 9-

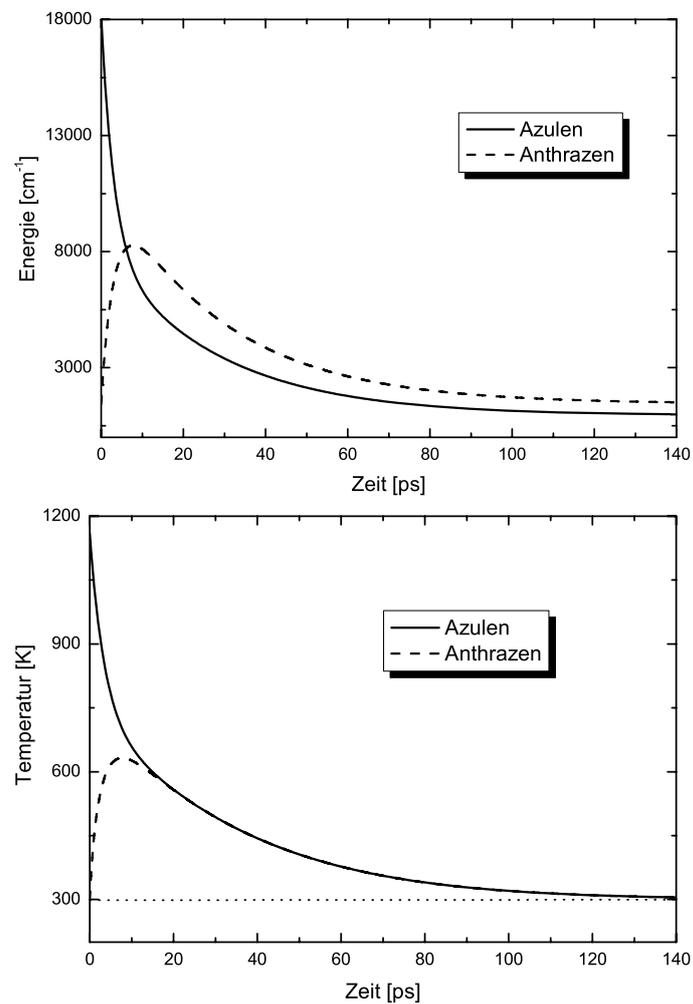


Abbildung 4.3: Energie- und Temperaturverlauf des Wärmeleitungsmodells, Daten nach [17].

(3-Azulen-1yl-propyl)-anthrazen in überkritischem Xenon zu sehen. Man erkennt zum einen den Verlauf der Schwingungsenergien, zum anderen den der Schwingungstemperaturen als Funktion der Zeit.

Zum Zeitnullpunkt befindet sich die gesamte Anregungsenergie im Azulenteil³. Mit fortschreitender Zeit fällt die Energie im Azulenteil stark ab, während sie im Anthrazenteil ebenso stark ansteigt. Nach etwa 15 ps verlaufen die Kurven parallel (der unterschiedliche Energiegehalt wird durch die verschiedenen Wärmekapazitäten verursacht); d. h. daß die intramolekularen Prozesse abgeschlossen sind und der Stoßenergietransfer ins Badmedium dominiert. Das Erreichen des thermischen Gleichgewichts im Molekül ist im zweiten Graphen noch besser zu erkennen: Ab ca. 15 ps haben beide Reservoire dieselbe Temperatur und das gesamte Molekül kühlt mit τ_c ab.

Bei diesem Modell gibt es also nur zwei Parameter, nämlich τ_c und κ , um die Kurven an die Meßwerte anzupassen.

4.2.1 Berücksichtigung der Kette

Wärmekapazität

Bei den vorherigen Überlegungen wurde davon ausgegangen, daß die verbrückende Kette selbst keine Wärmekapazität aufweist. Dies entspricht allerdings nicht der Realität:

Es ist auffällig, daß sich die Energieverläufe für das Gesamtmolekül und für die Summe der beiden Reservoire deutlich unterscheiden. Je länger die verbrückende Kette ist, umso ausgeprägter ist diese Differenz. Demzufolge kann die Wärmekapazität der Ketten nicht einfach vernachlässigt werden. Da sich zu Beginn alle Anregungsenergie im Azulenteil befindet, wird das Molekül weiterhin als aus zwei Reservoirien zusammengesetzt behandelt: Zum einen Azulen, zum anderen Kette und Anthrazen. Es wird also eine neue Wärmekapazität und Energie E_2 gebildet, die sich additiv aus denen der Kette und des Anthrazenteiles zusammensetzt. Durch die nun höhere Wärmekapazität muß eine größere Energiemenge bis zur Gleichgewichtseinstellung fließen; der Prozeß dauert also länger.

³Bei einer Anregungswellenlänge von 580 nm und einer E_{exc} von 17240 cm^{-1} ergibt das bei 300 K eine Energie $E_1(t_0)=18180 \text{ cm}^{-1}$.

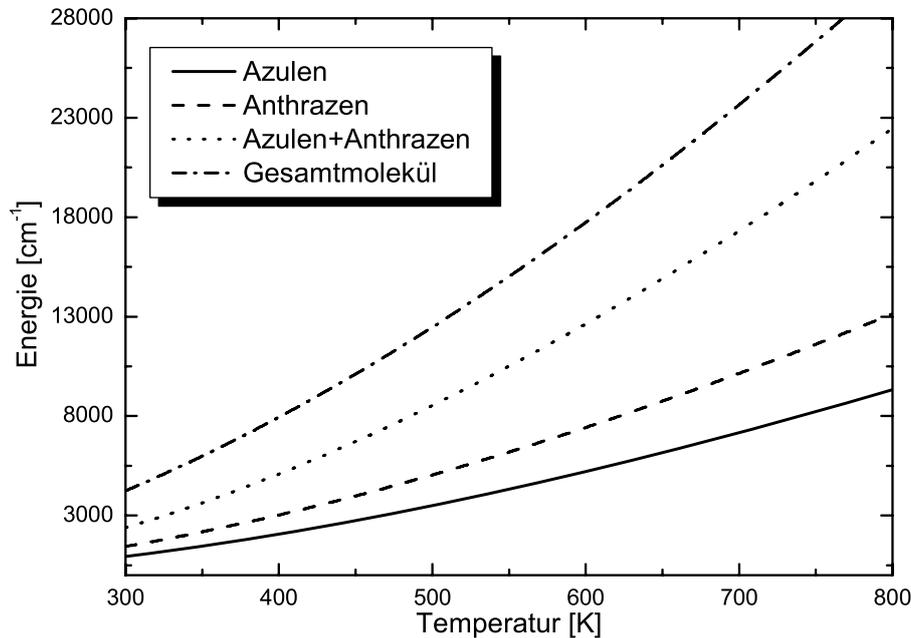


Abbildung 4.4: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie für Gesamtmolekül und Summe der Reservoirs (aus den Schwingungsfrequenzen berechnet) für 9-(3-Azulen-1-yl-propyl)-anthrazen, nach [17].

Man nimmt an, daß die Energieverteilung in Bereich von Kette und zweitem Chromophor, die im folgenden zusammen als „Rest“ bezeichnet werden sollen, schnell im Vergleich zum Energieverlust des Azulenteils verläuft und somit kein Temperaturgradient innerhalb des Restes besteht. Die Temperatur des zweiten Reservoirs ist also die des Restes und damit niedriger als in der einfachen Theorie. Soll nun der Wärmefluß nach Gl. 4.25 berechnet werden, so benötigt man die Wärmekapazitäten für Azulene und Rest. Die Wärmekapazität des Restes kann als Differenz der Wärmekapazität von Gesamtmolekül und Azulene gebildet werden; hierzu müssen die Schwingungsfrequenzen des Gesamtmoleküls bekannt sein.

In Abb. 4.5 ist die Zeitabhängigkeit der Temperatur einmal ohne und einmal mit Berücksichtigung der Wärmekapazität des Kette dargestellt. Der Unterschied in der Geschwindigkeit der Schwingungsenergieumverteilung beträgt etwa 2 ps.

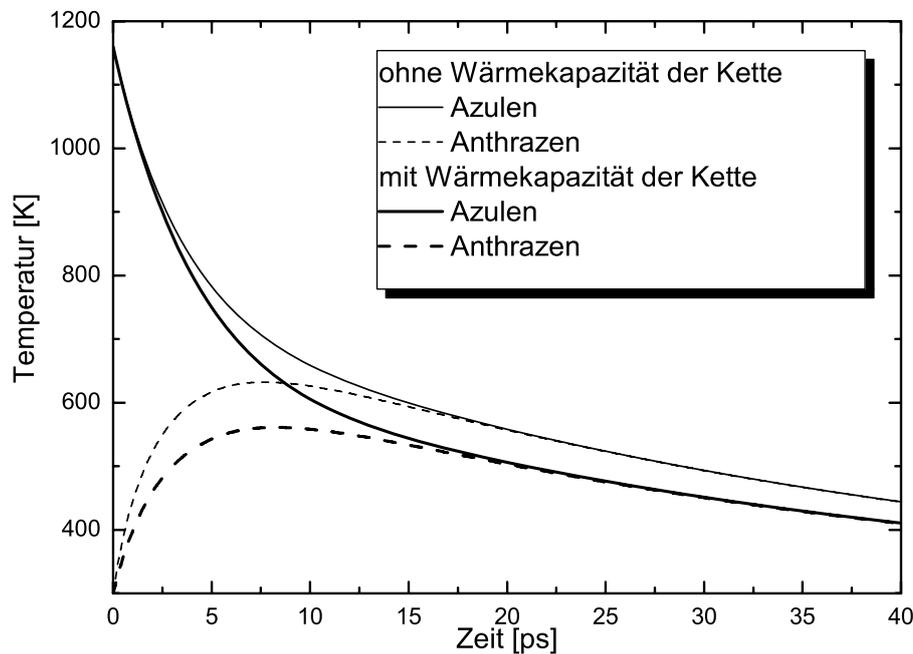


Abbildung 4.5: Vergleich des Modells ohne und mit Berücksichtigung der Wärmekapazität der Kette.

Wärmeleitung

Wenn der Energiefluß durch die Kette mit einem Wärmeleitungsmodell zu beschreiben ist, stellt sich die Frage, ob nicht auch die Wärmeleitung in der Kette selbst einen Einfluß hat. Insbesondere bei längeren Ketten scheint die im vereinfachten Modell verwendete Näherung, daß die Energie aus dem einen Reservoir direkt in das andere fließt, nicht mehr zulässig zu sein. Es läßt sich jedoch zeigen [17], daß die Prozesse innerhalb der Kette sehr schnell abgeschlossen sein müssen. Trägt man den Temperaturverlauf über die Kette als Funktion der Zeit auf (s. Abb. 4.6), so erkennt man, daß zunächst ein starker Temperaturgradient zwischen dem nullten Segment (Azulen) und den vorderen Kettengliedern vorliegt. Schon nach kürzester Zeit (ca. 300 fs) erstreckt sich dieser Gradient über die gesamte Kette und hat einen nahezu linearen Verlauf. An dieser Linearität ändert sich auch bei längeren Zeiten nichts. Dieser konstante Gradient entspricht nun aber dem Gradienten des Modells ohne Wärmeleitung in der Kette.

Folglich wirkt sich nach diesem Modell die Wärmeleitung der Kette schon nach

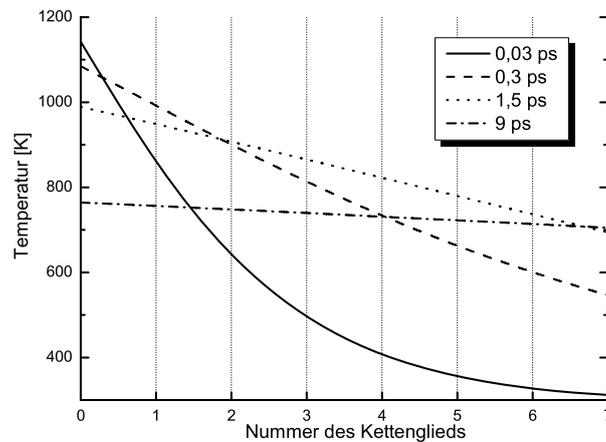


Abbildung 4.6: Zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils in der Kette im Modell.

500 fs nicht mehr auf den weiteren Verlauf aus. Dieser ist damit mit dem des einfachen Modells identisch. Auch für andere Kettenlängen zeigt sich, daß der Einfluß der Wärmeleitung in guter Näherung vernachlässigt werden darf.

Die Resultate, die dieses Molekül in der Realität bei der Anpassung der Meßdaten liefert, sind äquivalent zu denjenigen, die durch das in Kapitel 6.7 vorgestellte Verfahren der biexponentiellen Anpassung erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird letzteres eingesetzt, da es direkt Abklingkonstanten für die intra- und intermolekulare Schwingungsenergieumverteilung liefert. Die Grundannahmen des Wärmeleitungsmodells bleiben dessen ungeachtet weiterhin gültig.

4.3 Phononen und Umklappprozesse: Einfluß auf den Energietransfer

Betrachtet man ein Kristallgitter, so fällt auf, daß nicht nur die einzelnen Gitterteilchen (Atome, Ionen etc.) schwingen können, sondern daß auch Schwingungen des gesamten Kristallgitters auftreten können. Diese können als Überlagerung von laufenden oder stehenden Wellen aufgefaßt werden. Diese Wellen werden als *Phononen* bezeichnet [32]. Innerhalb der Welle schwingen alle Gitterteilchen mit ihrer Eigenfrequenz und mit einer durch die Wellenlänge λ vorgegebenen Pha-

senverschiebung. Der Wellenvektor⁴ \vec{k} bestimmt die Phasenverschiebung zwischen homologen Punkten verschiedener Zellen [33].

Man kann ein Gitter im reziproken Raum darstellen, bei dem alle Potentiale harmonischen Oszillatoren entsprechen. Verbindet ein solches Gitter zwei Reservoirs unterschiedlicher Temperaturen, so ist dieses Modell zur Untersuchung der Wärmeleitung unbrauchbar: Die harmonischen Kräfte liefern eine unendlich große Wärmeleitfähigkeit. Eine beliebige Verteilung der Energie auf die vorhandenen Schwingungen bleibt für immer bestehen, es findet keinerlei Austausch statt. Auch stellt sich kein thermisches Gleichgewicht ein, und von einer Temperatur an einer bestimmten Stelle kann nicht gesprochen werden.

In realen Kristallen oder Molekülen ist jedoch die Bedingung der Harmonizität nie erfüllt; daher sind auch die anharmonischen Beiträge zu berücksichtigen. Diese anharmonischen Effekte erlauben eine Wechselwirkung von Phononen untereinander, die im harmonischen Bild nicht möglich ist. Bei dieser Wechselwirkung

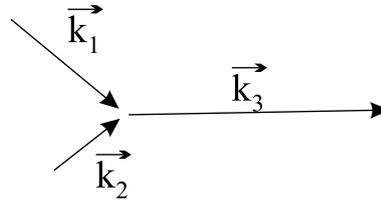


Abbildung 4.7: Wechselwirkung zweier Phononen unter Erzeugung eines dritten Phonons.

muß der Erhaltungssatz der Wellenvektoren berücksichtigt werden, d. h. es gilt:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3. \quad (4.26)$$

Des weiteren gilt der Energieerhaltungssatz:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3, \quad (4.27)$$

wobei ω_i die Frequenz des jeweiligen Phonons ist. Nun kann auch eine Wärmeleitfähigkeit definiert werden. Geht man von einem stationären Wärmetransport zwischen zwei Reservoirs und einem Temperaturgradienten dT/dx aus, gilt:

$$Q = \lambda \frac{dT}{dx}. \quad (4.28)$$

⁴Die Wellenvektoren \vec{k}_i spannen den reziproken Raum auf.

Q ist der Wärmefluß und λ der Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten.

Der Wärmetransport wird als statistischer Prozeß aufgefaßt. Die Energie diffundiert durch das Medium, wobei die Phononen häufig miteinander wechselwirken, was erst die Ausbildung des Temperaturgradienten ermöglicht. Aus der kinetischen Gastheorie erhält man für den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten λ :

$$\lambda = \frac{1}{3} c \cdot v \cdot l. \quad (4.29)$$

Dabei ist c die Wärmekapazität pro Volumeneinheit, v die mittlere Teilchengeschwindigkeit und l die mittlere freie Weglänge. Debye zeigte [34], daß dieses Modell auch auf Festkörper übertragbar ist: c ist dann die Wärmekapazität der Phononen, v deren Geschwindigkeit und l deren mittlere freie Weglänge.

Diese mittlere freie Weglänge wird hauptsächlich durch zwei Prozesse bestimmt, nämlich Streuung an Kristallfehlern und Streuung an anderen Phononen. Es läßt sich zeigen [35], daß für hohe Temperaturen l proportional zu T^{-1} ist.

Damit überhaupt eine Wärmeleitfähigkeit auftritt, muß im Medium ein Mechanismus vorhanden sein, der die Phononen lokal in ein thermisches Gleichgewicht bringen kann. Erst ein solcher Mechanismus macht es möglich, den Phononen am einen Ende des Mediums eine Gleichgewichtstemperatur T_1 und am anderen Ende eine Gleichgewichtstemperatur T_2 zuzuweisen. Zur Wärmeleitung ist also nicht nur die Begrenzung von l , sondern auch eine lokale Gleichgewichtsverteilung der Phononen erforderlich.

Phononenstöße mit einer Gitterfehlstelle ergeben kein thermisches Gleichgewicht, da sich die Energie des so gestreuten Phonons nicht von der Energie vor dem Stoß unterscheidet. Auch Phononenstöße untereinander nach Gl. 4.26 – die man als „Normalprozesse“ bezeichnet – führen zu keinem thermischen Gleichgewicht, da sich dabei der Gesamtimpuls nicht ändert.

Allerdings laufen in realen Medien die für die Wärmeleitung relevanten Dreiphononenprozesse nicht nach Gl. 4.26 ab, sondern nach:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}. \quad (4.30)$$

\vec{G} ist hierbei ein reziproker Gittervektor, der den Impulsübertrag an das oder aus

dem Medium repräsentiert. Für ein rein harmonisches Kontinuumsmodell gilt immer $\vec{G} = 0$. Im anharmonischen Medium treten jedoch Prozesse auf, bei denen $\vec{G} \neq 0$ ist. Diese Art von Prozessen werden als *Umklappprozesse* bezeichnet. Das Rechteck in Abb. 4.8 stellt die sogenannte erste Brillouin-Zone dar. Dies ist

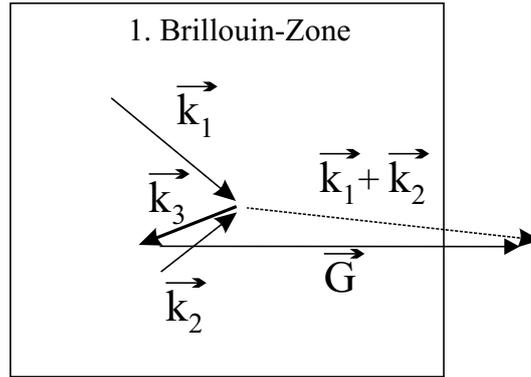


Abbildung 4.8: Umklappprozess in einem zweidimensionalen Gitter.

der Bereich, der alle möglichen unabhängigen Phononenwellenvektoren enthält und die Entsprechung der Elementarzelle im reziproken Raum ist. Seine Breite beträgt $2\pi a$ (a = Gitterkonstante). „Umklappen“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß sich bei einem Stoß zweier Phononen mit positivem k_x ein Phonon mit negativem k_x ergeben kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Energietransfer durch lineare Ketten untersucht. Diese können in erster Näherung als lineare Gitter aufgefaßt werden. Daher ist zu untersuchen, ob Umklappprozesse auch in linearen Kristallen vorstellbar sind. Da in linearen eindimensionalen Gittern die Phononen zwangsläufig parallel

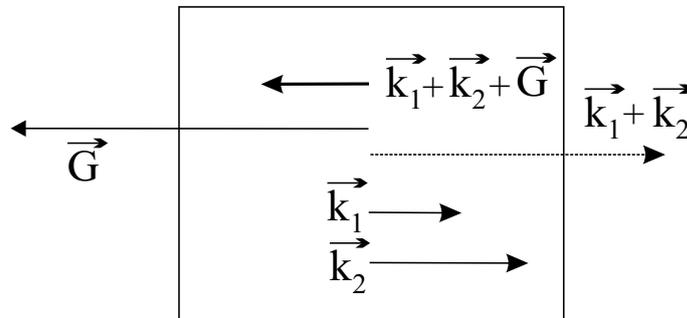


Abbildung 4.9: Umklappprozess im linearen Kristall.

verlaufen, muß der resultierende Wellenvektor \vec{k}_3 proportional zur Frequenz ω sein, damit Energie- und Impulserhaltung weiterhin gelten.

$$\vec{k}_3 \propto \omega \quad (4.31)$$

Nach der Dispersionsrelation [32] eines linearen Gitters gilt jedoch:

$$\omega = \omega_m \cdot \left| \sin \left(\frac{1}{2} k_3 a \right) \right|. \quad (4.32)$$

ω_m ist hierbei die Maximalfrequenz und a die Gitterkonstante.

Die in Gl. 4.31 geforderte Proportionalität ist für lineare eindimensionale Ketten also nicht, oder allenfalls im Grenzfall sehr kleiner Frequenzen, erfüllt. Aus diesem Grunde ist die Annahme von Umklappprozessen bei linearen Ketten nicht zulässig; bei höherdimensionalen jedoch sehr wohl.

4.4 Intermolekularer Energietransfer

In der Vergangenheit ist eine Vielzahl von Modellen entwickelt worden, die die Dynamik der Energieübertragung zwischen zwei Stoßpartnern beschreiben. Es folgt eine Auswahl der für diese Arbeit relevanten Theorien.

4.4.1 Landau-Teller-Modell

Ältere Theorien des stoßinduzierten Schwingungsenergie transfers beschränken sich auf die Behandlung stark vereinfachter Stoßmodelle für die Übergänge zwischen diskreten Schwingungsniveaus. Sie ermöglichen keine quantitative Beschreibung realer Systeme, insbesondere nicht im Falle großer hochschwingungsangeregter Moleküle, aber sie arbeiten doch einige Grundprinzipien inelastischer Stoßwechselwirkungen heraus. Der einfachste Fall besteht in der kollinearen Annäherung eines Atoms A an ein Molekül B—C, dessen Schwingung als die eines harmonischen Oszillators beschrieben wird. Landau und Teller lösten die klassischen Bewegungsgleichungen dieses Systems mittels eines Näherungsverfahrens [36]. Dem Modell liegen folgende Vereinfachungen zugrunde:

- Das Gesamtpotential des Systems $A \cdots B - C$ ist durch die Summe der harmonischen Molekülschwingung $V_{BC} = 1/2 \mu_0 \omega^2 y^2$ (wobei μ_0 die reduzierte Masse des Oszillators, ω seine Schwingungsfrequenz und y die Auslenkung aus der Gleichgewichtsposition darstellt) und des Wechselwirkungspotentials V_{AB} unter Vernachlässigung der Wechselwirkung $A \cdots C$ gegeben.
- Für das rein repulsive Potential V_{AB} wird eine exponentielle Form gewählt: $V_{AB} \propto \exp(-(x-y)/L)$. L gibt die Steilheit des repulsiven Potentials an, während x den Gleichgewichtsabstand zwischen A und B (d.h. bei $y = 0$) darstellt.
- Die eigentliche Stoßdauer ist kurz im Vergleich zur Oszillatorperiode, so daß die Auslenkung während des Stoßes klein bleibt und der Einfluß der Schwingungsbewegung auf das auftreffende Atom vernachlässigt werden kann. Folglich kann das Wechselwirkungspotential dann linear um die Gleichgewichtslage entwickelt werden. Dabei wirkt auf den Oszillator die Kraft $F(x)$.

$$V_{AB}(x-y) = V_{AB}(x) + y \cdot \left(\frac{\partial V(x-y)}{\partial y} \right)_{(y=0)} = V_{AB}(x) - y F(x) \quad (4.33)$$

Nach Mittelung über alle Oszillatorphasen ergibt die klassische Analyse folgenden Ausdruck für die pro Stoß übertragene Energie ΔE_{LT} :

$$\Delta E_{LT} \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \cdot F(x(t)) dt \right|^2. \quad (4.34)$$

ΔE_{LT} ist proportional zur spektralen Dichte $S_F(\omega_0)$ der auf den Oszillator wirkenden Kraft bei der Frequenz ω . Die spektrale Dichte der auf den Oszillator wirkenden Kraft $F(t)$ ist nach dem Wiener-Khinchine-Theorem [37] äquivalent zur Kraft-Autokorrelationsfunktion:

$$S_F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \langle F(t)F(0) \rangle dt. \quad (4.35)$$

Hieraus folgt für die klassische Geschwindigkeitskonstante k für die Abkühlung eines harmonischen Oszillators (μ ist dessen reduzierte Masse):

$$k = \frac{1}{2\mu k_B T} S_F(\omega_0). \quad (4.36)$$

Mit dem Potential aus Gl. 4.33 ergibt sich für typische Stoßenergien bei $\pi\omega L/v \gg 1$ (wobei v die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner ist):

$$\Delta E_{LT} \propto \exp\left(-\frac{2\pi\omega L}{v}\right). \quad (4.37)$$

Die Stoßeffizienz steigt also mit zunehmender Relativgeschwindigkeit und abnehmender Oszillatorfrequenz an. Dies bedeutet, je kleiner das Verhältnis von Stoßdauer $\tau \approx L/v$ zu Schwingungsperiode ω^{-1} , desto größer ist die pro Stoß übertragene Energie. Es ergibt sich daraus ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der V-T-Energieübertragung, der mit steigender Temperatur und steigender Steilheit des Wechselwirkungspotentiales zunimmt und mit steigender Schwingungsfrequenz des entsprechenden Oszillators abnimmt. Dies führt zu folgendem Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit P der Übertragung eines Schwingungsquants:

$$\ln P = A - B \mu_{A(BC)}^{1/3} \omega^{2/3} L^{2/3} T^{-1/3}. \quad (4.38)$$

Dabei ist $\mu_{A(BC)}$ die reduzierte Masse des Stoßkomplexes, ω die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators, L ist ein Maß für die Steilheit des Wechselwirkungspotentials (je kleiner L , desto steiler das repulsive Potential) und T ist die Temperatur. A und B sind Proportionalitätskonstanten.

Problematisch an diesen Überlegungen ist, daß bei der Herleitung der Energieerhaltungssatz verletzt wurde, denn aus der Fixierung des Oszillators resultiert für die Änderung der relativen Geschwindigkeit während des Stoßes $\Delta v = 0$, das heißt die relative Geschwindigkeit ändert sich nicht. Demzufolge ist die so gemachte Näherung nur im Grenzfall sehr hoher relativer Translationsenergie gültig.

Eine semiklassische Erweiterung der Landau-Teller-Theorie wurde von Zener durchgeführt [38]. Dazu werden quantenmechanische Wahrscheinlichkeiten für Schwingungsübergänge mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung bestimmt.

$$\left(-\frac{\hbar}{2\mu_0} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\mu_0 \omega^2}{2} y^2 + \hat{V}_{AB}(t) \right) \Psi(y, t) = i \frac{\partial \Psi(y, t)}{\partial t} \quad (4.39)$$

Die relative Bewegung der Stoßpartner folgt jedoch klassischen Bewegungsgleichungen. Wendet man nun die Störungstheorie an und betrachtet hierzu $V_{AB}(t)$ als klassische Störung erster Ordnung, so findet man von Null verschiedene Stoßübergangswahrscheinlichkeiten nur für Einquantensprünge. Der statistische Mittelwert der mittleren pro Stoß übertragenen Energie bei der Anregung eines im Grundzustand befindlichen Moleküls ist mit dem entsprechenden Ausdruck der Landau-Teller-Theorie identisch.

Auch Schwartz, Slawsky, Herzfeld und Tanczos stellten eine semiklassische Erweiterung der Landau-Teller-Theorie auf [39, 40, 41], bei welcher der Stoß eines Atoms mit einem zweiatomigen Molekül als eine Störung erster Ordnung des Potentials ebendieses Moleküls betrachtet wird. Das Potential wird hierzu als das eines harmonischen Oszillators behandelt. Allerdings implementierten sie Verfahren, die es ermöglichten, die Effekte attraktiver Wechselwirkungen mit geeigneten Potentialparametern einzubeziehen und überdies der dreidimensionalen Natur realer Systeme Rechnung zu tragen. Dennoch ist der Ausdruck, den man so für die V-T-Übergangswahrscheinlichkeit erhält, dem reinen Landau-Teller-Ausdruck sehr ähnlich.

Jackson und Mott [42] schließlich schlugen eine vollständig quantenmechanische Erweiterung der Landau-Teller-Theorie vor. In diesem Ansatz werden die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung gelöst und die relative Translationsbewegung als stationäre, am Oszillator reflektierte Materiewelle im Rahmen der „*distorted wave approximation*“ behandelt. Die Übergangswahrscheinlichkeit berechnet sich als Verhältnis des inelastisch gestreuten zum einfallenden Materiefluß, wobei im Gegensatz zu den vorangegangenen Theorien der Energieerhaltungssatz streng gilt. Sind im Grenzfall hoher Stoßenergie ($1/2 mv^2 \gg \hbar\omega$) die Geschwindigkeiten der ankommenden und reflektierten Teilchen näherungsweise gleich, so erhält man das semiklassische Resultat.

In einem anderen Verfahren (*Vibrational Close Coupling Rotational Infinite Order Sudden Approximation* (VCC-IOSA)) [43] werden Quantenstreurechnungen berücksichtigt.

4.4.2 Statistische Methoden

Ein anderer Ansatz wird bei statistischen Modellen zum Schwingungsenergie-transfer gewählt. Sie basieren auf der sogenannten Ergodenhypothese, die besagt, daß für ein System mit definierter Energie alle Zustände im Phasenraum erreichbar sind und das gleiche statistische Gewicht besitzen.

Findet nun ein Stoß eines Moleküls mit bestimmter Energie mit einem Badgasmolekül statt, so kommt es zur Einstellung eines mikrokanonischen Gleichgewichtes zwischen allen Freiheitsgraden des Stoßkomplexes bei seiner Gesamtenergie [44]. Damit diese Gleichgewichtseinstellung bzw. Umverteilung vollständig ablaufen kann, muß der angesprochene Stoßkomplex eine hinreichend lange Lebensdauer haben (ein „mikrokanonisch starker“ Stoß). Da die beim Stoß relevanten intermolekularen Kräfte jedoch aufgrund der geringen Topftiefe der intermolekularen Wechselwirkungspotentiale relativ schwach sind, ist dies in der Regel nicht der Fall. Insbesondere bei kleinen Stoßpartnern und kurzer Stoßdauer findet eine Gleichgewichtseinstellung nicht statt. Auf diesen Annahmen fundiert die *Ergodic Collision Theory* (ECT), die jedoch signifikant zu hohe Werte für die mittlere pro Stoß übertragene Energie $\langle \Delta E \rangle$ liefert [45, 46]. Da hier sämtliche Freiheitsgrade berücksichtigt werden, liefert die Theorie immerhin so etwas wie die obere Grenze der pro Stoß übertragenen Energie; die beobachteten Trends sind also zumindest von qualitativem Interesse.

In einer Abwandlung, der *Impulsive Ergodic Collision Theory* (IECT) [47, 48], wird die Ergodenhypothese auf die kinetische Energie begrenzt, was jedoch keine signifikante Verbesserung mit sich bringt.

Eine realistischere Darstellung der mittleren pro Stoß übertragenen Energien erhält man, wenn die Energieumverteilung auf die tatsächlich „aktiven“ Freiheitsgrade beschränkt wird. Dies geschieht in der *Partially Ergodic Collision Theory* (PECT) [49]. Um diese Theorie anwenden zu können, muß der Anteil der aktiven

Freiheitsgrade vorher aus anderer Quelle bekannt sein.

4.4.3 Hypothese starker Stöße

Die Theorie des Modells kanonisch starker Stöße [3] geht von einer kanonischen Thermalisierung bzw. mikrokanonischen Equilibrierung aus. Es wird angenommen, daß die Stoßübergangswahrscheinlichkeit $P(E', E)$ proportional zur Gleichgewichtspopulation bei der Endenergie E' ist, und zwar unabhängig von der Ausgangsenergie E :

$$P(E', E) = f(E') \quad \text{mit} \quad E' < E. \quad (4.40)$$

Dabei ist $f(E')$ die Boltzmann-Verteilung. Augenscheinlich ergibt sich also ein Widerspruch: Da die aktivierten Moleküle in dieser Annahme meist durch einen einzigen Stoß bis unter die Schwelle E_0 desaktiviert werden, bedeutet dies, daß der Stoßpartner um den entsprechenden Energiebetrag aufgeheizt wird. Sinnvoll ist aber höchstens, daß die verfügbare Überschußenergie im Stoßkomplex gleichmäßig auf die Freiheitsgrade beider Moleküle verteilt wird. Daher ermittelt man mit diesem Verfahren viel zu hohe mittlere pro Stoß übertragene Energien. Um dieses Problem zu beheben, kann die sogenannte Stoßeffektivität eingeführt werden (Modell skaliertes kanonisch starker Stöße [50, 51]). Hierbei wird berücksichtigt, daß sowohl elastische als auch inelastische Stöße auftreten können, wobei nur der inelastische Anteil den Energiezustand bzw. die Besetzung des Moleküls tatsächlich verändert.

4.4.4 Trajektorienrechnungen

Zusätzlich zu den bereits genannten gibt es noch numerische Methoden, mit Hilfe derer Aussagen über die mittleren pro Stoß übertragenen Energien getroffen werden können.

Durch das Verfahren der Trajektorienrechnung [52, 53] ist es im Prinzip möglich, das Ergebnis eines Stoßes klassisch oder quantenmechanisch zu berechnen. Dazu werden die Hamiltonschen bzw. Schrödingerschen Bewegungsgleichungen bei

gegebenen Startbedingungen für eine große Anzahl von Teilchen gelöst und der zeitliche Verlauf der Stöße inklusive der genauen Bahn der Stoßpartner – der sogenannten Trajektorie – berechnet. Man muß allerdings das zugehörige Wechselwirkungspotential kennen und überdies eine relativ hohe Anzahl an Trajektorien berechnen (ca. $10^3 - 10^5$). Folglich ist diese Methode enorm rechenintensiv. Allerdings ist es hierbei möglich, einzelne Parameter unabhängig von den anderen zu variieren, was Aussagen über deren spezifischen Einfluß auf die Energietransferdynamik ermöglicht. Mittlerweile ist es auch möglich, relativ exakte Berechnungen für mittlere pro Stoß übertragene Energien durchzuführen [54]. Allerdings sind diese Methoden stark von der Genauigkeit des verwendeten Potentials abhängig. Problematisch ist hier die Frage, ob die Nullpunktsenergie in die Gesamtenergie einbezogen wird oder nicht.

Um den Rechenaufwand zu minimieren, wurde das Verfahren des *Biased Random Walk* entwickelt [55, 56, 57]. Hierzu wird der Energiefluß zwischen den Stoßpartnern als zufälliger Diffusionsprozeß (*random walk*) im Energieraum (vergleichbar mit der räumlichen Diffusion eines makroskopischen Teilchens aufgrund der Brownschen Molekularbewegung) aufgefaßt. Diesem Prozeß sind allerdings durch die Grundsätze der Energieerhaltung und der mikroskopischen Reversibilität fundamentale Beschränkungen auferlegt (*biased*).

4.5 Situation in der flüssigen Phase

Alle oben angesprochenen Theorien gelten primär für die Gasphase, da sie sich auf rein binäre Wechselwirkungen zwischen dem zu untersuchenden Molekül und *einem* Badgasmolekül beziehen. In der flüssigen Phase ist diese Beschränkung nicht mehr zulässig. So müssen hier auch Vielkörperwechselwirkungen in Betracht gezogen werden. Der Bereich hoher Frequenzen wird jedoch von den seltenen hochenergetischen und zentralen Stößen bestimmt. Dies ist die Basis des Modells isolierter Zweierstöße, auch *isolated binary collision model* (IBC) genannt, das zuerst von Herzfeld und Litovitz vorgeschlagen wurde [58]. Dies sind die Stöße, die für den wesentlichen Anteil der Energieübertragung verantwortlich sind. Da

solche Stöße im Verhältnis zu elastischen Stößen sowohl selten als auch extrem schnell sind, bewegen sich die übrigen Badflüssigkeitsmoleküle in erster Näherung während des Stoßes *nicht*. Somit erfolgt der Stoß ganz genau wie in der Gasphase bei einem konstanten Potential. Hier unterscheiden sich Flüssigkeit und Gasphase allerdings: Während das Potential in der Gasphase nur durch das „Paarpotential“ der Stoßpartner definiert ist, wird es in der Flüssigkeit zusätzlich durch statische Potentiale der Flüssigkeitsumgebung bestimmt.

Prinzipiell ist das statische Gesamtpotential der Umgebung also bei jedem Stoß unterschiedlich. Teubner et al. konnten jedoch zeigen, daß diese Fluktuationen vernachlässigbar sind und das Umgebungspotential durch das *potential of mean force* $V_{mf}(r)$ angenähert werden kann. Bildlich gesprochen ergibt sich also das hochfrequente Spektrum durch isolierte Zweierstöße im *potential of mean force*, da sich für sphärische Teilchen aus der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ errechnen läßt:

$$V_{mf}(r) = -k_B T \ln g(r). \quad (4.41)$$

Wiederum für den Fall sphärischer Teilchen konnten Teubner et al. zeigen [59], daß sich in erster Näherung das Verhältnis von Flüssigkeits- zu Gasphasenspektrum nach

$$\frac{S_l(\omega)}{S_g(\omega)} = \frac{\rho_l \cdot g_l(\sigma)}{\rho_g \cdot g_g(\sigma)} \quad (4.42)$$

verhält, wobei $g(\sigma_i)$ der Wert der Radialverteilungsfunktion in Flüssigkeit (Index l) und Gasphase (Index g) und ρ_i die Dichte in der jeweiligen Phase ist. Der Stoßquerschnitt σ entspricht dabei dem klassischen Umkehrpunkt zweier Stoßpartner. Allerdings ist σ nicht frequenzunabhängig, was auch Auswirkungen auf $g_l(\sigma)/g_g(\sigma)$ hat. Je höher die Oszillatorfrequenz ist, desto kleiner wird σ und desto größer wird $g_l(\sigma)/g_g(\sigma)$.

Unter der Voraussetzung, daß der Schwingungsenergie transfer bei einem kritischen Kontaktabstand σ im repulsiven Abschnitt des intermolekularen Potentials erfolgt, gilt:

$$k_l(T, \rho) = \frac{\rho_l}{\rho_g} \frac{g_l(\sigma)}{g_g(\sigma)} \cdot k_g. \quad (4.43)$$

k_i ist dabei die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers für die entsprechende Phase.

4.6 Einfluß der Ladung auf den Energietransfer

Der intermolekulare Energietransfer hängt in hohem Maße von der Ladung des betrachteten Moleküls ab [60]. Dies konnte durch theoretische Berechnungen gezeigt werden [61].

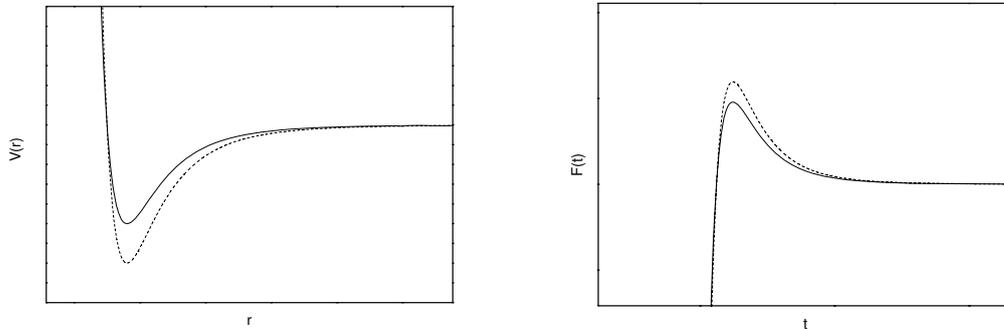


Abbildung 4.10: Potential zwischen fixiertem Oszillator und Stoßpartner, bei stärkerer Wechselwirkung (=gestrichelte Kurve) fällt das Potential steiler ab.

Abbildung 4.11: Auf den Oszillator wirkende Kraft als Funktion der Zeit; die gestrichelte Kurve entspricht der wirkenden Kraft des steileren Potentials.

Man kann dies anschaulich anhand eines einfachen Systems aus einem zweiatomigen Oszillator und einem Stoßpartner, wie es schon in Abschnitt 4.4.1 zum Einsatz gekommen ist, erklären. Wie erwähnt (Gl. 4.36), ist die Geschwindigkeitskonstante proportional zur spektralen Dichte der Kraft.

Bei Annäherung des Stoßpartners an den Oszillator entspricht die Kraft, die zu einem bestimmten Zeitpunkt auf ihn wirkt, dem Gradienten des zugehörigen Potentials. Weiterhin nimmt man an, daß die Stoßdauer kurz im Vergleich zur Schwingungsperiode ist (= harter Stoß), so daß sich das Potential während des Stoßes nicht verändert.

Es ist leicht ersichtlich, daß eine Veränderung des Potentials zu einem anderen zeitlichen Verlauf der Kraft führt. In Abb. 4.11 zeigt die gestrichelte Kurve die wirkende Kraft bei einer größeren Topftiefe des Potentials. Die zugehörigen Leistungsspektren sind in Abb. 4.12 dargestellt. Wie Gl. 4.36 zeigt, führt ein veränderter Verlauf der Kraft als Funktion der Zeit zu einer anderen Geschwindigkeitskonstante. Bei einem steileren Verlauf des Potentials ist also eine Beschleunigung des Energietransferprozesses zu erwarten.

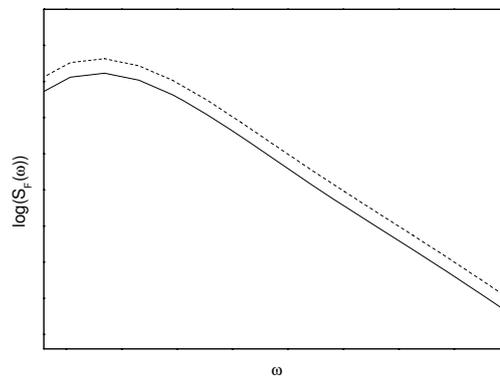


Abbildung 4.12: Leistungsspektren der Kräfte.

Kapitel 5

Experimenteller Teil

5.1 Überblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Schwingungsenergietransfer innerhalb und aus verbrückten Azulen-Anthrazen-Verbindungen untersucht. Dies geschah mittels des Pump-Probe-Verfahrens. Um die notwendige hohe Zeitauflösung zu ermöglichen, wurde ein im Femtosekundenbereich arbeitendes Spektrometer verwendet. Bei dem verwendeten experimentellen Aufbau handelt es sich um ein Titan-Saphir-Lasersystem, mit dem durch Pump-Probe-Spektroskopie transiente Absorptionssignale aufgenommen wurden. Die Messungen wurden in flüssigen sowie überkritischen Medien durchgeführt.

Das verwendete Lasersystem ist ein Titan-Saphir-Laser mit regenerativer Verstärkung, der mit einer Frequenz von 1 kHz betrieben wird. Nach der Verstärkung stehen Pulse von 780 nm Zentralwellenlänge, 100 fs Halbwertsbreite und einer Energie von $850 \mu\text{J}$ zur Verfügung. Aus diesen Pulsen werden durch NOPA und TOPAS die Pump- bzw. Probestrahlen erzeugt. Diese werden zeitlich gegeneinander verzögert und in der Meßzelle räumlich überlagert.

5.2 Das Lasersystem

Das verwendete Lasersystem besteht im wesentlichen aus fünf Teilen (siehe Abb. 5.2): Im Faseroszillator werden ultrakurze Laserpulse erzeugt, die durch den Stret-

cher künstlich verlängert werden. Sie werden in den Regenerativen Verstärker eingekoppelt und um den Faktor 10^5 verstärkt. Im Kompressor werden die Pulse wieder zeitlich verkürzt, worauf sie ins Pump-Probe-Spektrometer mit NOPA und TOPAS gelangen und zur Durchführung der Messungen dienen.

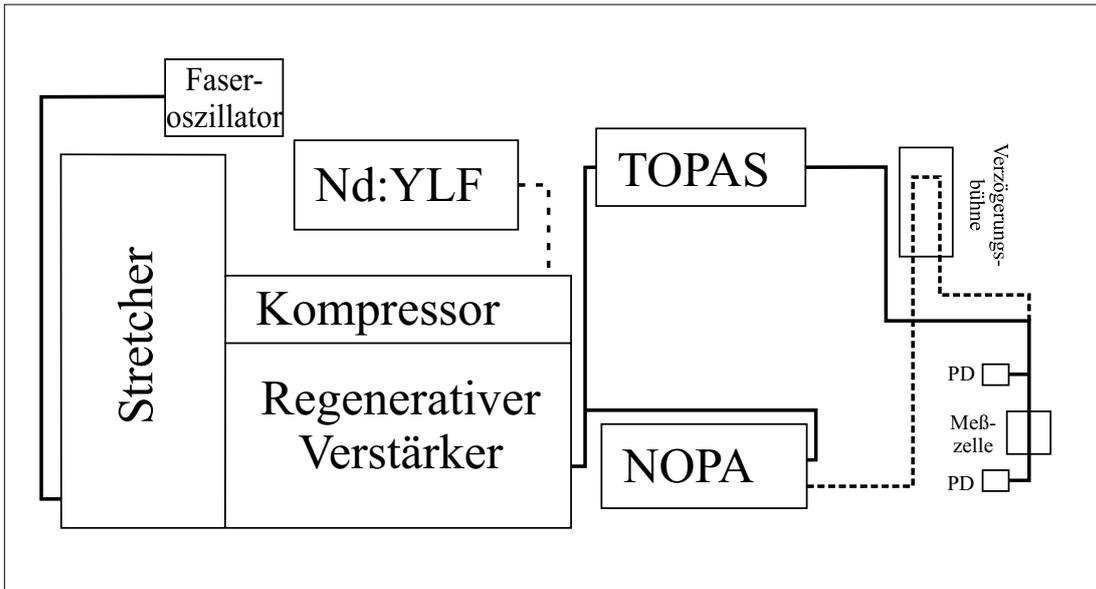


Abbildung 5.1: Übersicht über das Lasersystem.

5.2.1 Der Faseroszillator

Zur primären Erzeugung der ultrakurzen Pulse wird ein kommerziell erhältlicher Faserlaser der Firma IMRA vom Typ Femtolite A-10-SP verwendet. Die erzeugten Laserpulse haben eine Halbwertsbreite von 100 fs und eine Zentralwellenlänge von 780 nm. Der Laserresonator, der in diesem System zum Einsatz kommt, besteht aus einer mit Erbium dotierten Glasfaser mit negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Die Pulswiederholungsfrequenz beträgt 48 MHz, die durchschnittliche Pulsenergie 448 pJ bei 21,8 mW Leistung. Allerdings hat das Spektrum der Pulse keine vollständig einer Gaußverteilung entsprechende Form (siehe Abb. 5.2).

Nach dem Verlassen des Faserlasers passiert der p-polarisierte Laserstrahl einen Faradayisolator (Laser 2000, IO-5-NIR I) sowie ein $\lambda/2$ -Plättchen. Der Faraday-

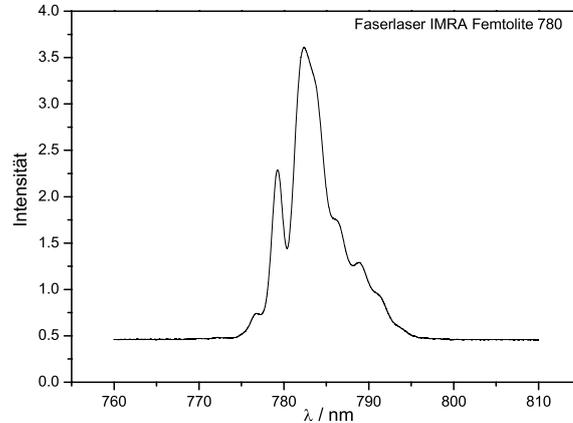


Abbildung 5.2: Spektrum des Faserlasers.

isolator besteht aus einem isotropen Medium, das sich innerhalb eines starken longitudinalen Magnetfeldes befindet. Passiert linear polarisiertes Licht genau in der Feldrichtung des Magnetfeldes das isotrope Medium, so wird die Polarisationssebene des Lichtes gedreht. Da es sich bei dem Magnetfeld um eine gerichtete Größe handelt, ist die Drehrichtung der Polarisationssebene abhängig davon, ob das Licht mit oder entgegen der Feldrichtung des Magnetfeldes eingestrahlt wird. Diese magnetfeldinduzierte zirkulare Doppelbrechung bezeichnet man als Faraday-Effekt [62]. Die Anordnung aus Faradayisolator und $\lambda/2$ -Plättchen dient dem Schutz des Faserlasers: die Polarisationssebene des aus dem Oszillator kommenden p-polarisierten Strahl wird um 45° gedreht, worauf das $\lambda/2$ -Plättchen diese Drehung wieder rückgängig macht. Läuft jedoch ein Rückreflex auf dem Strahlweg zurück, so wird seine Polarisation sowohl von $\lambda/2$ -Plättchen als auch vom Faradayisolator um je 45° in dieselbe Richtung gedreht; der Reflex ist nun s-polarisiert und kann nicht in den Oszillator eingekoppelt werden.

Nach dieser Anordnung passiert der Strahl eine Quarzplatte QP, die 4% des Strahls pro Seite reflektiert. Dieser Reflex fällt auf eine Photodiode PD, deren Signal eine elektronische Frequenzweiche steuert. Diese erzeugt aus den 48 MHz des Oszillators die die gesamte Apparatur synchronisierende Frequenz von 1 kHz, die an den Hauptverzögerungsgenerator weitergegeben wird (siehe Abschnitt 5.5).

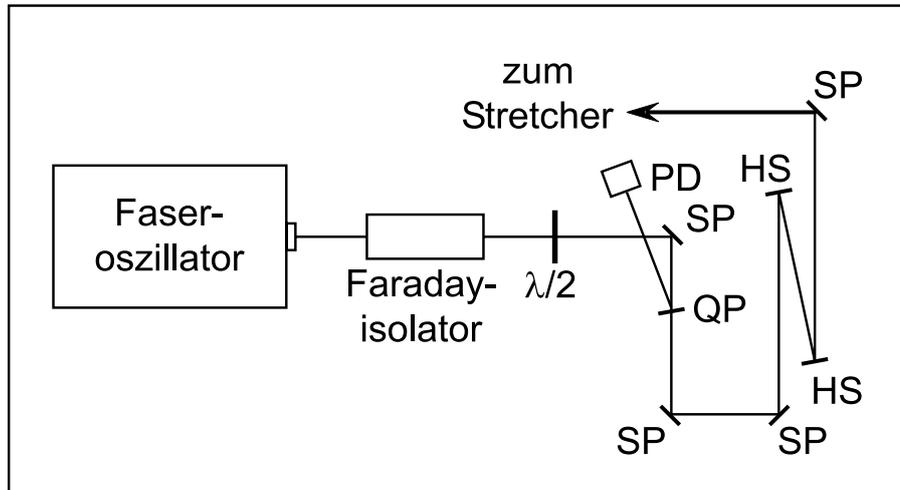


Abbildung 5.3: Oszillator und Weg zum Stretcher.

Nun wird der Strahl über dielektrische Spiegel SP (HR 800, 45°) und ein Kepler-Teleskop aus Hohlspiegeln HS (HR 800, 0° , $r_{cc1} = 250$ mm, $r_{cc2} = 250$ mm) zum Stretcher geleitet. Das Teleskop dient hierbei zur Kompensation einer aus dem Oszillator stammenden Strahldivergenz.

5.2.2 Der Stretcher

Die vom Oszillator erzeugten Laserpulse können nicht direkt in den regenerativen Verstärker eingespeist werden, da die hierbei auftretenden Spitzenintensitäten so hoch wären, daß sie Bauteile des Verstärkers – insbesondere das Lasermedium selbst – beschädigen könnten [63]. Daher werden die Pulse im Stretcher (siehe Abb. 5.4) zeitlich aufgeweitet. In der verwendeten Anordnung werden dabei die langwelligen Anteile des Lichts gegenüber den kurzwelligen verzögert. Es ist sinnvoll, ein dispersives Element zu verwenden, das nur eine lineare Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*group velocity distribution* GVD) einführt, damit der Puls nach der Verstärkung wieder gut komprimierbar ist. In diesem Fall werden zum Auseinanderziehen und Komprimieren holographische Gitter verwendet, die über diese Eigenschaften verfügen.

Der vom Oszillator kommende Lichtstrahl fällt zunächst über die dielektrischen Planspiegel SP1, SP2 und SP3 (alle HR 800, 45°) auf ein holographisches Gitter

G1 (Milton Roy, goldbeschichtet, Liniendichte 1800 mm^{-1}).

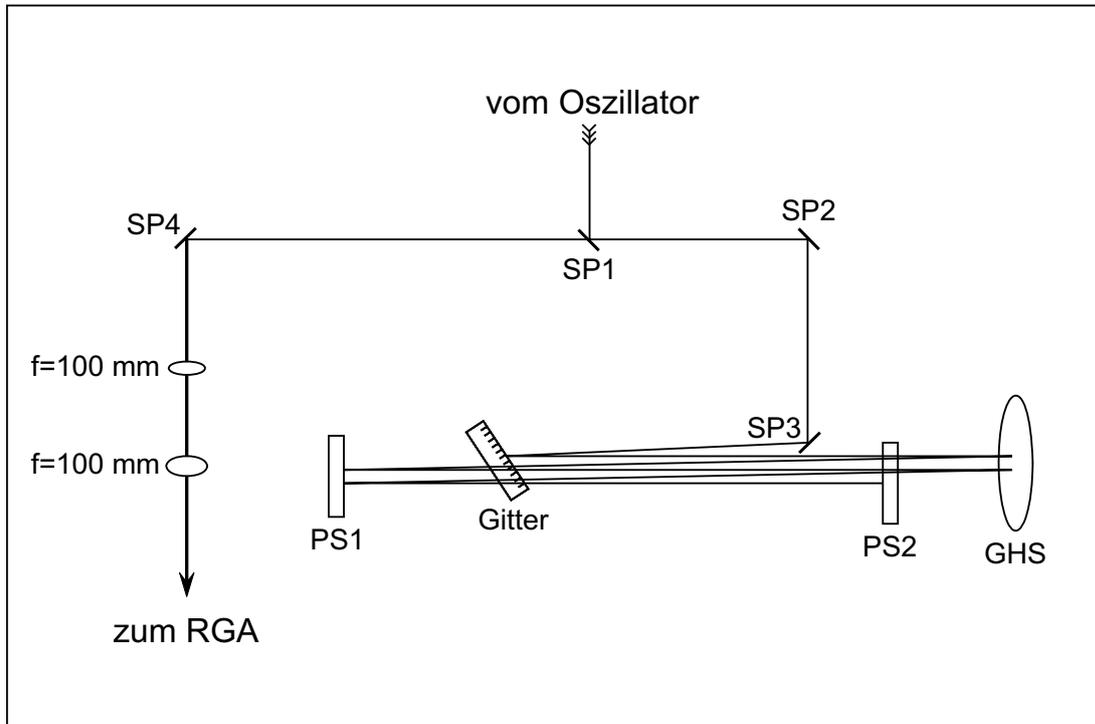


Abbildung 5.4: Aufbau des Stretchers.

Um Beugungsverluste zu minimieren, besitzt das Gitter ein asymmetrisches Linienprofil mit einem Blazewinkel von $13,9^\circ$. Die erste Beugungsordnung des eingestrahlichten Lichtes fällt auf einen goldbeschichteten Parabolhohlspiegel GHS ($d=152,4 \text{ mm}$, $f=762 \text{ mm}$), wobei der Strahlengang oberhalb des Planspiegels PS1 verläuft. Vom Hohlspiegel wird der Strahl auf einen dielektrischen Planspiegel PS1 ($\text{HR } 800, 0^\circ$) geworfen. Dieser führt einen leichten Höhenversatz nach unten dergestalt ein, daß der Strahl noch ein zweites Mal zwischen PS1 und GHS hin- und herreflektiert wird, dann aber auf den dielektrischen Planspiegel PS2 ($\text{HR } 800, 0^\circ$) trifft. Von dort wird der Strahl fast in sich selbst zurückreflektiert und durchläuft den Stretcher in umgekehrter Richtung. Allerdings ist die Überlagerung der beiden Strahlengänge nicht vollständig, da der Spiegel PS2 erneut einen Höhenversatz einführt, und zwar so, daß der Strahl den Oszillator leicht oberhalb des Eintrittspunktes verläßt und über den Spiegel SP1 hinweg auf den Spiegel SP4 trifft. Von dort fällt der Strahl durch ein Kepler-Teleskop aus zwei Sammell-

linsen (BK7, BBAR, $f_1=100$ mm und $f_2=100$ mm) zum regenerativen Verstärker. Der gesamte Strahlengang zwischen PS1 und GHS sowie den dazwischen befindlichen Elementen liegt innerhalb einer vertikalen Ebene und wird in der Skizze nur zur Verdeutlichung horizontal verschoben dargestellt.

5.2.3 Der regenerative Verstärker

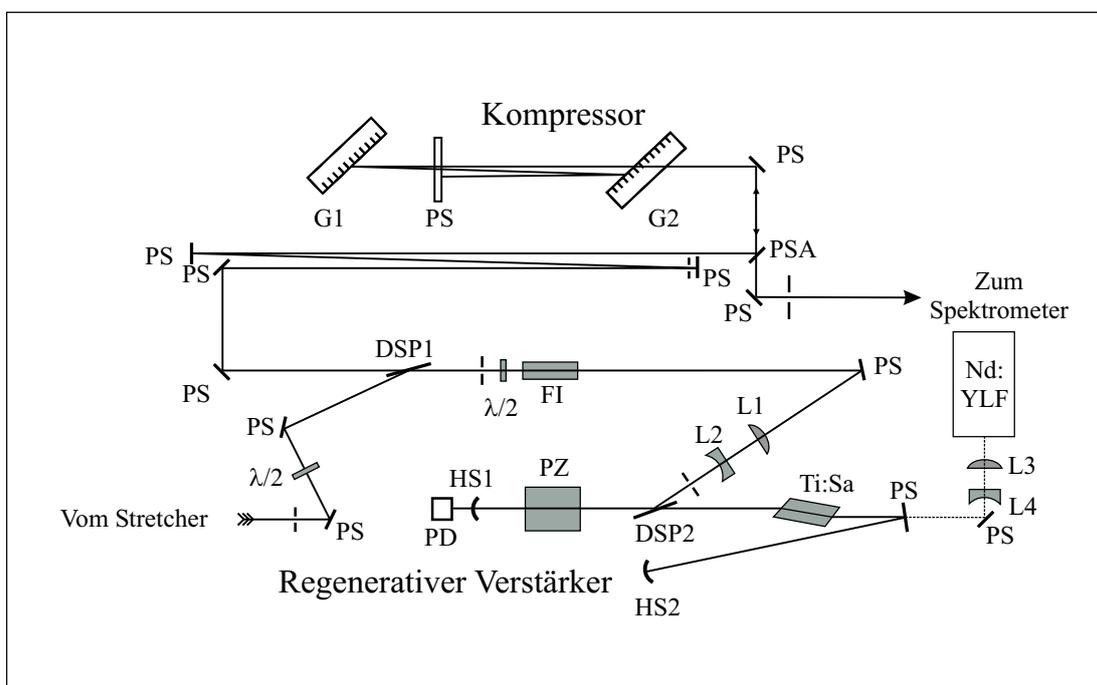


Abbildung 5.5: Aufbau von RGA und Kompressor.

Der regenerative Verstärker (*regenerative amplifier* RGA) dient zur Verstärkung der schwachen Laserpulse des Faseroszillators. Dazu werden diese in ein Verstärkungsmedium (hier ein Titan-Saphir-Kristall) eingestrahlt, in dem durch einen Nd:YLF-Pumplaser (Quantronix DP-527) mit 6,25 mJ Pulsenergie bei 200 ns Halbwertsbreite und einer Repetitionsrate von 1 kHz eine Besetzungsinversion aufgebaut wird.

Der vom Stretcher kommende Strahl verläuft über einen dielektrischen Spie-

gel¹ durch ein $\lambda/2$ -Plättchen, das seine Polarisationssebene um 90° von p- zu s-Polarisation dreht. Nun fällt der Strahl in einem Winkel von 72° zum Lot auf einen Dünnschichtpolarisator (Laser Components, TFPK 800), der s-polarisiertes Licht reflektiert, p-polarisiertes dagegen transmittiert. Anschließend trifft der Strahl auf ein zweites $\lambda/2$ -Plättchen, das die Polarisationssebene um 45° dreht und einen Faradayisolator FI (Laser 2000, IO-5-NIR I), der diese Drehung wieder rückgängig macht. Über einen Planspiegel sowie ein Galilei-Teleskop (BK7, BBAR, $f=150$ mm und $f=-50$ mm) fällt er auf einen zweiten Dünnschichtpolarisator DSP2 (Laser Components, TFPK 800) und tritt danach durch eine Pockelszelle² PZ (Gsänger LM 10 SG DT). Bei angelegter Hochspannung (2,85 kV) dreht sie die Polarisationssebene des Lichtes um 90° ; bei zweifachem Durchgang des Lichtes wird die Polarisationssebene also nicht beeinflusst. Liegt keine Spannung an, so dreht sie die Polarisationssebene des Lichtes um 45° ; bei zweimaligem Durchgang ändert sich also die Polarisation von s- zu p-Polarisation. Somit kann der vom Hohlspiegel HS1 reflektierte Strahl den Dünnschichtpolarisator DSP2 passieren und trifft nach Durchgang durch den auf 16°C temperierten Titan-Saphir-Kristall (opt. Weglänge 8 bzw. 20 mm, Brewsterwinkel für 800 nm) über einen Planspiegel auf den Endspiegel HS2. Der eigentliche Resonator wird durch die dielektrischen Hohlspiegel HS1 und HS2 (HR 800, 0° , $r_{cc}=1000$ mm) begrenzt. Liegt keine Spannung an der Pockelszelle an, erreicht der Strahl s-polarisiert den Resonator, wird durch zweimaligen Durchgang durch die Pockelszelle p-polarisiert und läuft einmal durch den Resonator, bevor durch erneuten Durchgang durch die Pockelszelle die Polarisation wiederum zu s-Polarisation geändert wird und der Strahl durch Reflexion am Dünnschichtpolarisator den Resonator wieder verläßt. Wird der Ti:Sa-Kristall als verstärkendes Medium durch einen Laserpuls des Nd:YLF-Lasers angeregt, so wird die Hochspannung an der Pockelszelle durch ein Triggersignal eingeschaltet. Nun wird die Polarisation des Lichts bei jedem Passieren der Pockelszelle um 90° geändert, d. h. bei einem zweifachen Durchgang bleibt die Ausgangspolarisation erhalten. Der Laserpuls bleibt also p-polarisiert und verbleibt im Resonator, wohingegen vom Stretcher kommende Pulse s-polarisiert

¹Soweit nicht anders erwähnt, handelt es sich in diesem Abschnitt bei allen Spiegeln um dielektrische Spiegel, HR 800, 45° .

²Zum genauen Aufbau und Schaltplan der Pockelszelle siehe [64].

bleiben und gar nicht erst in den Resonator eingekoppelt werden.

Der im Resonator befindliche Laserpuls wird nun bei jedem Umlauf weiter verstärkt, bis nach 10 Umläufen eine Sättigungsverstärkung erreicht ist. In diesem Fall wird die Besetzungsinversion im Verstärkermedium optimal ausgenutzt, jeder zusätzliche Umlauf führt zu einer verringerten Intensität. Das Erreichen der Sättigung wird mittels der Photodiode PD bestimmt, die das vom Spiegel HS1 transmittierte Restlicht mißt. Der Laserpuls ist dann um einen Faktor von etwa 10^5 verstärkt worden, worauf ein zweites Triggersignal die Hochspannung an der Pockelszelle abschaltet. Der verstärkte Puls wird beim nächsten Durchlauf durch die Pockelszelle s-polarisiert und daher vom Dünnschichtpolarisator aus dem Resonator ausgekoppelt. Nun durchläuft er den Faradayisolator und das $\lambda/2$ -Plättchen in umgekehrter Richtung, wodurch sich seine Polarisation zu p-Polarisation ändert, und passiert folglich den Dünnschichtpolarisator DSP1. Der Puls wird jetzt über mehrere Spiegel auf die Arbeitshöhe des Kompressors gebracht und in diesen eingekoppelt.

5.2.4 Der Kompressor

Im Kompressor wird die durch den Stretcher eingeführte positive lineare Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) kompensiert, da der Aufbau eine negative GVD aufweist. Nach dem Einkoppeln durch einen Planspiegel fällt der Strahl auf ein holographisches Gitter G1. Die erste Beugungsordnung fällt nun mit einem leichten Höhenversatz über ein genau parallel zu G1 angeordnetes Gitter G2 (beide Gitter sind baugleich mit dem in Abschnitt 5.2.2 verwendeten) auf den Endspiegel PS. Dieser führt einen erneuten Höhenversatz ein, so daß der Strahl leicht oberhalb seines Eintrittspunktes den Kompressor verläßt. Dadurch verläuft der Strahl oberhalb von Spiegel PSA und wird über einen weiteren Spiegel zum Spektrometer geleitet. Das Gitter G1 ist auf einem elektronisch verstellbaren Linearmeßtisch (Limes 120, Fostec) montiert, um den Abstand optimaler Pulskompression einstellen zu können.

5.2.5 Der nichtkollineare optisch-parametrische Verstärker

Die den Kompressor verlassenden Pulse haben eine Zentralwellenlänge von 780 nm und eine Halbwertsbreite von 120 fs. Um die für das Pump-Probe-Experiment nötigen Wellenlängen zu erzeugen, dienen ein nichtkollinearer optisch-parametrischer Verstärker (NOPA) und ein TOPAS-System (siehe Abschnitt 5.2.6).

Ersterer ermöglicht es, aus dem vom Verstärker kommenden Licht ultrakurze Pulse nahezu im gesamten sichtbaren Spektrum zu erzeugen [65, 66, 67, 68], wobei die sonst in nichtlinearen Kristallen auftretende Pulsverlängerung vermieden wird.

Der NOPA beruht auf dem Prinzip der parametrischen Verstärkung, bei dem die Energie eines Photons des Pumpulses bei Einstrahlung in ein nichtlineares Medium auf zwei Photonen geringerer Energie verteilt wird. Es entstehen das sogenannte Idler-Photon im Infrarotbereich sowie das Signal-Photon im sichtbaren Bereich. Der Prozeß wird ausgelöst durch Einstrahlung eines schwachen Pulses der Wellenlänge der zu erzeugenden Signal-Photonen, der dann somit verstärkt wird. Damit diese Verstärkung ablaufen kann, ist eine möglichst gute Phasenanpassung der drei Pulse vonnöten. Dies wird durch geeignete Einstrahlwinkel sowie entsprechende Ausrichtung des nichtlinearen Kristalls erreicht.

Bei einer kollinearen Einstrahlung von Pump- und Signalpuls kommt es allerdings aufgrund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) der länger- und kürzerwelligen Teile des Pulses zu einer zeitlichen Aufweitung der Pulse. Dieses Problem wird bei dem hier verwendeten nichtkollinearen Aufbau vermieden. Pump- und Signalpuls werden in einem bestimmten Winkel in den Kristall eingestrahlt. So wird eine Anpassung der unterschiedlichen GVD erreicht, da nur die Projektion des GVD-Vektors des Idler-Pulses auf den Vektor des Signal-Pulses relevant ist [69, 70]. Demzufolge wird ein „Auseinanderlaufen“ der Pulse durch den Verstärkungsprozeß verhindert.

Optisch-parametrische Verstärkung

Die optische Wechselwirkung von monochromatischem Laserlicht in doppelbrechenden Kristallen gehört zu den Drei-Wellen-Wechselwirkungen. Eine schwache Signalwelle der Frequenz ω_S wird in einem nichtlinearen Kristall (hier: BBO) mit einer starken Pumpwelle der Frequenz ω_P überlagert. Die Phasengeschwindigkei-

ten der beiden Wellen sind nun bei entsprechender Einstellung des Kristallwinkels einander angepaßt, und es entsteht eine dritte Wellenlänge der Frequenz ω_I , die als Idler bezeichnet wird. Da der Energieerhaltungssatz gilt, folgt:

$$\omega_I = \omega_p - \omega_S. \quad (5.1)$$

Der Impulserhaltungssatz führt zur zweiten Bedingung für den Wellenvektor k_i bei phasenangepaßten Wellen:

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_S + \vec{k}_I - \vec{k}_P = 0. \quad (5.2)$$

Die Wellenlänge von Signal- und Idlerwelle kann durch Anpassung der experimentellen Bedingungen variiert werden.

In herkömmlichen Verstärkern wird diese Phasen Anpassung meist durch Rotation des Kristalls relativ zur optischen Achse erreicht; alle drei Wellen (Signal-, Pump- und Idlerwelle) liegen dann kollinear auf dieser Achse. Dieser Aufbau hat jedoch – neben dem Problem der Abtrennung des gewünschten Strahls – einen gravierenden Nachteil: Da die drei Gruppengeschwindigkeiten unterschiedlich sind, laufen die Pulse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch den Kristall, wodurch Signal- und Idlerpuls zeitlich stark verlängert werden, da die neuen Photonen räumlich hinter der zu verstärkenden Pulsfront erzeugt werden. Durch einen nichtkollinearen Aufbau kann dieses Problem jedoch umgangen werden [71]. Für einen Winkel α zwischen Signal- und Pumpstrahl ergibt sich ein Winkel β zwischen Signal- und Idlerstrahl, der näherungsweise durch:

$$\beta \approx \alpha \cdot \left(1 + \frac{\lambda_I}{\lambda_S}\right). \quad (5.3)$$

bestimmt wird. Meist ist die Gruppengeschwindigkeit des Idlerpulses größer als die des Signalpulses. Es existiert also ein Winkel β , bei dem die Projektion der Idlergruppengeschwindigkeit v_I auf den Signalwellenvektor k_S genau der Signalgruppengeschwindigkeit v_S entspricht:

$$v_i \cdot \cos\beta = v_S. \quad (5.4)$$

Die Signalphotonen, die aus der Verstärkung des Idlerpulses resultieren, entstehen so am gleichen Ort wie die aus der Verstärkung des ursprünglichen Signals stammenden; die Pulse werden demzufolge nicht verlängert.

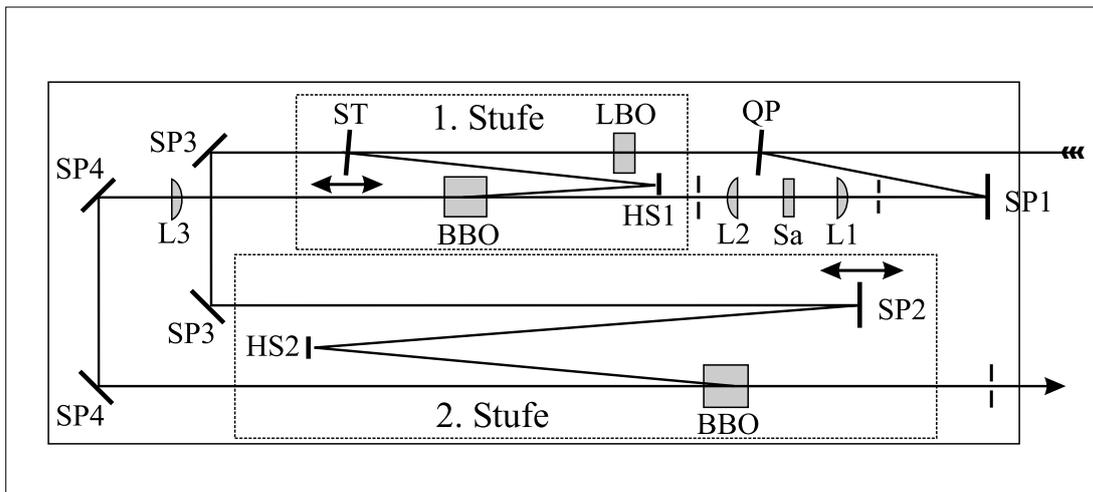


Abbildung 5.6: Aufbau des NOPA.

Optischer Aufbau

Der verwendete NOPA (siehe Abb. 5.6) setzt sich aus zwei Stufen zusammen. In der ersten Stufe dient ein Weißlichtkontinuum mit positivem Chirp, welches durch Fokussierung des durch eine Quarzplatte abgetrennten Strahls in eine Saphirplatte erzeugt wird, als Signalwelle, aus dem durch Anpassung der zeitlichen Überlappung mit dem Pumpuls jede beliebige Wellenlänge eingestellt werden kann. Dieses Licht dient dann als Signalwelle für die zweite Stufe, in der seine Intensität dann um ein Vielfaches verstärkt wird.

Nachdem das vom RGA kommende Licht den Eingang des NOPA passiert hat, werden 4% durch eine Quarzplatte (QP) ausgekoppelt und über den dielektrischen Spiegel SP1 (HR 800, 0°) durch eine Sammellinse L1 ($f=25\text{ mm}$, BK7) in eine Saphirplatte Sa (1,0 mm) fokussiert. Das dort erzeugte Weißlichtkontinuum wird durch eine zweite Sammellinse L2 wieder kollimiert und fällt auf den BBO-Kristall (Beta-Barium-Borat, 2 mm, Schnittwinkel 32° zur optischen Achse) der ersten Stufe. Das Licht, das von der Quarzplatte QP transmittiert wird, wird anschließend in einem LBO-Kristall (Lithiumtriborat, 1 mm) frequenzverdoppelt. 20% dieses Lichtes werden nun am Strahlteiler ST (400 nm, 80:20) reflektiert und über den Hohlspiegel HS1 (HR 400 / 0° , $r_{cc} = 300\text{ mm}$) kurz hinter den BBO-Kristall fokussiert und mit dem Signalpuls überlagert. Da die unterschiedlichen

Wellenlängenanteile des Kontinuums verschiedene Laufzeiten in den optischen Elementen besitzen, kommen sie zu unterschiedlichen Zeiten im BBO-Kristall an. Mit einer Verschiebebühne, auf der der Strahlteiler ST steht, kann eingestellt werden, welcher Wellenlängenbereich zeitlich mit dem Pumpimpuls überlappt und so verstärkt wird. Der Winkel zwischen Pump- und Signalimpuls (ca. 8°) ist so in der Vertikalen angeordnet, daß der Signalimpuls über den Hohlspiegel HS1 hinwegläuft. Die zweite Stufe des NOPA dient zur Verstärkung des in der ersten Stufe generierten Pulses. Dieser wird über Silberspiegel SP4 durch die Linse L3 in den BBO-Kristall (Beta-Barium-Borat, 2 mm, Typ I, Schnittwinkel 32° zur optischen Achse) der zweiten Stufe fokussiert. Die verbleibenden 80% des Pumpimpulses werden nun über den Hohlspiegel HS2 (HR 400 / 0° , rcc = 600 mm) mit der ersten Stufe überlagert. Man erhält so Pulse im Bereich von 480-700 nm mit Energien von 8-32 μJ .

5.2.6 Der TOPAS

Die Probepulse werden im Travelling-Wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence (TOPAS, Light Conversion Ltd.) erzeugt.

Man unterscheidet generell zwei Arten von optisch parametrischen Verstärkern, die sich des Prinzips der Superfluoreszenz zur Erzeugung ultrakurzer Pulse bedienen: optisch parametrische Oszillatoren (OPO) sowie Travelling-Wave Optical Parametric Generators (TOPG). Beim OPO befindet sich das nichtlineare Medium in einem Resonator, der für die entsprechende Signal- oder Idlerwellenlänge optimiert ist. Da ein einzelner Durchgang durch den nichtlinearen Kristall nicht ausreicht, um eine genügend hohe Superfluoreszenzleistung zu erzeugen, ermöglicht der Resonator mehrere Durchgänge, wobei jedesmal simultan ein weiterer Pumpimpuls das Medium durchläuft, bis eine ausreichende Verstärkung erzielt ist und die Superfluoreszenz ausgekoppelt werden kann [72, 73].

Beim TOPG liegt die flächenbezogene Pumpleistung im Bereich $> 1 \text{ GW}/\text{cm}^2$, so daß ein einziger Durchgang durch den Kristall ausreicht, um die entsprechende Superfluoreszenzleistung zu erzeugen. Er benötigt daher keinen Resonator und ist also besonders für den Einzelpulsbetrieb geeignet. Allerdings kann – analog zum OPO – die Kohärenz und Stabilität der generierten Pulse durch zusätzliche

Verstärkungsschritte erhöht werden. Nach diesem Prinzip funktioniert der hier verwendete TOPAS, bei dem in fünf Durchläufen durch einen einzelnen Beta-Barium-Borat-Kristall Pulse im Femtosekundenbereich generiert und verstärkt werden [74].

Der TOPAS wird mit 50% des vom regenerativen Verstärker ausgekoppelten Lichtes mit 780 nm Zentralwellenlänge gepumpt. Die für die Änderung der Signal- und Idlerwellenlänge erforderliche Anpassung von Kristallwinkel, Gitterwinkel sowie zeitlicher Verzögerung zwischen Signal- und Pumpimpuls erfolgt computergesteuert durch Schrittmotoren anhand gespeicherter Eichkurven. Daher ist eine Justage der optischen Komponenten im TOPAS-Innenen selten vonnöten, meist muß lediglich die Einkopplung justiert werden. Die Ausgabeleistung des TOPAS hängt stark von Länge, Spektrum und räumlicher Verkippung des Pumpimpulses ab. Der Kernaufbau des TOPAS erzeugt lediglich Wellenlängen im NIR-Bereich (ca. 1100-1800 nm). Diese können mittels zweier am Ausgang angebrachter Kaliumdihydrogenphosphatkristalle durch Phasenanpassung (Typ I) frequenzverdoppelt bzw. -vervierfacht werden. Somit werden sowohl die langwellige UV-Region (bis ca. 270 nm) als auch das sichtbare Spektrum zugänglich.

Bei einer Eingangsleistung von ca. 400 mW bei 1 kHz Repetitionsrate werden im Wellenlängenbereich von 275 nm bis 1570 nm Pulse mit Intensitäten von 1,2 μJ bis 88 μJ erzeugt. Im verwendeten Wellenlängenbereich von 305 nm bis 312 nm können Pulse mit Intensitäten um 6,3 μJ erzeugt werden.

5.2.7 Das Pump-Probe-Spektrometer

Der aus dem Kompressor austretende Strahl (780 nm, 850 μJ) fällt auf einen Strahlteiler ST (800 nm, 50:50), der die Strahlen für TOPAS (=Probestrahl) und NOPA (=Pumpstrahl) bereitstellt (siehe Abb. 5.7). Der von ST transmittierte Strahl wird über einen Planspiegel (HR 800 /45°) in den TOPAS eingespeist. Der von ST reflektierte Strahl trifft zunächst auf eine Quarzplatte QP, die 4% des Lichts zum Autokorrelator auskoppelt. Danach wird der Strahldurchmesser mittels eines Galilei-Teleskops ($f_1=100$ mm, $f_2=-50$ mm) auf die Hälfte reduziert. Nachdem der Strahl den NOPA passiert hat, wird er in einen Prismenkompressor

(Quarzprismen PR Suprasil) mit negativer linearer GVD [75, 76, 77] eingekoppelt, der die durch die optischen Elemente des NOPA eingeführte lineare positive GVD ausgleicht. Anschließend wird der Strahl über Spiegel³ auf eine Verzögerungsbühne (Newport UTM150PP.1) gelenkt, die über ein Steuergerät (Motion Controller, Newport MM4005) per Computer bewegt werden kann. Die Bühne hat einen Verstellweg von 150 mm bei einer Auflösung von $1 \mu\text{m}$ und einem maximalen Fehler von $1,5 \mu\text{m}$, was einem zeitlichen Fehler von 5 fs entspricht. Während der Messung wird die Bühne direkt vom Meßcomputer aus gesteuert und dient zur Einstellung des zeitlichen Abstandes zwischen Pump- und Probepuls. Die beiden Blenden dienen dazu, den Strahl so zu justieren, daß durch die Bühnenbewegung kein Strahlversatz entsteht. Eine Verschiebung würde nämlich dazu führen, daß in der Meßzelle keine Überlappung der Pulse mehr entstände; eine Messung wäre so nicht möglich.

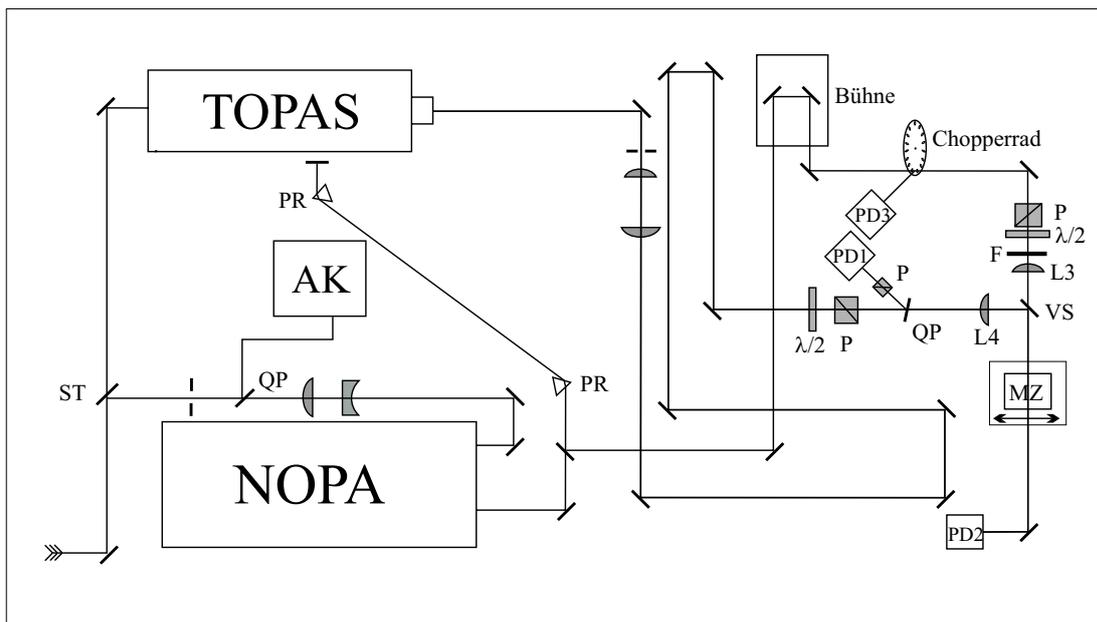


Abbildung 5.7: Aufbau des Spektrometers.

Hinter der Verzögerungsbühne gelangt der Strahl zum Chopper. Es handelt sich dabei um eine rotierende Lochscheibe, deren Geschwindigkeit gerade so hoch

³Bei allen Spiegeln auf dem Weg des Pumpstrahls handelt es sich um Silberspiegel oder um dielektrische Spiegel mit HR 532 nm, 45°.

ist, daß jeder zweite Pumpimpuls abgeblockt wird. Das beim Abblocken an der Oberfläche gestreute Licht wird von einer integrierenden Photodiode PD3 gemessen, so daß die Chopperscheibe elektronisch mit der Frequenz des Lasersystems (1 kHz) synchronisiert werden kann. Da nur jeder zweite Puls die Chopperscheibe passiert, wird also im Wechsel mit (= Signal) und ohne Anregung (= Basislinie) gemessen. Somit wird der Einfluß langsamer Änderungen der Basislinie, wie z.B. Driftphänomene, ausgeschlossen. Anschließend passiert der Strahl ein $\lambda/2$ -Plättchen und einen Polarisator P, sowie einen reflektierenden Graustufenfilter F (Schott). Schließlich wird er von der Sammellinse L3 (Suprasil, BBAR, $f=100$ mm) durch den Spiegel VS (HR 308 nm, 45°) in die Meßzelle MZ fokussiert.

Der aus dem TOPAS kommende Probestrahl wird durch ein Kepler-Teleskop (Suprasil, $f_1=100$ mm, $f_2=200$ mm) geleitet, um die im TOPAS entstandene Divergenz auszugleichen. Im Anschluß wird der Strahl über den Lasertisch geführt⁴, um einen bis auf den Verstellweg der Bühne gleichen Laufweg von Pump- und Probestrahl zu gewährleisten. Danach passiert der Strahl ein $\lambda/2$ -Plättchen und einen Polarisator P. Das $\lambda/2$ -Plättchen dient der Anpassung der Intensität, während mittels der Polarisatoren Pump- und Probestrahl so eingestellt werden, daß sich ihre Polarisations Ebenen im sogenannten „magischen Winkel“ von $\alpha = 54,74^\circ$ zueinander befinden. Somit wird eine Beeinflussung der Messung durch Anisotropieeffekte, wie etwa durch Orientierungsrelaxation der angeregten Moleküle, vermieden [78]. Anschließend fällt der Strahl durch eine Quarzplatte QP auf die Sammellinse L4 (Suprasil, BBAR, $f=100$ mm), die ihn in die Meßzelle fokussiert. Der von der Quarzplatte reflektierte Teil trifft durch einen UG11-Filter (Schott) und einen Polarisator P auf eine integrierende Photodiode PD1. Diese dient der Bestimmung der Referenzintensität I_0 des Probepulses vor der Meßzelle. Hinter der Meßzelle fällt der transmittierte Strahl über einen Spiegel durch einen UG11-Filter auf eine weitere integrierende Photodiode PD2. Hier wird die Probepulsintensität I nach dem Durchgang durch die Meßzelle gemessen. Beide Photodioden sind über eine Analog-/Digitalwandlerkarte an den Meßcomputer angeschlossen.

⁴Alle Spiegel auf dem Weg des Pumpstrahls sind dielektrische Spiegel mit HR 308 nm, 45° (siehe Abb. 5.7).

5.3 Die Meßzellen

Bei allen verwendeten Meßzellen tritt das Problem auf, daß sich an der Grenzschicht von Lösungsmittel zu Fenster unerwünschte Photoprodukte ablagern können und die Absorption verändern. Zwar wird das Lösungsmittel ständig umgewälzt, jedoch reicht dies bei einigen Verbindungen nicht aus, um eine Beeinträchtigung der Messung auszuschließen. Daher befindet sich die Halterung der Meßzellen auf einer Verschiebebühne, die durch einen Elektromotor mit einer Exzentrerscheibe kontinuierlich um 3 mm hin und her verfahren wird. Dies hält die oberflächenbedingte Photochemie in einem Rahmen, in dem sie die Messungen kaum beeinträchtigt (siehe auch Abschnitt 7.1).

5.3.1 Die Flüssigkeitszelle

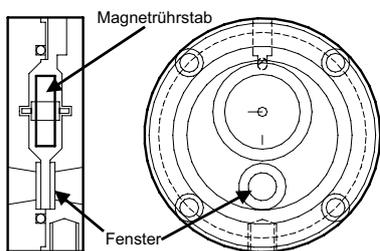


Abbildung 5.8: Flüssigkeitszelle.

Bei einer Vielzahl der Messungen war die zu untersuchende Probe in einem flüssigen Lösungsmittel wie Dichlormethan oder $C_2Cl_3F_3$ gelöst. Da von den Probenmaterialien nur sehr begrenzte Mengen zur Verfügung standen und die zu verwendende Konzentration durch die Absorption vorgegeben wurde, war eine Zelle mit möglichst kleinem Innenvolumen nötig.

Die verwendete Zelle besteht aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4301) und hat ein Innenvolumen von $2,5\text{ cm}^3$. Zur besseren Reinigung ist sie in der Mitte teilbar, wobei die Dichtigkeit durch Vitonringe sichergestellt wird. Der über einen außerhalb der Meßzelle angebrachten Elektromotor angetriebene Magnetührstab sorgt für die ständige Umwälzung der Lösung. Die Fenster haben eine Apertur von 6 mm und bestehen aus Quarzglas (Suprasil) von 1,0 mm Dicke. Sie werden durch rautenförmige Stahlplättchen (nicht im Bild) verschraubt; die Dichtung erfolgt ebenfalls durch Vitonringe. Die optische Weglänge zwischen den Fenstern beträgt 3,0 mm.

5.3.2 Die Hochdruckzelle

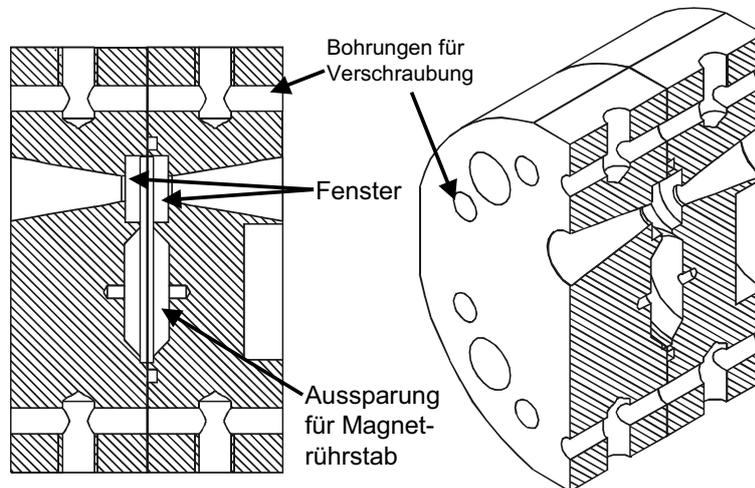


Abbildung 5.9: Aufbau der Hochdruckzelle.

Die hier verwendete Hochdruckzelle ist aus einem hochfesten nicht ferromagnetischen Edelstahl (Werkstoffnummer 2.4668) gefertigt und hält Innendrücken von bis zu 1000 bar stand. Sie ist in der Mitte teilbar und wird durch acht Schrauben aus demselben Material zusammengehalten. Die Apertur der Zelle beträgt 4 mm, die Fenster bestehen aus 1,25 mm starkem Saphirkristall. Sie werden – wie bei der Flüssigkeitszelle – durch rautenförmige Stahlplättchen (nicht im Bild) verschraubt, die Dichtungsringe bestehen ebenfalls aus Viton. Die optische Weglänge beträgt hier 3,5 mm. Der Magnetrührstab zur Umwälzung wird über einen außerhalb der Zelle liegenden Elektromotor angetrieben.

Die Zelle hat zwei Ausgänge, die mit 1/16"-Klemmringverschraubungen, an die entsprechende Kapillaren angeschlossen sind, versehen sind.

Die zu untersuchende Substanz wird in die Hochdruckzelle auf folgende Art eingebracht: Die Probesubstanz wird in einer kleinen Menge Dichlormethan gelöst und auf die Innenwände der auseinandergeschraubten Zelle aufgetragen, wobei darauf zu achten ist, daß die Fenster frei bleiben. Nach der erfolgten Verdunstung des Lösungsmittels kann die Zelle zusammengesetzt, verschraubt und über die Hochdruckkapillaren befüllt werden.

5.4 Die Hochdruckanlage

Um Messungen in überkritischen Gasen – in diesem Fall überkritischem Xenon ($T_C = 289,75 \text{ K}$, $p_C = 58,77 \text{ bar}$ [79]) – durchführen zu können, stand eine Hochdruckanlage zur Verfügung. Das gasförmige Xenon wird zunächst mittels eines Kompressors (TOP Industrie S. A.) in einen Autoklaven (Edelstahl, Hoke GmbH) komprimiert, und zwar bis zu einem Druck von 100 bar. Gegen eine Überbefüllung ist der Autoklav mit einer Berstscheibe gesichert, die bei 150 bar birst. Aus dem Autoklaven wird das Xenon über eine 1/16"-Kapillare mit einem Innendurchmesser von $500 \mu\text{m}$ durch einen Filter (Porengröße = $0,2 \mu\text{m}$, LATEK) geleitet. Danach erreicht das Gas die HPLC-Pumpe (Techlab Economy 2/ED). Diese Pumpe benötigt einen Vordruck von 60-70 bar und kann die zur Messung benötigten hohen Drücke von bis zu 480 bar erzeugen.

Mit der Meßzelle ist die Pumpe über 1/16"-Kapillaren mit einem Innendurchmesser von $250 \mu\text{m}$ verbunden, wobei noch eine Verzweigung zur Vakuumpumpe (DUO 016B, Pfeiffer) sowie ein Hochdruckmeßkopf zwischengeschaltet sind.

5.5 Die elektronische Steuerung der Anlage

Es ist für den korrekten Ablauf des Experimentes unerlässlich, daß die einzelnen Komponenten zeitlich genau aufeinander abgestimmt werden. Daher wird die gesamte Anlage elektronisch gesteuert und synchronisiert (siehe Abb. 5.10). Zu diesem Zweck dienen zwei elektronische Verzögerungsgeneratoren (DG535, Stanford Research Systems). Der Haupt-Verzögerungsgenerator erhält sein Triggersignal von einer elektronischen Frequenzweiche, die, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, ein Signal mit einer Frequenz von 1 kHz erzeugt, das in einer festen Phasenbeziehung zu den vom Oszillator erzeugten Pulsen steht. Dieses Signal wird als Zeitnullpunkt definiert. Zu diesem Zeitnullpunkt werden die Güteschaltung des Nd:YLF-Pumplasers sowie der Triggerimpuls für den Neben-Verzögerungsgenerator geschaltet. Nach 304 ns setzt dieser die integrierenden Photodioden zurück. $3,82 \mu\text{s}$ später wird an der Pockelszelle des RGA die Hochspannung ausgeschaltet und somit die Güte erhöht. Nun kann ein Laserpuls im Resonator oszillieren. Diese Phase dauert 104 ns, dann wird die Hochspannung durch ein Triggersignal wieder

eingeschaltet und so der Puls aus dem Resonator ausgekoppelt. Schließlich startet nach $20,31 \mu\text{s}$ ein weiterer Triggerpuls die Auslesesequenz der A-/D-Wandlerkarte und beendet damit einen Meßzyklus.

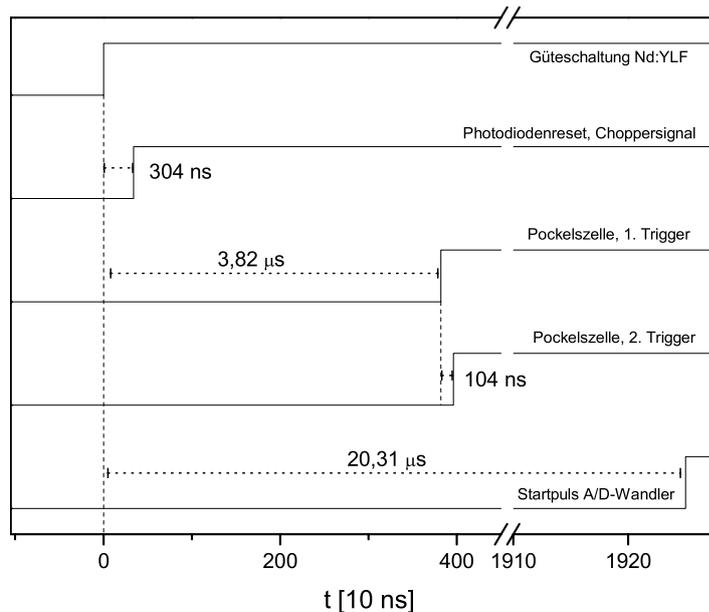


Abbildung 5.10: Schema der elektronischen Steuerungssignale.

5.6 Die Signalverarbeitung

Die Probepulsintensitäten vor und nach der Meßzelle werden mittels zweier integrierender Photodioden aufgenommen. Diese erzeugen so mit der Frequenz von 1 kHz Signale zwischen 0 und 10 V , die an eine Analog/Digitalwandlerkarte (Data Translation DT 304, 333 kHz Samplingrate) weitergegeben werden. Die Karte ist an einen Meßcomputer (handelsüblicher PC) angeschlossen, auf dem diese Daten mit einem in HP VEE 5.1 geschriebenen Meßprogramm ausgewertet werden. Mit diesem kann die Auswahl der Diodensignale durch Diskriminatorschwellen begrenzt werden, um den Einfluß stärkerer Schwankungen in der Laserintensität auszuschließen. Außerdem steuert das Programm die Position der Verzögerungsbühne des Pump-Probe-Spektrometers, die je nach gewünschtem zeitlichen

Abstand zwischen Pump- und Probepuls eingestellt wird.

An jeder Position (d. h. für jeden Zeitabstand) werden 1000 Einzelmessungen durchgeführt. Für jede dieser Messungen bestimmt das Meßprogramm dann zunächst die optische Dichte nach

$$OD = \log \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (5.5)$$

Durch die mit der Meßfrequenz von 1 kHz synchronisierte Chopperscheibe werden immer abwechselnd 500 Meßwerte mit (OD_{exc}) und ohne (OD_0) Anregungslicht aufgenommen. Das Signal der Photodiode an der Chopperscheibe ermöglicht es dem Meßprogramm, zwischen Messungen mit und ohne Anregungslicht zu unterscheiden. Das Programm kann so die Änderung der optischen Dichte durch die Laseranregung (ΔOD) errechnen:

$$\Delta OD = OD_{exc} - OD_0 = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{exc} - \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_0. \quad (5.6)$$

Diese Daten werden jeweils für die Fälle mit und ohne Anregung gemittelt und als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probepuls aufgetragen. Dann ändert die Verzögerungsbühne ihre Position, und es werden erneut 100 Einzelwerte aufgenommen. Auf diese Weise wird der gesamte zu untersuchende Zeitbereich abgefahren. Bei den hier vorgestellten Ergebnissen wurde dieser Zyklus vier- bis achtmal durchfahren.

5.7 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten flüssigen und überkritischen Lösungsmittel sind im Handel erhältlich und werden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das Xenon wurde von der Firma Messer-Griesheim mit einer Reinheit von $\geq 99,99\%$ bezogen; das Dichlormethan mit einer Reinheit von $\geq 99,0\%$ stammt von Merck und das 1,1,2-Trichlortrifluorethan mit einer Reinheit von $\geq 99,0\%$ von Sigma-Aldrich. Das Acetonitril wurde mit $\geq 99,9\%$ Reinheit von Merck bezogen und an einer Säule über Molekularsieb (Merck, Porengröße 4 Å) getrocknet. Der Wasseranteil betrug 0,004%, ermittelt durch Karl-Fischer-Titration (siehe Abschnitt 5.8). Die in Acetonitril verwendeten Salze finden sich in Tabelle 5.1.

Salz	Firma	Reinheit
Kaliumthiocyanat(KSCN)	Merck	$\geq 99\%$
Lithiumperchlorat(LiClO ₄)	Fluka BioChemica	$\geq 99\%$
Ammoniumthiocyanat (NH ₄ SCN)	Fluka BioChemica	$\geq 99\%$
Calciumperchlorat-Tetrahydrat(Ca(ClO ₄) ₂ · 4 H ₂ O)	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Natriumperchlorat(NaClO ₄)	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Magnesiumperchlorat(Mg(ClO ₄) ₂)	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$

Tabelle 5.1: Verwendete Salze.

Die verbrückten Azulen-Anthrazen-Derivate wurden im eigenen Labor synthetisiert (Vorschriften siehe Anhang A).

5.8 Karl-Fischer-Titration

Da das Vorhandensein von Spuren von Wasser signifikante Auswirkungen auf die Energietransferprozesse haben kann, ist es notwendig, den Wassergehalt der verwendeten Lösungen genau zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde das Verfahren der Karl-Fischer-Titration [80] eingesetzt.

Es handelt sich dabei um eine quantitative oxidimetrische Bestimmung des Was-

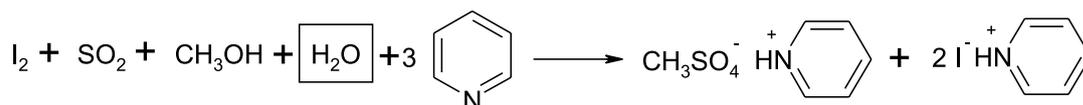


Abbildung 5.11: Karl-Fischer-Titration.

sergehalts. Die zu untersuchende Lösung wird dabei in das sogenannte Karl-Fischer-Reagenz gegeben. Dieses enthält als Oxidationsmittel elementares Iod, als Reduktionsmittel SO₂ sowie Pyridin und wasserfreies Methanol. Durch das in der Probe enthaltene Wasser wird der Redoxvorgang ausgelöst (siehe Abb. 5.11). Der Endpunkt der Titration ist durch einen Iodüberschuß zu erkennen und wird potentiometrisch festgestellt. Es wurde ein kommerziell erhältliches System (MKC-210, Kyoto Electronics) verwendet.

Kapitel 6

Auswertung

6.1 Die Methode der transienten Absorption

Mittels der Methode der transienten Absorption ist es möglich, die zeitliche Änderung des Anregungszustandes (und damit der Schwingungstemperatur) der untersuchten Moleküle zu verfolgen.

Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, daß die Absorptionsspektren (großer) Moleküle temperaturabhängig sind [81, 82]. Insbesondere die langwellige („rote“) Flanke einer Absorptionsbande zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Diese resultiert aus der sich mit der Temperatur ändernden Besetzungsverteilung der Schwingungszustände im Grundzustand. Folglich kann unter der Voraussetzung einer konstanten Probewellenlänge die Änderung des Extinktionskoeffizienten als Maß für die Besetzungsverteilung dienen. Die entsprechende Temperatur, die sich aus der Besetzungsverteilung der Schwingungszustände ergibt, wird im folgenden als Schwingungstemperatur T_v bezeichnet. Das einzelne hochschwingungsangeregte Molekül wird demnach als eine Art „molekulares Thermometer“ behandelt.

Um eine quantitative Aussage treffen zu können, muß dieses geeicht werden: Der Zusammenhang zwischen der Schwingungstemperatur und der Absorption muß bekannt sein. Bei kleinen Molekülen, deren Potentialflächen bekannt sind, ist es möglich, das Absorptionsspektrum auf dem Frank-Condon-Prinzip basierend als Funktion der Besetzungswahrscheinlichkeiten und damit der Temperaturen zu

berechnen [83]. Diese Möglichkeit ist bei großen Molekülen, wie den im Rahmen dieser Arbeit behandelten, nicht mehr gegeben, da die Komplexität der Potentialflächen zu hoch ist.

Allerdings kann man thermisch heiße Spektren, die bei einer definierten Temperatur gemessen werden, als Referenz verwenden [82].

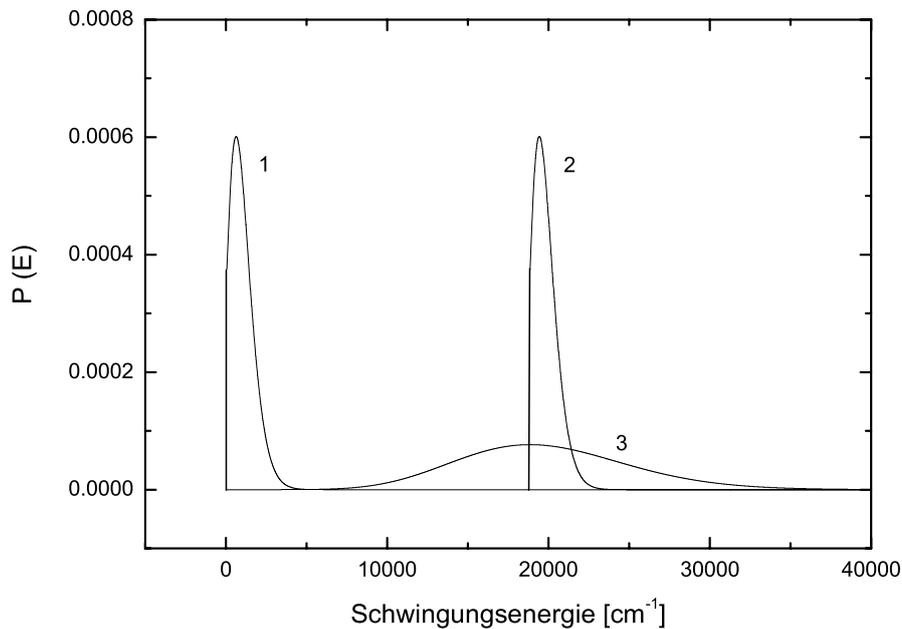


Abbildung 6.1: Energieverteilung im Azulen bei Raumtemperatur (1) sowie nach optischer (2) bzw. thermischer (3) Anregung mit der mittleren Energie $\langle E \rangle = 19200 \text{ cm}^{-1}$.

Wie aus Graphik 6.1 ersichtlich wird, entsteht bei der optischen Anregung eines Ensembles eine Besetzungsverteilung, die sich stark von derjenigen eines thermisch angeregten Ensembles gleicher mittlerer Energie unterscheidet. Verteilung 1 in Abb. 6.1 entspricht der thermischen Verteilung des Azulenderivats bei einer Temperatur von 300 K. Nach der optischen Anregung durch einen Laserpuls liegt Verteilung 2 vor, die gegenüber 1 um die Anregungsenergie verschoben, ansonsten aber unverändert ist. Verteilung 3 entspricht einer thermischen Verteilung, die die gleiche mittlere Energie wie Verteilung 2 aufweist. Die Verteilungen 2 und 3 scheinen jedoch nicht übereinzustimmen.

Es läßt sich aber zeigen, daß für große Moleküle die Spektren einer mikrokanoni-

schen und einer thermisch breiten Verteilung identisch sind [29, 30]. Der Grund für diese auf den ersten Blick wenig einleuchtende Tatsache liegt darin, daß bei großen Molekülen die zahlreichen Freiheitsgrade eine Art intramolekulares Wärmebad bilden. Geht man nun von einer statistischen Verteilung innerhalb dieses Wärmebades aus, welche sich durch die Schwingungstemperatur T_v charakterisieren läßt, so entspricht die relative Besetzung der einzelnen Schwingungsfrequenzen untereinander annähernd der einer thermischen Verteilung vergleichbarer Temperatur. Da jeweils nur die optisch aktiven Moden zum Spektrum beitragen, stimmen die transienten Spektren nach Laseranregung mit den thermischen überein. Dieser Zusammenhang läßt sich auch mathematisch zeigen [30]:

Im Bild der klassischen statistischen Mechanik erhält man für die Energie E_1 in einzelnen Oszillatoren des Moleküls bei einem kanonischen Ensemble der Temperatur T :

$$f(E_1, T) = \frac{1}{k_b T} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right). \quad (6.1)$$

Im mikrokanonischen Ensemble mit einer mittleren Energie $\langle E \rangle$ gilt dagegen:

$$f(E_1, \langle E \rangle) = \frac{s-1}{\langle E \rangle} \left(1 - \frac{E_1}{\langle E \rangle}\right)^{s-2}, \quad (6.2)$$

wobei s der Anzahl der Oszillatoren entspricht. Haben beide Ensembles die gleiche mittlere Energie $\langle E \rangle$, ergibt sich für den Grenzfall großer Moleküle (d. h. viele Oszillatoren: $s \gg 1$) und hoher Anregungsenergien ($E \gg E_1$), daß beide Gln. 6.1 und 6.2 äquivalent werden. Dies wird noch deutlicher, wenn man die beiden Gleichungen in eine Reihe entwickelt.

Gl. 6.1 wird zu:

$$f(E_1, T) = \left(\frac{s}{\langle E \rangle}\right) \left(1 - \frac{sE_1}{\langle E \rangle} + \frac{s^2 E_1}{2 \langle E \rangle} - \dots\right), \quad (6.3)$$

sowie Gl. 6.2 zu:

$$f(E_1, \langle E \rangle) = \frac{s-1}{\langle E \rangle} \left(1 - \frac{(s-2)E_1}{\langle E \rangle} + \frac{(s-2)(s-3)}{2} \left(\frac{E_1}{\langle E \rangle}\right)^2 - \dots\right). \quad (6.4)$$

Durch diese Äquivalenz ist es also möglich, thermische Spektren zur Eichung der Energieabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten zu verwenden. Um zwischen Spektren verschiedener Temperatur zu interpolieren, haben sich semiempirische Verfahren wie das Sulzer-Wieland-Modell [84, 85] bewährt. Durch die so erhaltene Eichkurve können experimentell ermittelte Absorptions-Zeit-Profile in Energie-Zeit-Profile umgewandelt werden.

6.2 Abhängigkeit von der Inneren Energie: Eichkurven

Dem Eichprozeß liegt die Annahme zugrunde, daß die heißen Spektren der Azulenderivate mit denen des Azulens identisch sind und eine Verschiebung gegenüber Azulens um einen bestimmten Betrag zu größeren Wellenlängen hin stattfindet („Rotverschiebung“). Demnach sind die folgenden Aussagen für das Azulens unter Berücksichtigung ebendieser Verschiebung auf die Azulenderivate übertragbar.

Es wurden mit einem UV-VIS-Spektrometer mit einer heizbaren Gaszelle stationäre Absorptionsspektren des Azulens in einem Temperaturbereich bis ca. 600 K gemessen [86]; zusätzlich liegen Absorptionsspektren aus Stoßwellenmessungen zwischen 800 und 1500 K vor [30].

In Abb. 6.2 zeigt sich die Temperaturabhängigkeit des UV-Absorptionsspektrums des Azulens in der Gasphase. Sind die Eigenschwingungen des Azulens, das 48 Normalschwingungen besitzt [87], bekannt, so läßt sich die mittlere Schwingungsenergie eines Azulensmoleküls berechnen:

$$\langle E \rangle = \sum_i \frac{h\nu_i \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)}. \quad (6.5)$$

Nun trägt man den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten ε als Funktion der mittleren Schwingungsenergie auf. Die für die unterschiedlichen Wellenlängen erhaltenen Werte werden mit jeweils geeigneten Polynomen angepaßt.

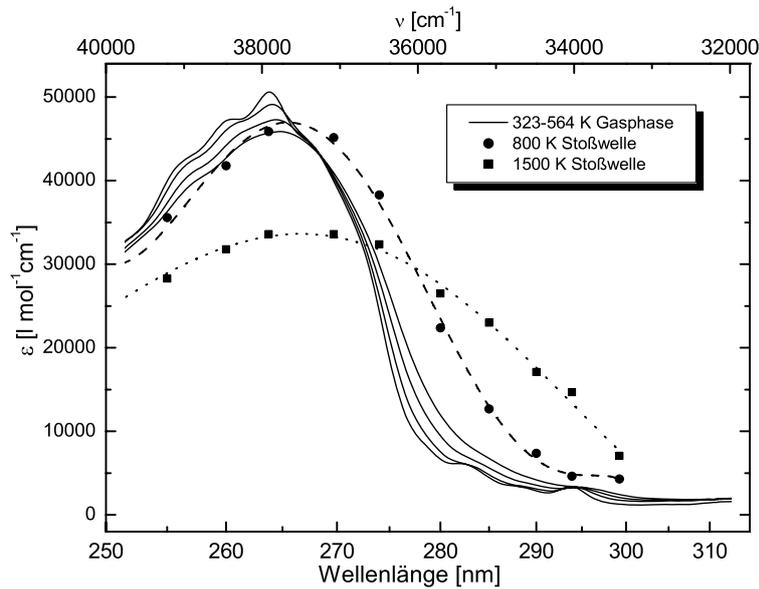


Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums von Azulen.

Diese Eichkurven, die den Bereich von $1000\text{-}19000\text{ cm}^{-1}$ abdecken, ermöglichen eine Umrechnung der Absorptions-Zeit- in Energie-Zeit-Profile.

In Abb. 6.3 sind Eichkurven für 280, 290 und 300 nm aufgetragen; es ist jedoch prinzipiell möglich, anhand der Spektren eine Eichfunktion für jede Wellenlänge zu erstellen.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, ist es sinnvoll, die Messungen bei Wellenlängen zwischen 290 und 300 nm durchzuführen, da dort ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient und mittlerer Innerer Energie besteht. Demzufolge geben innerhalb dieses Bereiches die gemessenen Absorptions-Zeit-Verläufe direkt die zeitliche Änderung der Inneren Energie wieder.

6.3 Abhängigkeit vom Lösungsmittel: Solvatochrome Verschiebung

Alle in Abb. 6.2 dargestellten Spektren wurden in der Gasphase aufgenommen. Um sie auch auf Messungen in Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden anwenden zu können, muß der Einfluß des Lösungsmittels bzw. des Druckes berücksichtigt

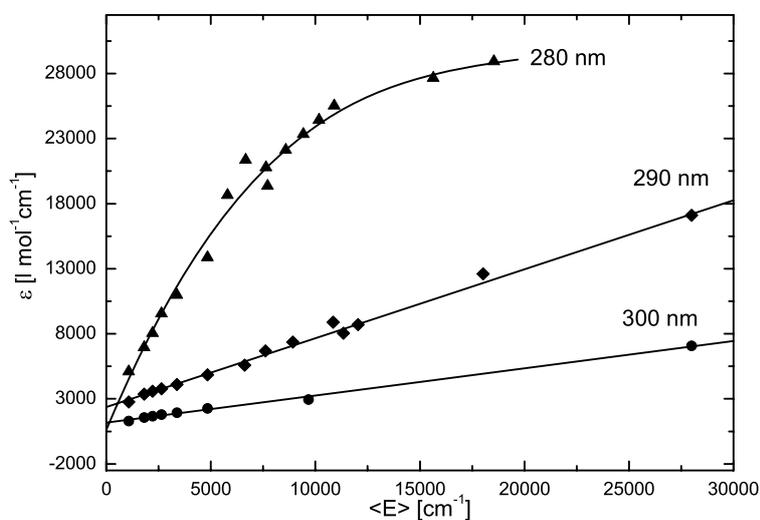


Abbildung 6.3: Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten des Azulens von der mittleren Energie bei unterschiedlichen Wellenlängen.

werden.

Die Wechselwirkungen des untersuchten Moleküles im Grundzustand mit der jeweiligen Lösungsumgebung stimmen meist nicht mit denjenigen im angeregten Zustand überein. Dadurch werden Grund- und angeregter Zustand auf unterschiedliche Weise stabilisiert. Dies führt dazu, daß sich der Abstand zwischen Grundzustand und den angeregten Zuständen durch das Lösungsmittel verändert. Die Absorptionsbanden sind im Flüssigkeitsspektrum gegenüber dem Gasphasenspektrum verschoben. Dieses Phänomen wird als solvatochromer Effekt bezeichnet. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle tritt in allen verwendeten Lösungsmitteln eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu höheren Wellenlängen hin auf, lediglich das Ausmaß dieser „Rotverschiebung“ variiert. Die Ursache dafür ist, daß der angeregte Zustand durch das Lösungsmittel stärker stabilisiert wird. Die Gestalt der einzelnen Banden und damit des gesamten Spektrums verändert sich dabei kaum.

Wird nun angenommen, daß die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist, so ist es möglich, die schwingungsheißen Spektren in Lösung als um den selben Betrag im Vergleich zur Gasphase verschoben zu behandeln. Somit können – gleiche Umgebungstempe-

ratur vorausgesetzt – die Spektren in Lösung analog zu den Gasphasenspektren ausgewertet werden.

Um die solvatochrome Verschiebung für die einzelnen Lösungsmittel zu ermitteln, wurden die Wellenlängen der $S_3 \leftarrow S_0$ -Absorptionsbande bei der halben Maximalhöhe verglichen und die Differenz berechnet. Durch die Verwendung der Halbwertshöhe werden Fehler durch die vibronische Struktur der Bande weitestgehend minimiert. Die solvatochrome Verschiebung $\Delta\lambda_{sol}$ ergibt sich nach:

$$\Delta\lambda_{sol} = \lambda_{Gas} - \lambda_{LM}. \quad (6.6)$$

Die solvatochromen Verschiebungen für Azulen betragen: 7 nm in Xenon (17,28 mol/l, 298 K), 9 nm in $C_2Cl_3F_3$ und 12 nm in CH_2Cl_2 .

Dichteabhängigkeit der solvatochromen Verschiebung

Verwendet man überkritische Fluide, wie z. B. Xenon, als Lösungsmittel, so ist die Lösungsmitteldichte eine Funktion des Druckes.

Azulen in Xenon	
Druck [bar]	$\Delta\lambda$ [nm]
90	6
380	7
1026	8,5
2040	10

Tabelle 6.1: Solvatochrome Verschiebung der $S_3 \leftarrow S_0$ -Absorptionsbande des Azulens nach [17].

Die Lösungsmitteldichte hat wiederum einen direkten Einfluß auf die Lösungsmittelstruktur in der direkten Umgebung des untersuchten Moleküls. Folglich ist es nicht überraschend, daß auch die solvatochrome Verschiebung eine Funktion des Druckes ist (siehe Tab. 6.1). Die verwendeten Daten stammen aus früheren Messungen zur Druckabhängigkeit des intermolekularen Schwingungsenergie-transfers von Azulen [5]. Zur Auswertung wurde davon ausgegangen, daß die

Druckabhängigkeit der verbrückten Substanzen gleich der des Azulens ist. Es ist der Tab. 6.1 zu entnehmen, daß sich im relevanten Druckbereich von 250 bis 1000 bar die Verschiebung nur minimal (d. h. um 1,5 nm) ändert, so daß der Effekt nicht allzu groß ist. Die Verschiebung für die verwendeten Drücke wurde durch lineare Interpolation ermittelt.

6.4 Molekülspezifische Verschiebung

Da in der vorliegenden Arbeit Derivate des Azulens untersucht wurden, war zu beachten, wie sich deren Spektren im Vergleich zum Spektrum des Azulens verhalten.

Es zeigt sich, daß die Spektren der untersuchten Moleküle – insbesondere was den experimentell wichtigen $S_3 \leftarrow S_0$ -Übergang betrifft – gegenüber dem Azulenspektrum rotverschoben sind (siehe auch Kapitel 3).

Werden nun Experimente mit diesen Molekülen in flüssiger bzw. überkritischer Phase durchgeführt, sind sowohl die solvatochrome Verschiebung als auch die durch das Molekül verursachte Verschiebung der Absorptionsbande zu berücksichtigen.

Da die untersuchten Moleküle deutlich größer als Azulen und pyrolyseempfindlich sind, ist es meist nicht möglich, ein Spektrum in der Gasphase zu messen, da bereits bei Temperaturen, bei denen noch kein signifikanter Anteil der Stoffe in die Gasphase übergegangen ist, die Pyrolyse eintritt.

Die Messung isolierter Gasphasenspektren ist aber auch gar nicht erforderlich, da nicht die Einzelbeiträge, sondern die Summe der Verschiebungen relevant ist. Man vergleicht also immer ein Azulenderivat in einem Lösungsmittel mit Azulen in der Gasphase (siehe Tab. 6.2).

6.5 Innere Konversion

Nach der Anregung durch den Pumpimpuls befinden sich die untersuchten Moleküle im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 . Der anschließende schnelle ($\tau_{IC} < 1$ ps) Prozeß der Inneren Konversion (IC) in den hochschwingungsange-

Verbindung	Lösungsmittel				
	Xenon	C ₂ Cl ₃ F ₃	CH ₂ Cl ₂	<i>n</i> -Pentan	Acetonitril
Az2CAn	15	19	–	–	–
Az8CAn	16	–	20	–	–
Az6CAn	15	–	–	–	–
Az1CAn	–	20	–	–	–
Az=An	–	22	–	–	–
Az6RBz	–	22	–	17	–
AzKroEt	–	–	–	–	19

Tabelle 6.2: Gesamtverschiebung der S₃ ← S₀-Absorptionsbande des Azulenteils der untersuchten Substanzen in nm in unterschiedlichen Lösungsmitteln gegenüber Azulen in der Gasphase.

regten elektronischen Grundzustand S₀ kann durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden:

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = \frac{d[S_0]}{dt} = \frac{1}{\tau_{IC}}[S_1]. \quad (6.7)$$

Nach Integration ergibt sich für die Konzentration des angeregten Zustandes ein exponentieller Abfall mit der Zeit:

$$[S_1(t)] = [S_1(0)] \cdot e\left(-\frac{t}{\tau_{IC}}\right). \quad (6.8)$$

Der Wert [S₁(0)] entspricht dabei der Konzentration der angeregten Moleküle direkt nach dem Eintreffen des Pumpimpulses (also zum Zeitnullpunkt). Da durch den Probestoß die S₃ ← S₀-Bande angeregt wird, zeigt das erhaltene Signal die Absorption des Grundzustandes der angeregten relativ zu der nichtangeregten Probe. Man beobachtet eine relative Zunahme der Besetzung im Grundzustand, die sich als ansteigendes Signal darstellt. Das gemessene Signal A(t) des Energie-Transfers der Moleküle aus dem schwingungsheißen S₀-Zustand auf andere Freiheitsgrade wird daher durch den IC-Prozeß zeitlich überlagert. Man beschreibt dies mathematisch durch eine Faltung von A(t) mit dem zeitlichen Verlauf der

S_1 -Besetzung. Dabei muß zusätzlich die zeitliche Breite der Laserpulse berücksichtigt werden. Nimmt man eine gaußförmige Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Probepuls mit der Halbwertsbreite $\Delta\tau$ an, so erhält man für das Signal $S(t)$:

$$S(t) = \int_0^\infty \int_0^{\tau'} A(t) \exp\left(-\frac{\tau' - \tau}{\tau_{IC}}\right) d\tau \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{t - \tau'}{\Delta\tau}\right)^2\right) d\tau'. \quad (6.9)$$

6.6 Mittlere Schwingungsenergie

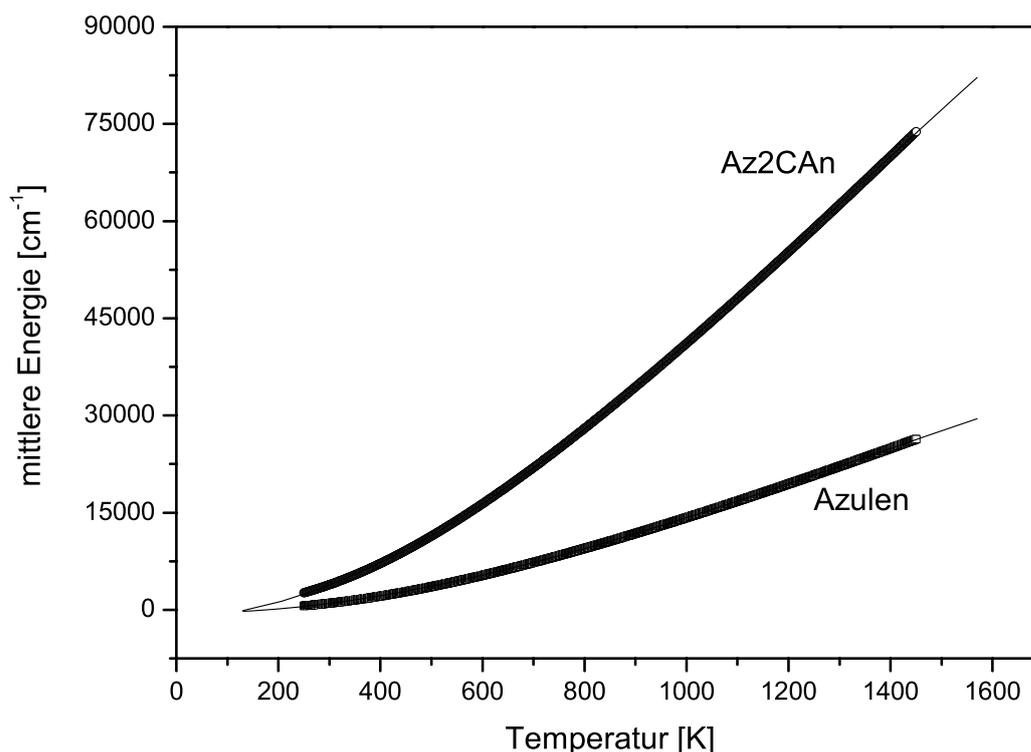


Abbildung 6.4: Beschreibung der mittleren Schwingungsenergie durch ein Polynom 3.Grades.

Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Schwingungsenergie $\langle E(T) \rangle$ der Moleküle kann mit Hilfe der Schwingungszustandssumme über Gl. 4.23 berechnet

werden. Dazu müssen allerdings die Frequenzen der Eigenschwingungen der Moleküle bekannt sein. Für Azulen und Anthrazen kann dabei auf experimentell ermittelte Schwingungsfrequenzen zurückgegriffen werden [88, 89], für die anderen Moleküle liegen jedoch keine experimentellen Daten vor. Daher wurden die benötigten Schwingungsfrequenzen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Es kam dabei das Programmpaket Gaussian 98 [90] zum Einsatz; zur Geometrieoptimierung und Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurden das Becke-3-LYP-Funktional (B3LYP) und der Basissatz 6-311g verwendet. Die so erhaltenen Frequenzen mußten noch mit einem Korrekturfaktor $b = 0,9613$ korrigiert werden. Nun konnte $\langle E(T) \rangle$ mit Gl. 4.23 für den relevanten Temperaturbereich (250-1450 K) berechnet werden. Die so erhaltenen Werte wurden mit einem Polynom 3. Grades angepaßt:

$$\langle E(T) \rangle = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3. \quad (6.10)$$

In Abb. 6.4 ist der Verlauf der Inneren Energie mit der Temperatur für Azulen und Az2CAn dargestellt. Die Anpassung durch das Polynom beschreibt den Verlauf hierbei mit sehr guter Genauigkeit.

Verbindung	a [cm ⁻¹]	b [cm ⁻¹ K ⁻¹]	c [cm ⁻¹ K ⁻²]	d [10 ⁻⁵ cm ⁻¹ K ⁻³]
Azulen	-160,4	-2,73	0,023	-0,623
Anthrazen	-234,7	-3,12	0,032	-0,845
Az2CAn	-1261,6	1,79	0,054	-1,378
Az8CAn	-1113,9	1,48	0,075	-1,769
AzCAn	-574,8	-2,13	0,057	-1,530
Az6RBz	-700,2	-0,84	0,045	-1,083
Az=An	-1405,3	2,98	0,055	-1,347
AzKroEt	-605,7	1,92	0,058	-1,362

Tabelle 6.3: Gesamtverschiebung der $S_3 \leftarrow S_0$ -Absorptionsbande des Azulenteils der untersuchten Substanzen in unterschiedlichen Lösungsmitteln gegenüber Azulen in der Gasphase.

6.7 Mathematische Anpassung des Signals

Die mit dem Pump-Probe-Spektrometer gemessenen Daten der transienten Absorption müssen nun, um interpretiert werden zu können, mit einer mathematischen Funktion angepaßt werden.

Um die unterschiedlichen Beiträge – d. h. die intra- und intermolekulare Komponente – berücksichtigen zu können, wird eine biexponentielle Form gewählt:

$$f(t) = A_0 \left(A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{IVR}}\right) + (1 - A_1) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{VET}}\right) \right). \quad (6.11)$$

Hierbei sind τ_{IVR} und τ_{VET} die beiden Abklingkonstanten des biexponentiellen Abfalls.

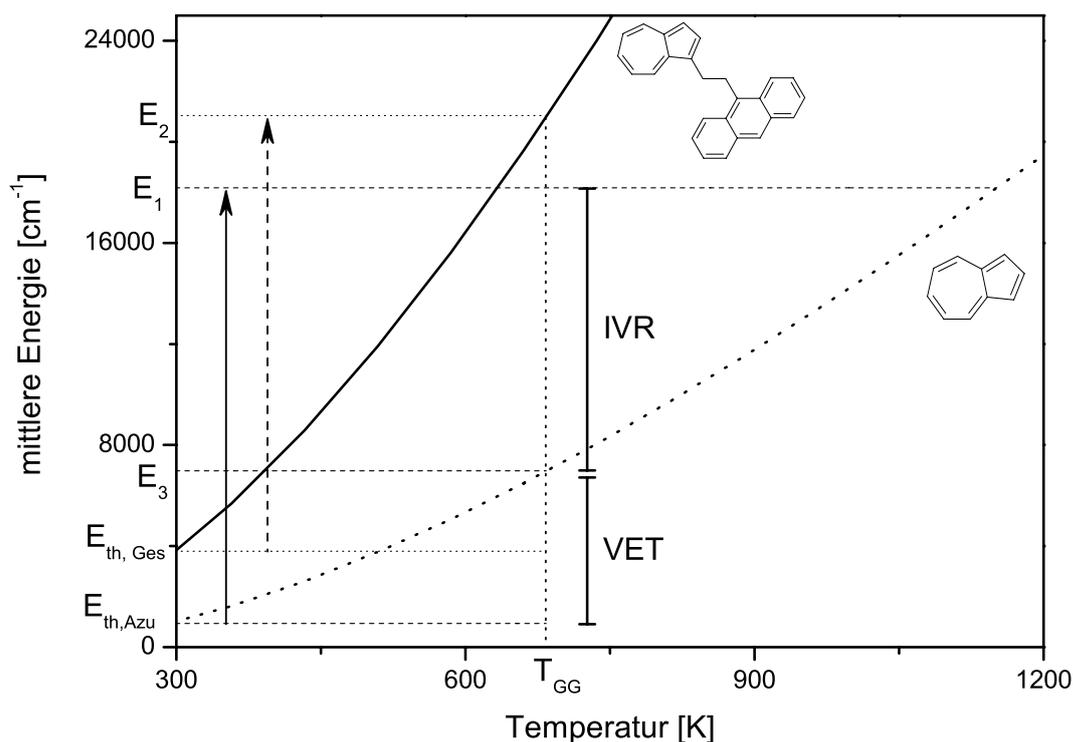


Abbildung 6.5: Energiebilanz ohne harmonischen Anteil.

Man ordnet die kleinere der beiden Zeitkonstanten (τ_{IVR}) der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung zu, während die größere (τ_{VET}) für den

Stoßenergietransfer ins Badmedium steht. A_0 entspricht der Gesamtamplitude, während A_1 bzw. $(1 - A_1)$ dem Verhältnis der beiden Komponenten des biexponentiellen Abfalls, also dem Amplitudenverhältnis zwischen IVR und VET entspricht. Dieses Amplitudenverhältnis läßt sich mit Hilfe der Energiebilanz zwischen untersuchtem Molekül und reinem Azulen berechnen. Dies ist beispielhaft in Abb. 6.5 dargestellt.

Die beiden Kurven zeigen die mittlere Energie als Funktion der Temperatur für Azulen und 9-(2-Azulen-1-yl-ethyl)-anthrazen (=Az2CAn). Nach erfolgter Anregung befindet sich die gesamte Anregungsenergie E_{Exc} im Azulenteil des Probenmoleküls, dessen Energie von der thermischen Energie $E_{th,Azu}$ auf die Energie $E_1 = E_{th,Azu} + E_{Exc}$ ansteigt.

Die Energie des Gesamtmoleküls beträgt $E_2 = E_{th,Ges} + E_{Exc}$. Die Anregungsenergie E_{Exc} wird nun durch intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung über das gesamte Molekül äquilibriert. Dies entspricht einer Gleichgewichtstemperatur T_{GG} , wie in Abb. 6.5 für das verbrückte Molekül ablesbar ist. Die Energie im Azulen sinkt dabei um den Anteil $E - IVR$ auf E_3 ab. Durch den nachfolgenden Schwingungsenergietransfer ins Lösungsmittel sinkt die Energie des Azulens wieder auf $E_{th,Azu}$. Es wird also insgesamt die ganze Anregungsenergie $E_{Exc} = E_{IVR} + E_{VET}$ ans Badmedium abgegeben.

Die Amplitude der schnellen intramolekularen Komponente ergibt sich also zu:

$$A_1 = \frac{E_{IVR}}{E_{IVR} + E_{VET}}. \quad (6.12)$$

Diese Amplitude wird während der gesamten Anpassung eines Meßwertsatzes als konstant behandelt.

Es zeigt sich allerdings, daß diese Betrachtungsweise die experimentell erhaltenen Resultate nicht in ausreichender Genauigkeit wiederzugeben vermag [17]. Neben dem Energietransfer durch intra- sowie intermolekulare Energieumverteilungsprozesse muß auch der sogenannte harmonische Anteil des Energieflusses berücksichtigt werden. Trifft der Anregungspuls auf den Azulenteil, so regt er in der Regel keine einzelnen Eigenschwingungen des Moleküls direkt an, sondern vielmehr eine Superposition der Normalmoden des gesamten Moleküls, die so

beschaffen ist, daß ihre Amplitude im Azulenteil maximal und im übrigen Teil des Moleküls nahezu null ist. Zum Zeitnullpunkt (d. h. zum Zeitpunkt der Anregung) sind alle an dieser Superposition beteiligten Moden genau in Phase. Da alle Moden aber unterschiedliche Frequenzen bzw. Phasengeschwindigkeiten haben, bleibt dies nicht so, wenn sich das System mit der Zeit entwickelt. Durch die unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten der Moden wird die Superposition aufgehoben und viele Schwingungen entwickeln Amplitude in anderen Teilen des Moleküls, da sich alle Schwingungen über das gesamte Molekül erstrecken. Dieser Vorgang wird als *Dephasierung* bezeichnet; er hat nichts mit dem intramolekularen Schwingungsenergie transfer zu tun, da keine Energie aus einem Oszillator in einen anderen übergeht.

Der Prozeß der Dephasierung läuft in einem Zeitraum von etwa 300 fs ab; damit ist er deutlich schneller als die Innere Konversion und kann folglich im durchgeführten Experiment nicht zeitlich aufgelöst werden. Demnach wird die Amplitude A_1 der IVR-Komponente um den Betrag des harmonischen Energieflusses A_h verringert. Dabei ist A_h der Teil der Anregungsenergie, der den Azulenteil durch Dephasierung verläßt.

Das Amplitudenverhältnis A_1 ergibt sich bei Berücksichtigung des harmonischen Anteils nach:

$$A_1 = \frac{E_{IVR}}{E_{IVR} + E_{VET}} = \frac{E_1 - E_3 - E_{Exc} \cdot A_h}{E_1 - E_{th,Azu} - E_{Exc} \cdot A_h}. \quad (6.13)$$

Um den harmonischen Beitrag zu berücksichtigen, müssen also nur die Anfangsbedingungen verändert werden. Für den Azulenteil ergibt sich eine Anfangsenergie von:

$$E_1(t_0) = E_{Exc}(1 - A_h) + E_{th,Azu}. \quad (6.14)$$

Die Anfangsenergie des restlichen Moleküls ergibt sich demzufolge nach:

$$E_2(t_0) = E_{Exc} \cdot A_h + E_{th,Ges}. \quad (6.15)$$

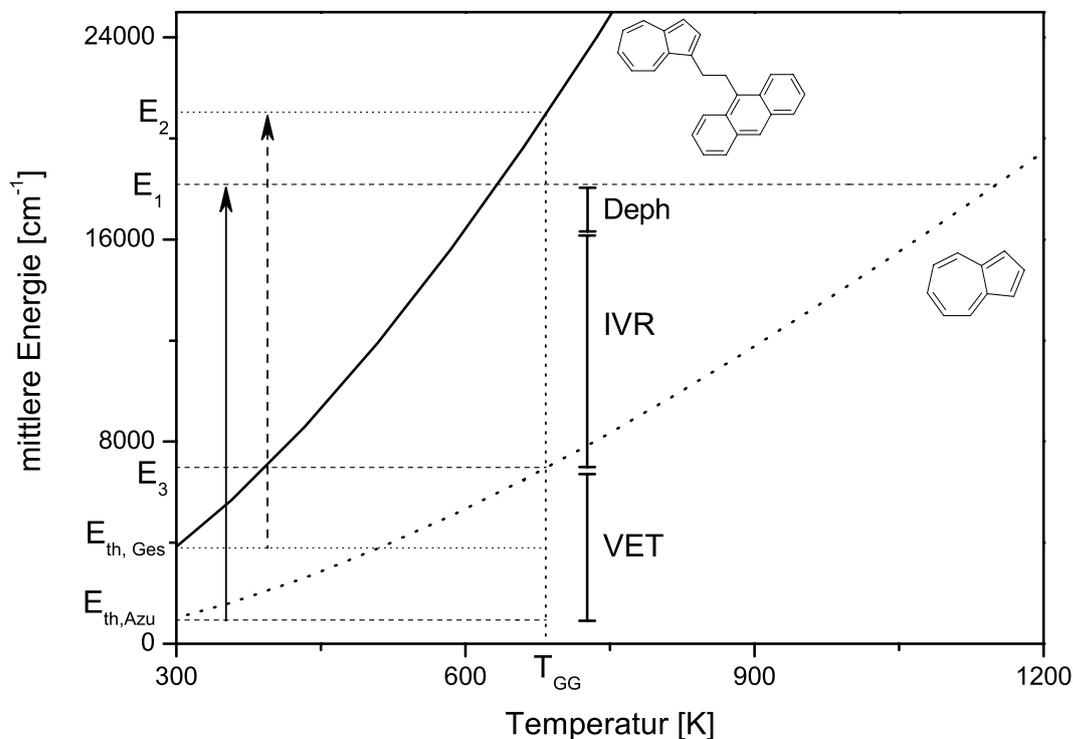


Abbildung 6.6: Energiebilanz mit harmonischem Anteil.

Man kann dies im Energie-Temperatur-Diagramm 6.6 verfolgen. Es hat sich gezeigt, daß ein harmonischer Anteil von $A_h = 0,15$ bis $A_h = 0,20$ (je nach Molekül) die Dephasierung gut wiedergibt [17]. Auch theoretische Berechnungen [91] legen diese Größenordnung für den harmonischen Anteil nahe.

Unter Verwendung von Gl. 6.10 sowie der entsprechenden Anregungsenergie läßt sich mit Gl. 6.13 der Anteil des IVR-Prozesses an der gesamten Energieumverteilung berechnen.

Außer dem aus dem Energietransfer resultierenden Abklingen setzt sich die Kurve, mit der die experimentell ermittelten Daten angepaßt werden, aus drei weiteren Bestandteilen zusammen: Dem Signal, welches aus dem exponentiellen Abfall des S_1 -Zustandes resultiert, der Kreuzkorrelationsfunktion der (annähernd) gaußförmigen Pump- und Probepulse sowie einer Sprungfunktion. Die zur Be-

schreibung der Daten verwendete Funktion wird durch Faltung aller genannten Funktionen erhalten.

Zur Anpassung dieser Faltung an die zeitaufgelösten Absorptionsspektren wird ein Levenberg-Marquardt-Algorithmus [92] des Programms Mathcad 2001 [93] verwendet. Als Fitparameter werden die beiden Zeitkonstanten der biexponentiellen Abkühlung (τ_{IVR} und τ_{VET}) sowie die Gesamtamplitude A_0 gewählt. Die Zeitkonstante der Inneren Konversion (τ_{IC}), die Größe des Offsets und damit der Sprungfunktion (off), die Breite der Gaußfunktion (σ), der harmonische Anteil (A_h), der IVR-Anteil (A_1) sowie eine gegebenenfalls notwendige Korrektur des Zeitnullpunktes (del) werden vorgegeben.

Die verwendeten Funktionen sind im einzelnen:

$$f(t) = A_0 \left(A_1 \cdot \exp \left(-\frac{t - del}{\tau_{IVR}} \right) + (1 - A_1) \exp \left(-\frac{t - del}{\tau_{VET}} \right) \right), \quad (6.16)$$

$$f(t)_{IC} = \exp \left(-\frac{t - del}{\tau_{IC}} \right), \quad (6.17)$$

$$f(t)_{korr} = \exp \left(-\frac{(t - del)^2}{2\sigma^2} \right), \quad (6.18)$$

$$f(t)_{off} = \Phi(t - del) \cdot off. \quad (6.19)$$

Kapitel 7

Ergebnisse

7.1 Anpassung der Signale

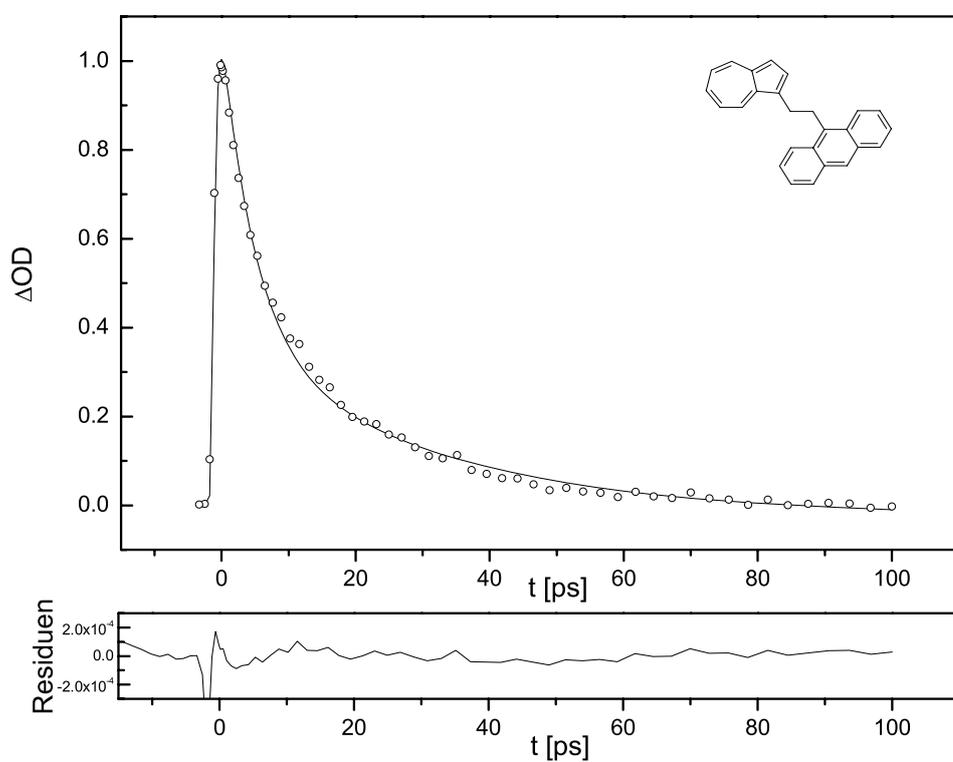
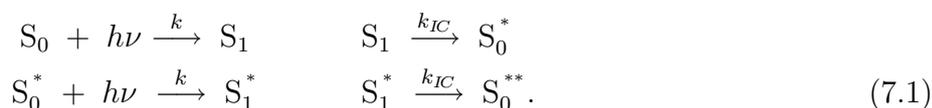


Abbildung 7.1: Az2CAn in $C_2Cl_3F_3$, $p = 1$ bar, $T = 295$ K, $\lambda_{\text{Probe}} = 309$ nm.

Abb. 7.1 zeigt exemplarisch ein transientes Absorptionssignal, wie es für die verbrückten Azulen-Anthrazen-Verbindungen gemessen wird. In diesem Fall fand die Messung von 9-(2-Azulen-1-yl-ethyl)-anthrazen (Az2CAn) in 1,1,2-Trichlortrifluorethan bei Raumtemperatur (295 K) und Atmosphärendruck statt. An die Daten wurde mit Hilfe der Gln. 6.16 – 6.19 unter Berücksichtigung der linearen Eichkurve eine biexponentielle Fitfunktion angepaßt. Im Zuge dieser Anpassung wurde der Anteil des harmonischen Beitrags zwischen 15 und 20% variiert, um den Verlauf der experimentellen Daten so gut wie möglich wiederzugeben. Die Zeitkonstante der Inneren Konversion lag bei allen Substanzen um 0,5 ps, in Übereinstimmung mit Messungen der S_1 -Lebensdauer an Benzylazulen und 9-Azulen-1-yl-10-methylanthrazen [64, 94]. Es ist zu erkennen, daß die Reproduktion des Signalverlaufes durch die biexponentielle Funktion sehr gut ist. Die Residuen¹ zeigen jedoch einen ganz leicht welligen Verlauf. Diese Beobachtung wurde häufiger gemacht und kann auf einen geringen Anteil zweifach angeregter Moleküle zurückgeführt werden. Da man die Anregung durch Laserlicht als einen Prozeß pseudo-erster Ordnung betrachten kann, läßt sich berechnen, welcher Anteil der angeregten Teilchen (S_0^* -Zustand) während des Pulses ein zweites Photon absorbiert und somit zweifach angeregt vorliegt (S_0^{**}):



Die Innere Konversion ($S_1 \rightarrow S_0^*$ bzw. $S_1^* \rightarrow S_0^{**}$) erfolgt in beiden Fällen in weniger als 1 ps und braucht deshalb in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt zu werden. Für die Geschwindigkeitskonstante k , die auch als Pumprate bezeichnet wird, gilt dabei:

$$k = \frac{I \cdot \alpha}{h\nu} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\varepsilon}{N_L}. \quad (7.2)$$

In diesem Fall ist I die Lichtintensität, ν die Frequenz des Lichtes, α der Absorptionsquerschnitt und ε der molare dekadische Extinktionskoeffizient. Mit diesen Gleichungen erhält man im Experiment für Azulen ($I = 2 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$, $\varepsilon =$

¹hier zur Verdeutlichung um den Faktor 10 vergrößert dargestellt

1621/mol·cm [95]) eine Pumprate von ca. $k = 1,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, was einem Anregungsgrad von etwa 14 % entspricht. Dieser Wert ergibt sich nach Gl. 7.1 auch für den Anteil der Zwei-Photonen-Anregung, wenn man annimmt, daß der Absorptionsquerschnitt im „kalten“ S_0 - und im „heißen“ S_0^* -Zustand gleich ist. Bei der Eichkurve für 290 nm ist ein Abknicken für höhere Energien, wie sie bei zweifach angeregten Molekülen auftreten, aufgrund der geringen Meßwertdichte denkbar und wurde bei Stoßwellenmessungen auch schon beobachtet [96]. Wird daher bei der Anpassung der Signale zusätzlich zu der linearen Eichkurve (bis ca. 25000 cm^{-1}) mit einem geringen Anteil eine Eichkurve bis etwa 40000 cm^{-1} berücksichtigt, die zwischen 25000 und 30000 cm^{-1} abknickt, so läßt sich eine noch etwas bessere Anpassung an den experimentell gemessenen Kurvenverlauf erreichen. Es zeigt sich jedoch, daß der Einfluß dieser Korrektur auf die Zeitkonstanten der Desaktivierung extrem klein ist [97]. Demzufolge wurde in der Auswertung der Experimente nur der lineare Zusammenhang der Energieabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten berücksichtigt.

Bei einigen Messungen tritt ein mehr oder weniger ausgeprägter Offset auf (siehe z. B. Abb. 7.3). Die Größe dieses Offsets hängt unter anderem von der Art des verwendeten Probemoleküls ab, zum Teil aber auch vom verwendeten Lösungsmittel. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist die Erzeugung von Photoprodukten, die im entsprechenden Bereich des Spektrums absorbieren. Diese Vermutung wird durch die Instabilität der Moleküle unterstützt (vergleiche Abschnitt 5.3).

7.2 Löslichkeit

Um in der flüssigen oder überkritischen Phase untersucht werden zu können, muß die entsprechende Substanz eine ausreichende Löslichkeit im verwendeten Medium aufweisen. Bei einigen der verwendeten Substanzen traten hierbei Probleme auf.

Besonders in überkritischem Xenon waren die Schwierigkeiten groß, eine genügend große Menge des untersuchten Stoffes in Lösung zu bringen. Am Beispiel von Az8CAn in überkritischem Xenon (Abb. 7.2) ist zu erkennen, daß bei solcherart geringer Konzentration das Signal/Rausch-Verhältnis so schlecht ist, daß eine

sinnvolle und aussagekräftige Signalanpassung nicht mehr durchführbar ist. Auch bei noch höheren Drücken steigt die Löslichkeit nicht nennenswert an.

Um Moleküle mit in überkritischem Xenon sehr niedriger Löslichkeit dennoch untersuchen zu können, ist es notwendig, auf andere Lösungsmittel auszuweichen. Im Fall von Az8CAn war Dichlormethan das einzige geeignete Lösungsmittel (siehe Abb. 7.3).

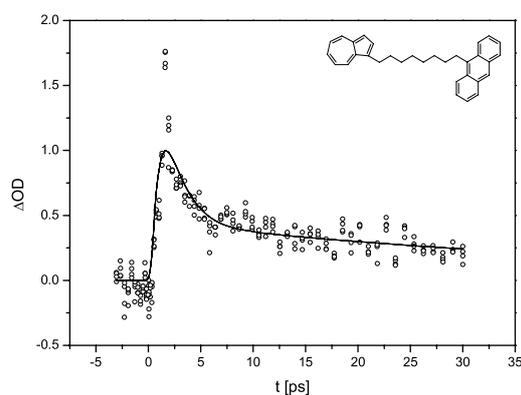


Abbildung 7.2: Az8CAn in Xenon, $p = 352$ bar, $T = 295$ K.

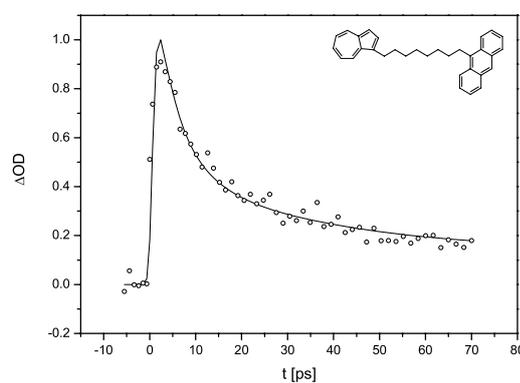


Abbildung 7.3: Az8CAn in CH_2Cl_2 , $p = 352$ bar, $T = 295$ K.

Auch bei anderen Molekülen war die Löslichkeit in überkritischem Xenon nicht hoch genug, um eine Messung zu ermöglichen. So mußte auch bei Az1CAn sowie Az=An und Az6RBz auf Dichlormethan als Lösungsmittel zurückgegriffen werden, da sonst keine zur Messung ausreichende Konzentration der Lösung zu erzielen war.

7.3 Einfluß des Lösungsmittels auf den Energietransfer

Um all diese in unterschiedlichen Lösungsmitteln gewonnenen Daten gemeinsam auswerten zu können, muß sichergestellt werden, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung nicht vorhanden oder zumindest vernachlässigbar klein ist. Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Stoßenergietransfer ist bekannt [5, 31] und soll hier nicht weiter diskutiert wer-

den.

Neuere Untersuchungen legen die Vermutung nahe [98], daß auch die intramolekularen Prozesse durch das Lösungsmittel beeinflusst werden können. Um dies zu überprüfen, wurde die Substanz Az2CAN sowohl in überkritischem Xenon als auch in einem flüssigen Lösungsmittel bei Atmosphärendruck untersucht. Als geeignetes Lösungsmittel für Az2CAN stellte sich $C_2Cl_3F_3$ heraus.

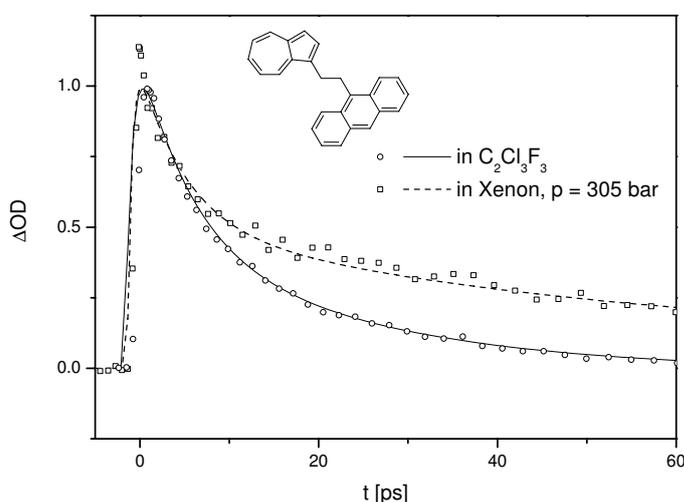


Abbildung 7.4: Vergleich von Az2CAN in $C_2Cl_3F_3$ und überkritischem Xenon, beide bei 295 K.

Die Abklingkonstanten für den intramolekularen Energietransfer betragen in den beiden Medien $\tau_{IVR} = (4,3 \pm 0,6)$ ps für überkritisches Xenon bei $p = 305$ bar und 295 K sowie $\tau_{IVR} = (4,4 \pm 0,6)$ ps für 1,1,2-Trichlortrifluorethan bei Atmosphärendruck und 295 K.

Es ist ersichtlich, daß die IVR-Zeitkonstanten im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sind. Daher kann ein signifikanter Einfluß der Lösungsmittelumgebung auf die intramolekularen Prozesse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme ausgeschlossen werden.

7.4 Ketten mit Doppelbindung

Alle bislang untersuchten Ketten waren rein aliphatische Ketten. Es wurde zwar der Einfluß von Heteroatomen (insbesondere Sauerstoff) untersucht [17], jedoch wurde nie die Natur der Kette selbst variiert.

Werden in die Kette Doppelbindungen eingefügt, so ist zu vermuten, daß diese einen Einfluß auf den Schwingungsenergie transfer haben werden. Um die spektroskopischen Voraussetzungen für das Experiment (siehe Kapitel 3) zu erhalten, ist es zwingend erforderlich, daß die in der Kette enthaltenen Doppelbindungen nicht in Konjugation zum delokalisierten π -Elektronensystem des Azulens stehen. In dem Fall wäre nämlich eine Trennung im Spektrum zwischen Azulen und Rest nicht mehr möglich; eine separate Anregung des Azulenteils wäre somit nicht durchführbar.

Daher wird auf die Verbindung Az=An zurückgegriffen, die kürzest mögliche Kette, die eine nicht mit dem Azulenteil konjugierte Doppelbindung enthält.

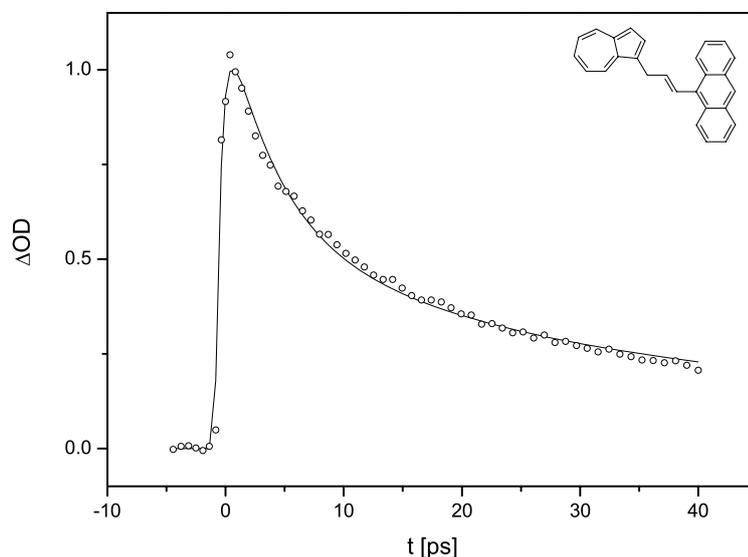


Abbildung 7.5: Abklingkurve von Az=An in CH_2Cl_2 bei $T = 295 \text{ K}$.

Die Verbindung wurde in Dichlormethan bei $T = 295 \text{ K}$ untersucht, da die Löslichkeit in überkritischem Xenon nicht ausreichend hoch war. Die sich ergebenden

Abklingkonstanten betragen $\tau_{IVR} = (4,0 \pm 0,4)$ ps sowie $\tau_{VET} = (24 \pm 3)$ ps.

7.5 Ketten mit Ringstruktur

Eine weitere Eigenschaft aller bisher untersuchten Substanzen ist die lediglich einfache Substitution des Azulens in der 1-Position. Es soll untersucht werden, wie der Energietransfer in einem Molekül, das am Azulen disubstituiert ist, verläuft. Dazu wurde Az6RBz verwendet, bei dem die verbrückende Kette aus einem Cyclohexenring besteht. Als Lösungsmittel diente erneut Dichlormethan, da die Löslichkeit in überkritischem Xenon nicht ausreichend hoch war.

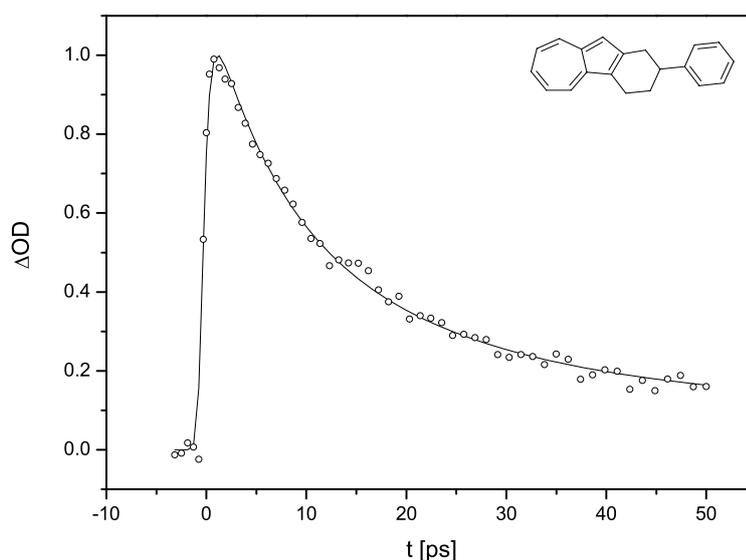


Abbildung 7.6: Abklingkurve von Az6RBz in CH₂Cl₂ bei T = 295 K.

Die Energietransferkonstanten betragen in CH₂Cl₂ $\tau_{IVR} = (6,4 \pm 0,3)$ ps und $\tau_{VET} = (25 \pm 2)$ ps. Da insbesondere die IVR-Zeitkonstante überraschend hoch ist, wurden Messungen in einem zweiten Lösungsmittel durchgeführt, um einen durch das Dichlormethan induzierten Effekt ausschließen zu können. Als weiteres geeignetes Lösungsmittel stellte sich *n*-Pentan heraus. In Pentan betragen die Abklingkonstanten $\tau_{IVR} = (6,5 \pm 0,2)$ ps sowie $\tau_{VET} = (26 \pm 3)$ ps. Die IVR-Geschwindigkeitskonstanten sind in beiden Lösungsmitteln im Rahmen der Meß-

genauigkeit identisch.

7.6 Übersicht über die Azulenderivate mit zwei Chromophoren

In Tabelle 7.1 folgt eine Übersicht über alle Energietransferdaten, die im Rahmen dieser Arbeit an verbrückten Azulenderivaten mit zwei Chromophoren ermittelt wurden.

Untersuchte Substanz	Lösungsmittel	Druck [bar]	τ_{IVR} [ps]	τ_{VET} [ps]
Az2CAn	Xenon	305	$4,4 \pm 0,6$	36 ± 6
Az8CAn	Xenon	352	$5,7 \pm 1,8$	144 ± 30
Az8CAn	CH ₂ Cl ₂	1	$5,1 \pm 0,9$	39 ± 5
Az6CAn	Xenon	358	$4,2 \pm 0,6$	40 ± 5
Az1CAn	CH ₂ Cl ₂	1	$2,0 \pm 0,4$	14 ± 1
Az=An	CH ₂ Cl ₂	1	$4,0 \pm 0,4$	24 ± 3
Az2CAn	C ₂ Cl ₃ F ₃	1	$4,4 \pm 0,6$	35 ± 6
Az6RBz	CH ₂ Cl ₂	1	$6,4 \pm 0,3$	25 ± 2

Tabelle 7.1: Überblick über die Energietransferdaten.

7.7 Kronenether in Acetonitril

Anhand der Azulen-Kronenether und ihrer Komplexe mit verschiedenen Kationen sollte untersucht werden, ob und wie die Kationen in diese Kronenether eingelagert werden und welchen Einfluß diese mögliche Einlagerung auf den inter- und intramolekularen Energiefluß hat.

7.7.1 Wassergehalt der Lösungen

Im Verlauf der Experimente zeigte sich, daß das Vorhandensein von schon recht geringen Mengen an Wasser die erhaltenen Resultate signifikant beeinflussen

kann. Es ist also notwendig, den Wassergehalt der einzelnen Lösungen zunächst genau zu ermitteln und anschließend zu minimieren.

Der genaue Wassergehalt der Lösungen aus Acetonitril und den Salzen der verwendeten Kationen wurde mittels der Karl-Fischer-Titration bestimmt (siehe Abschnitt 5.8). Als Salze wurden Perchlorate und Thiocyanate verwendet. Die Perchlorate wurden aufgrund ihrer außergewöhnlich guten Löslichkeit in Acetonitril ausgewählt.

Salz	Konzentration	Wassergehalt	Verhältnis Wasser/Kation	Trocknungsmethode
LiClO ₄	432 mmol/l	117 mmol/l	0,27	Exsikkator
NaClO ₄	286 mmol/l	75 mmol/l	0,26	Exsikkator
KSCN	162 mmol/l	16 mmol/l	0,09	Exsikkator
Mg(ClO ₄) ₂	101 mmol/l	469 mmol/l	4,64	Exsikkator
Ca(ClO ₄) ₂	54 mmol/l	205 mmol/l	3,79	Exsikkator
Mg(ClO ₄) ₂	15 mmol/l	24 mmol/l	1,60	Erhitzen am Vakuum (120°C, 6 h)
Ca(ClO ₄) ₂	69 mmol/l	52 mmol/l	0,75	Erhitzen am Vakuum (120°C, 6 h)
NH ₄ SCN	301 mmol/l	75 mmol/l	0,25	Exsikkator

Tabelle 7.2: Wassergehalt der verwendeten Lösungen.

Insbesondere bei den sehr hygroskopischen Salzen Calcium- und Magnesiumperchlorat konnte der Wasseranteil selbst durch mehrstündiges Erhitzen am Vakuum nicht vollständig entfernt werden. Für das Magnesiumperchlorat gelang es nicht, die Wasserkonzentration unter die Salzkonzentration zu senken.

Durch die Anwesenheit von Wasser in den Salz-Acetonitril-Lösungen treten zwei potentielle Probleme auf: Zum einen ist es möglich, daß schon kleine Wasseranteile Einfluß auf den intermolekularen Energietransfer ausüben könnten, zum anderen ist es vorstellbar, daß sich bei genügend hohem Wasseranteil in der Lösung eine Art Solvathülle um das Kation ausbildet, die die Komplexbildung

durch den Azulen-Kronenether erschweren oder ganz verhindern könnte.

7.7.2 Stationäre Spektren

Zunächst wurden UV/VIS-Spektren (mit einem Cary 5E UV-VIS-NIR Spektrophotometer) des Azulen-Kronenethers in Acetonitril sowie des Azulen-Kronenethers in einer Lösung der untersuchten Salze in Acetonitril aufgenommen (siehe Abb. 7.7 bis 7.15).

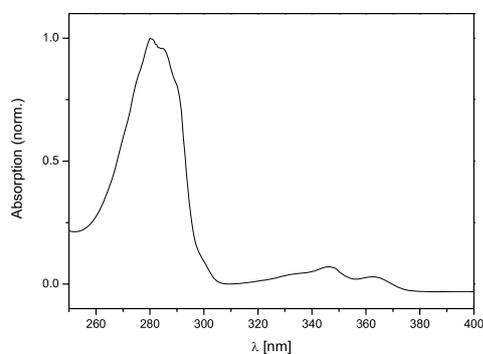


Abbildung 7.7: Reiner Kronenether in Acetonitril.

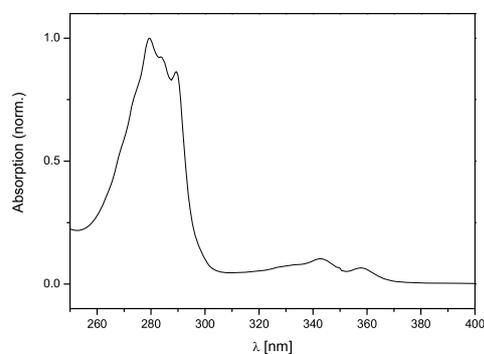


Abbildung 7.8: Kronenether und LiClO_4 in Acetonitril.

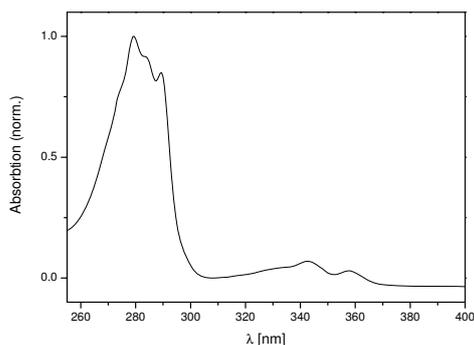


Abbildung 7.9: Kronenether und NaClO_4 in Acetonitril.

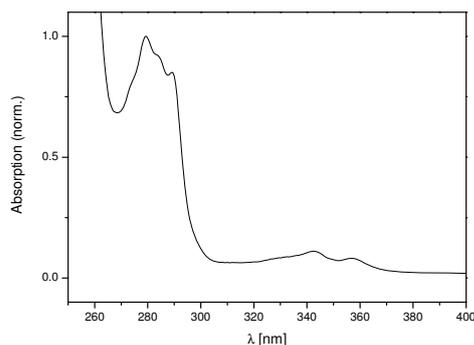


Abbildung 7.10: Kronenether und KSCN in Acetonitril.

Durch die Zugabe der komplexbildenden Salze entsteht eine deutliche Veränderung der $S_3 \leftarrow S_0$ -Bande. Besonders auffällig ist hierbei die entstehende Feinstruktur

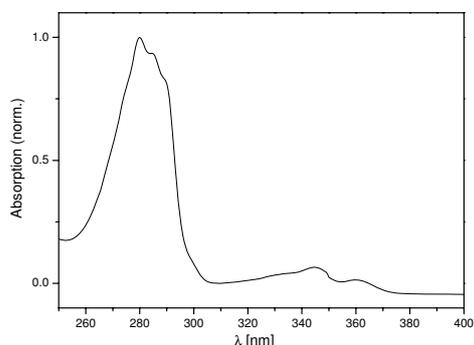


Abbildung 7.11: Kronenether und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril.

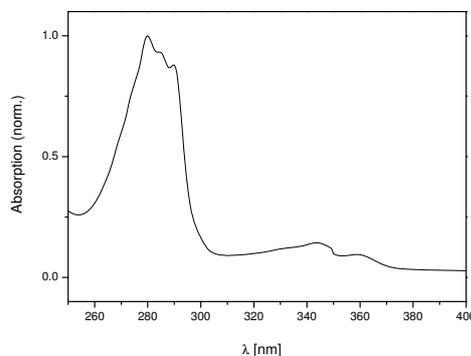


Abbildung 7.12: Kronenether und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril.

tur an der längerwelligen (d. h. „roten“) Flanke. Dieser Effekt wurde schon von Pedersen an anderen Kronenethermolekülen beobachtet [18]. Die Position des Maximums der $S_3 \leftarrow S_0$ -Bande ändert sich nicht, allerdings weist die schwächere $S_2 \leftarrow S_0$ -Bande eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen hin auf. Diese „Blauverschiebung“ beträgt etwa 4 nm. In den Abb. 7.13 und 7.14 wird dies exemplarisch an Ausschnittsvergrößerungen aus den Spektren für den Azulen-Kronenether mit und ohne zugefügte Na^+ -Ionen gezeigt.

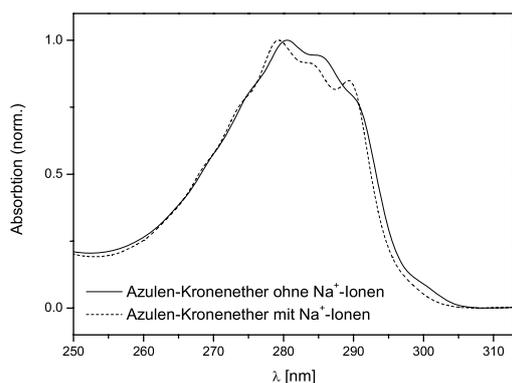


Abbildung 7.13: Kronenether mit bzw. ohne Na^+ -Ionen in Acetonitril; Ausschnittsvergrößerung der $S_3 \leftarrow S_0$ -Bande.

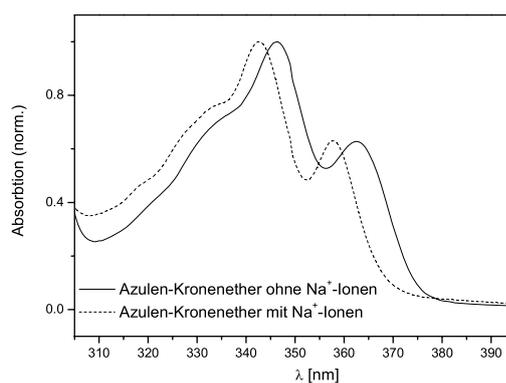


Abbildung 7.14: Kronenether mit bzw. ohne Na^+ -Ionen in Acetonitril; Ausschnittsvergrößerung der $S_2 \leftarrow S_0$ -Bande.

Aus Abb. 7.11 wird deutlich, daß die Zugabe des Magnesiumperchlorates nur eine

sehr kleine Änderung des Spektrums verursachte. Das legt die Vermutung nahe, die Magnesiumionen würden durch den hohen Wasseranteil derart solvatisiert, daß eine Koordination an den Kronenether weitestgehend verhindert wird. Die aus den transienten Absorptionsspektren erhaltenen Erkenntnisse stützen diese Annahme jedoch nicht.

Des Weiteren wurde ein Spektrum des Azulen-Kronenethers in einer wäßrigen Acetonitrillösung ohne Salzzugabe aufgenommen. Wie aus Abb. 7.16 zu entnehmen ist, kommt es zu keiner nennenswerten Veränderung der Bandenstruktur des Spektrums. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die Veränderungen der Banden wirklich auf die zugegebenen Ionen und nicht etwa auf koordiniertes Wasser zurückzuführen sind. Also hat vermutlich eine Komplexierung der Ionen durch den Azulen-Kronenether stattgefunden.

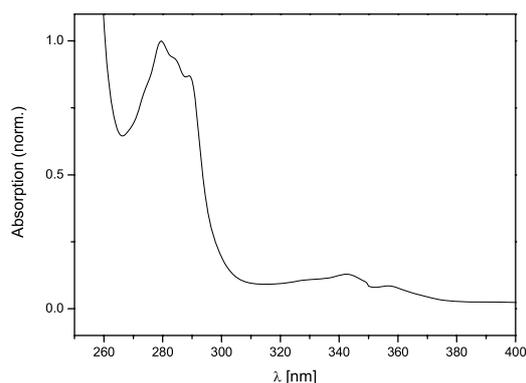


Abbildung 7.15: Kronenether und NH_4SCN in Acetonitril.

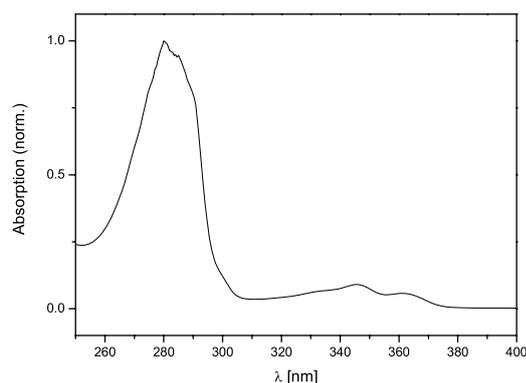


Abbildung 7.16: Kronenether mit 10% Wasser in Acetonitril.

7.7.3 Transiente Spektren

In Tabelle 7.3 sind die Abklingkonstanten der biexponentiellen Anpassung für den Azulen-Kronenether mit den verschiedenen Kationen aufgelistet.

Wie man aus diesen Werten erkennt, ist der Einfluß der jeweiligen Kationen auf die Energietransferzeiten des Azulen-Kronenethers gering. Bei allen verwendeten Salzen wird in etwa der gleiche Zeitverlauf der Absorption wie auch bei reinem Azulen-Kronenether gemessen. Lediglich bei der Zugabe von Magnesium- und

Verwendetes Salz	τ_{IVR} [ps]	τ_{VET} [ps]
ohne Salz	$3,0 \pm 0,5$	11 ± 1
LiClO ₄	$2,6 \pm 0,5$	10 ± 1
NaClO ₄	$3,1 \pm 0,4$	11 ± 2
KSCN	$3,2 \pm 0,5$	12 ± 1
Mg(ClO ₄) ₂ , 0,05% H ₂ O	$3,0 \pm 0,5$	10 ± 2
Ca(ClO ₄) ₂ , 0,09% H ₂ O	$4,6 \pm 0,5$	14 ± 1
Mg(ClO ₄) ₂ , 1,05% H ₂ O	$3,1 \pm 0,7$	9 ± 3
Ca(ClO ₄) ₂ , 0,45% H ₂ O	$3,1 \pm 0,3$	8 ± 1
NH ₄ SCN	$3,4 \pm 0,5$	11 ± 2

Tabelle 7.3: Zeitkonstanten des Energietransfers.

Calciumperchlorat sind etwas kürzere Stoßenergietransferzeitkonstanten meßbar. Allerdings ist bei diesen Proben auch der Gehalt von Restwasser signifikant höher. Durch die Verwendung von Lösungen von Calcium- und Magnesiumperchlorat mit niedrigerem Wassergehalt gleichen sich die Zeitkonstanten des Energietransfers denen des reinen Kronenethers an (siehe auch Abb. 7.17 - 7.20). Daher ist davon auszugehen, daß die Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten durch die erhöhte Wasserkonzentration hervorgerufen werden. Dies allerdings setzt voraus, daß die Magnesiumionen an den Azulen-Kronenether gebunden sind. Diese Schlußfolgerung kann zwar nicht durch die Analyse der UV-Spektren gestützt werden (vgl. Abschnitt 7.7.2), doch ist es durchaus möglich, daß die Magnesiumionen nur einen schwachen Einfluß auf das stationäre UV-Absorptionsspektrum ausüben.

7.7.4 Einfluß des Wassers auf den Energietransfer

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde der Einfluß von Wasser auf die intermolekularen Schwingungsenergietransferzeiten untersucht. Es ist bekannt, daß auch geringe Mengen von Wasser prinzipiell in der Lage sind, Energietransferprozesse zu beschleunigen [5, 99, 100].

Um den Wassereinfluß auf den Azulen-Kronenether zu quantifizieren, wurde der

Konzentration des Wassers [%]	τ_{IVR} [ps]	τ_{VET} [ps]
0,004	$3,0 \pm 0,5$	11 ± 1
0,045	$3,9 \pm 0,3$	13 ± 1
0,080	$4,4 \pm 0,6$	13 ± 1
0,10	$3,7 \pm 0,6$	13 ± 1
0,40	$4,4 \pm 0,2$	13 ± 1
1,00	$3,6 \pm 0,7$	14 ± 3
6,70	$3,7 \pm 0,5$	11 ± 2

Tabelle 7.4: Zeitkonstanten des Energietransfers in Acetonitril-Wasser-Mischungen.

reine Kronenether ohne Zugabe von Salzen in Acetonitril untersucht. Dabei wurde der Wasseranteil des Acetonitrils durch Zugabe definierter Mengen zusätzlichen Wassers variiert. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 7.4. Anscheinend existiert kein systematischer Einfluß des Wassergehaltes auf die Energietransferzeitkonstanten. Daß durch die zugesetzten Kationen dennoch zum Teil eine Beschleunigung des Energietransfers auftritt, kann durch eine erhöhte lokale Wasserkonzentration am Kronenether selbst begründet werden.

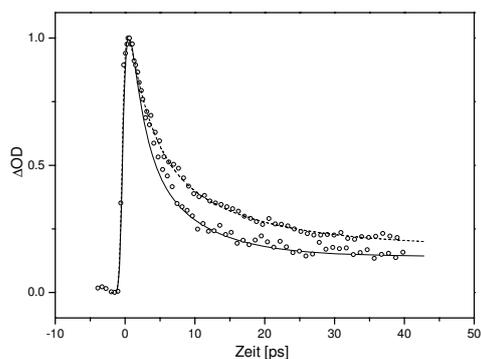


Abbildung 7.17: Transiente Absorption von AzKroEt mit $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ und 0,45% Wasser; gestrichelte Kurve: reiner AzKroEt.

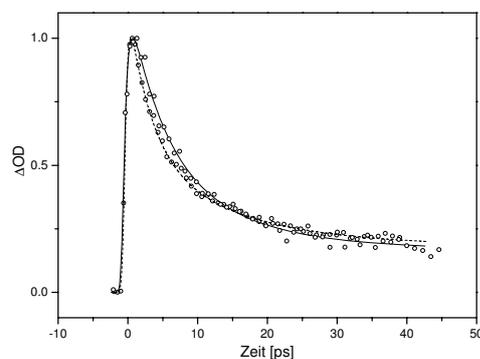


Abbildung 7.18: Transiente Absorption von AzKroEt mit $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ und 0,09% Wasser; gestrichelte Kurve: reiner AzKroEt.

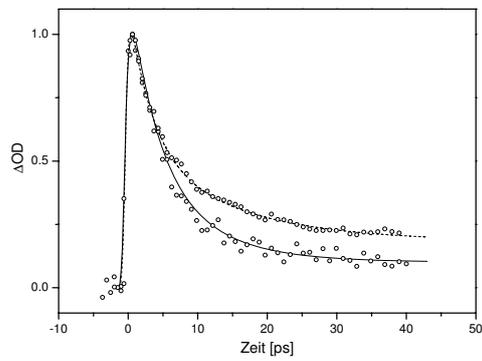


Abbildung 7.19: Transiente Absorption von AzKroEt mit $Mg(ClO_4)_2$ und 1,05% Wasser; gestrichelte Kurve: reiner AzKroEt.

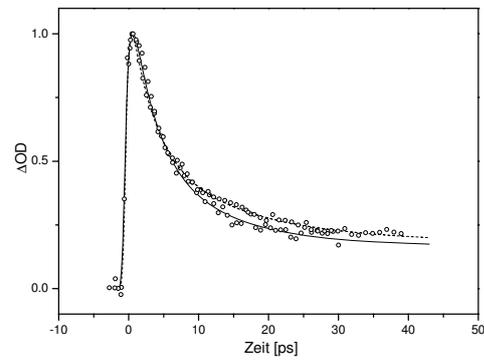


Abbildung 7.20: Transiente Absorption von AzKroEt mit $Mg(ClO_4)_2$ und 0,05% Wasser; gestrichelte Kurve: reiner AzKroEt.

Kapitel 8

Diskussion

8.1 Einfluß der Kettenlänge

Um dem Einfluß der Kettenlänge auf den intramolekularen Energietransfer zwischen zwei Chromophoren in verbrückten Molekülen besser zu verstehen, wurden Verbindungen mit unterschiedlich langen aliphatischen Ketten untersucht. Da bereits Daten für 9-Azulen-1-yl-10-methylanthrazen (=AzAnMe) [64], 1-Benzylazulen (=AzCBz), 9-(3-Azulen-1-yl-propyl)-anthrazen (=Az3CAn), 9-(Azulen-1-yl-methoxymethyl)-anthrazen (=AzO2CAn) sowie 9-(2-(Azulen-1-yl-methoxy)-ethoxymethyl)-anthrazen (=Az2O4CAn) (alle [17]) vorliegen, sollen sie mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten verglichen werden.

In Abb. 8.1 ist die Geschwindigkeitskonstante des intramolekularen Schwingungsenergietransfers als Funktion der Kettenlänge aufgetragen.

Wie man aus der Abb. erkennt, nehmen die IVR-Zeitkonstanten für kürzere Ketten (≤ 4 Bindungen) linear mit der Kettenlänge zu, während dieser Zusammenhang für längere Ketten nicht mehr gegeben ist. Hier verflacht die Kurve zunehmend, und die Kettenlänge scheint nur noch einen geringen Einfluß auf den Schwingungsenergietransfer auszuüben.

Auch ein reines Wärmeleitungsmodell mit konstanter Wärmeleitfähigkeit entlang der Kette würde einen linearen Anstieg der IVR-Zeitkonstanten mit der Kettenlänge vorhersagen. Zur Erklärung der für lange Ketten auftretenden Stei-

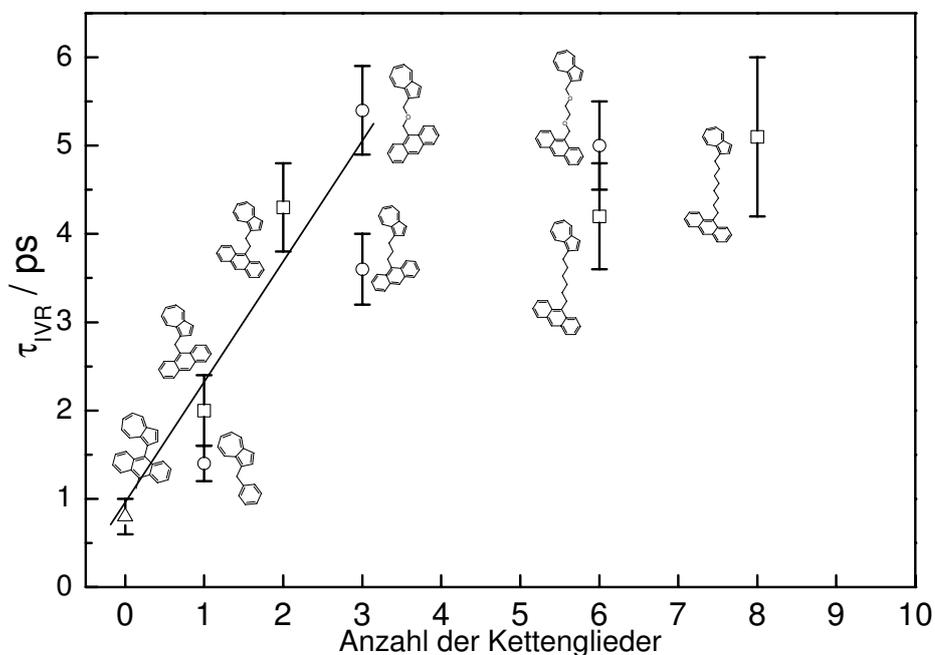


Abbildung 8.1: IVR-Zeitkonstanten als Funktion der Kettenlänge. Quadratische Punkte aus dieser Arbeit, dreieckige aus [64], runde aus [17].

gungsänderung kann es also nicht herangezogen werden.

Zur Ergänzung der experimentellen Daten wurden molekulardynamische (MD) Simulationen durchgeführt [91], die das Verhalten der verbrückten Azulen-Anthrazen-Verbindungen beschreiben sollten (siehe Abb. 8.2). Auch in diesen Simulationen zeigt sich – wie auch im Experiment – für kürzere Kettenlängen bis ca. vier Bindungen eine zunächst lineare Abhängigkeit der IVR-Zeitkonstante von der Kettenlänge, für längere Ketten (> 4 Bindungen) ist diese Abhängigkeit aber nicht mehr gegeben; die Kurve knickt ab und τ_{IVR} wird nahezu unabhängig von der Kettenlänge. Die genauen IVR-Abklingkonstanten stimmen in Experiment und Simulation meistens nicht überein. Dies liegt daran, daß die im Zuge der MD-Simulation verwendeten Potentiale nicht hinreichend genau sind, um die Realität

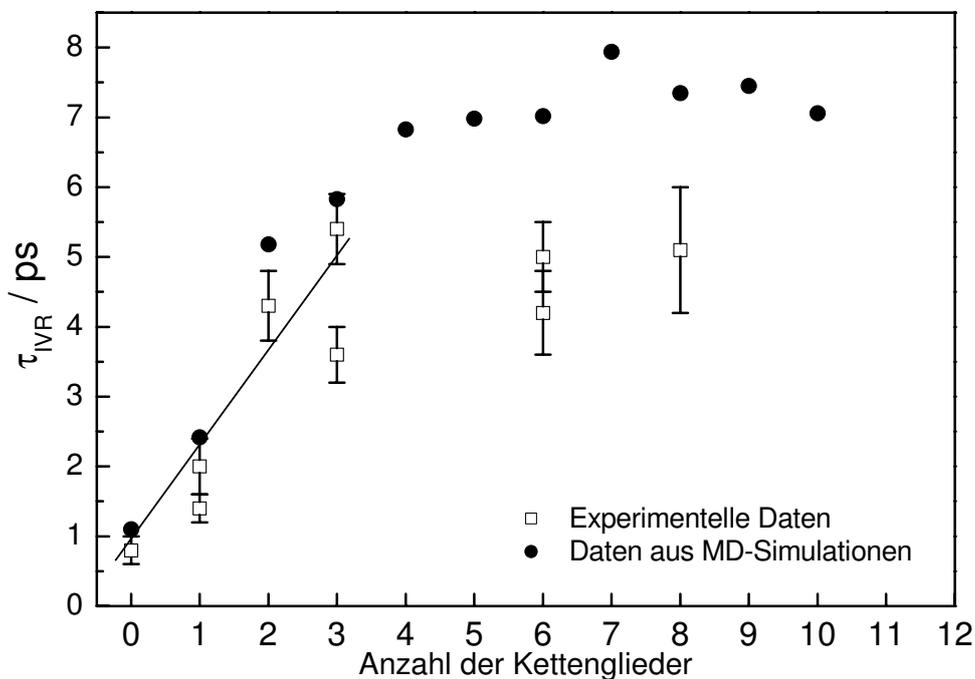


Abbildung 8.2: IVR-Zeitkonstanten als Funktion der Kettenlänge, Vergleich zwischen Simulation und Experiment.

exakt zu reproduzieren. Die Tendenz des „Abknickens“ nach ca. vier Bindungen ist jedoch sowohl im Experiment als auch in der Simulation evident.

Es wurde bereits vermutet [17, 91, 101], daß dieses Abknicken daraus resultiert, daß nicht der Energiefluß *durch* die Kette, sondern die Energieübertragung aus dem Azulen *in* die Kette geschwindigkeitsbestimmend ist.

In Abb. 8.3, die mit Daten aus MD-Simulationen erstellt wurde, erkennt man, daß das Temperaturprofil in der Kette nicht linear verläuft, sondern einen starken Gradienten aufweist. Dieser Temperaturgradient erstreckt sich vom Azulen bis über die ersten drei CH_2 -Gruppen der Kette. Alle weiteren CH_2 -Gruppen sind während des gesamten Prozesses im thermischen Gleichgewicht mit dem Anthrazenteil. Somit ist der Energietransfer rein ballistisch, und die Zeitkonstanten werden vom Einfluß der Kopplung Azulen \leftrightarrow Kette dominiert.

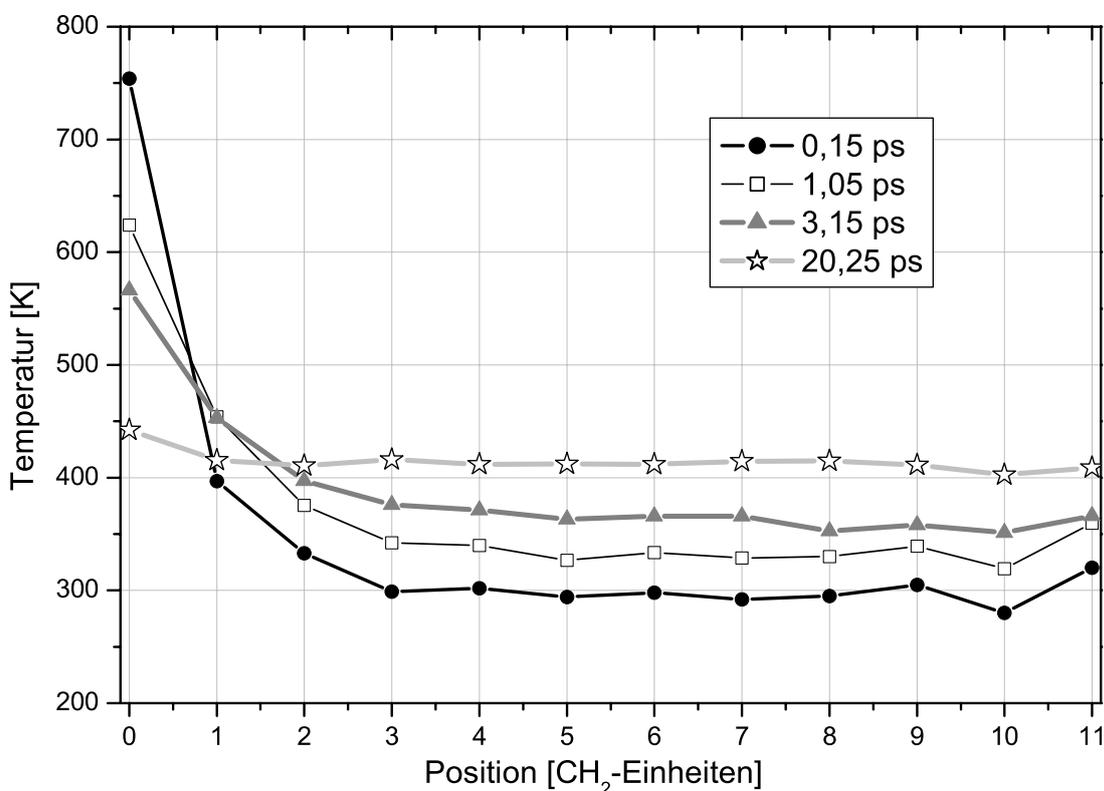


Abbildung 8.3: Temperaturprofil entlang der Kette für verschiedene Zeiten, nach [91].

Das Abknicken für längere Ketten bei den experimentellen Daten war in [17] eher eine Tendenz, die durch die experimentellen Daten dieser Arbeit bestätigt wurde.

8.2 Einfluß von Doppelbindungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Kettenlänge fanden an rein aliphatischen Ketten statt. Es stellt sich die Frage, ob und wenn ja wie das Vorhandensein von Doppelbindungen den Energietransfer beeinflusst.

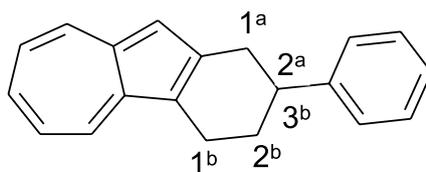
Die IVR-Zeitkonstante der untersuchten Verbindung $Az=An$ beträgt $\tau_{IVR} = (4,0 \pm 0,4)$ ps. Damit liegt sie ziemlich genau in dem Bereich, den man nach Abb. 8.1 für eine Verbindung mit einer dreigliedrigen Kette erwarten würde. Das Am-

plitudenverhältnis für Az=An beträgt $A_1 = 0,674$, das für Az3CAn $A_1 = 0,572$. Je kleiner A_1 ist, desto schwieriger ist es, die Anteile des Energietransfers für IVR und VET zu unterscheiden. Da A_1 für Az=An so groß ist, kann ausgeschlossen werden, daß es zu einer so starken Kopplung zwischen Kette und Azulen kommt, daß diese nicht mehr separat betrachtet werden können. Allerdings ist dies auch nicht zu vermuten, da die Doppelbindung der Kette nicht in Konjugation zum π -Elektronensystem des Azulens steht. Demzufolge kann auch der Energiefluß durch eine Kette mit einer solchen Doppelbindung als rein ballistisch angesehen werden.

8.3 Einfluß des Ringsystems

Eine Azulen-Anthrazen-Verbindung, bei der die beiden Chromophore durch einen Cyclohexenring verbrückt sind (Az6RBz), wurde in Dichlormethan und *n*-Pentan untersucht. Die IVR-Zeitkonstanten betragen $\tau_{IVR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = (6,4 \pm 0,3)$ ps und $\tau_{IVR}(\text{Pentan}) = (6,5 \pm 0,2)$ ps.

Im Gegensatz zu allen zuvor betrachteten Verbindungen ist der Azulenteil hier nicht mono-, sondern disubstituiert, und zwar in 1- und 2-Position. Der Cyclohexenring entspricht also quasi einer Kombination aus einer zwei- und einer dreigliedrigen Kette. Die IVR-Abklingzeit für eine dreigliedrige aliphatische Kette



beträgt $\tau_{IVR} = (3,6 \pm 0,4)$ ps [17], für eine zweigliedrige $\tau_{IVR} = (4,3 \pm 0,5)$ ps. Die Abklingkonstante von Az6RBz liegt nicht etwa zwischen diesen beiden Werten, sondern signifikant höher, also deutlich über dem Wert, den man aufgrund der Länge der Kette erwarten sollte.

Bei monosubstituierten Verbindungen ist für längere Ketten die Kopplung des Azulenteils an die Kette der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (siehe Abschnitt 8.1). Wäre das bei Az6RBz auch der Fall, so bedeutete dies, daß die

Kopplung des Azulenteils an den Sechsring schlechter sein müßte als an die linearen Ketten.

Das Amplitudenverhältnis für Az6RBz beträgt $A_1 = 0,582$ und liegt damit zwischen dem für eine drei- ($A_1 = 0,572$) und eine zweigliedrige Kette ($A_1 = 0,657$). Daher ist davon auszugehen, daß eine formale Trennung zwischen Azulenteil und übrigen Molekül durchführbar ist.

In der die beiden Chromophore verbrückenden Cyclohexenstruktur tritt eine gewisse Ringspannung auf, weil sie ihre Gleichgewichtsstruktur – eine Halbsesselform – nicht einnehmen kann. Die beiden Kohlenstoffatome, die zugleich Teil des Azulens sind, sind sp^2 -hybridisiert. Demnach ist es energetisch am günstigsten, wenn die Substituenten am Azulen sich in der Azulenebene befinden (also einen Diederwinkel von 180° bilden). Dieser Winkel wird durch die auftretende Ringspannung verändert. Es ist vorstellbar, daß dieser Umstand die Kopplung des Azulenteils an die verbrückende Struktur verschlechtert. Die Stärke der Kopplung hängt hauptsächlich davon ab, wie ähnlich die Schwingungsspektren der beiden Molekülteile sind. Es ist leicht ersichtlich, daß das Schwingungsspektrum des Cyclohexenrings völlig anders als das einer aliphatischen Kette sein wird. Dies kann – insbesondere als kumulierter Effekt mit der Geometrieänderung – die Stärke der Ankopplung des Azulenteils an den Ring erheblich beeinflussen.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung in Azulenteil *und* Cyclohexenring so schnell verläuft, daß sie – ähnlich der Zeitkonstante der Dephasierung – im durch die Innere Konversion verursachten Anstieg des Signals verborgen liegt. Übrig bleibt dann nur noch der Fluß aus dem Azulen-Cyclohexen-Gesamtchromophor zum Benzolteil, der eine kleinere Amplitude aufweist. Geht man von diesem Fall aus, so hätte dieser Energiefluß, der nur über eine einzelne Einfachbindung verläuft, eine Abklingkonstante von $\tau_{IVR} \simeq 6$ ps. Diese hohe Zeitkonstante erscheint in Anbetracht der Kürze der Brücke und vor allem im Vergleich zu 9-Azulen-1-yl-10-methylantrazen ($\tau_{IVR} = (0,8 \pm 0,2)$ ps) extrem groß. Daher ist nicht davon auszugehen, daß die IVR bei Az6RBz so schnell verläuft, daß sie experimentell nicht mehr aufzulösen ist.

In Kapitel 4.3 wurde darauf eingegangen, daß Umklappprozesse in linearen Ketten nicht bzw. höchstens im Grenzfall extrem kleiner Frequenzen auftreten können. In Az6RBz ist nun aber die Voraussetzung einer rein linearen Kette nicht mehr erfüllt. Die verbrückende Struktur als solche ist zwei- bzw. unter Berücksichtigung der Ringspannung sogar dreidimensional. Daher ist es vorstellbar, daß in dieser Struktur Umklappprozesse auftreten können. Eine Wechselwirkung nichtparalleler Phononen in der Sechsringstruktur ist durchaus denkbar; der entstehende Gesamtwellenvektor wäre dann entgegen der Hauptenergieflußrichtung gerichtet. Somit würde der Energiefluß durch den Sechsring durch die Umklappprozesse verlangsamt. Der Energietransport wäre also nicht mehr rein ballistisch, sondern durch Streuprozesse gehemmt.

Da der Cyclohexenring quasi einer Kombination einer zwei- und einer dreigliedrigen Kette entspricht, befindet er sich noch nicht in dem Bereich, in dem die Ankopplung des Azulenteils der allein geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird (Kettenlänge ≥ 4 Glieder, siehe Abb. 8.1). Bei den zum Cyclohexenring analogen Kettenlängen ist noch ein Temperaturgradient in der Kette vorhanden (siehe Abb. 8.3). Daher beeinflusst bei solchen Ketten auch der Transport durch die Brücke den Energietransfer. Treten hier nun Umklappprozesse auf, die diesen Transfer verlangsamen, verursacht dies eine größere IVR-Abklingkonstante.

Letztlich läßt sich die Frage, ob in Az6RBz Umklappprozesse auftreten und welchen Einfluß sie haben, am besten durch eine detaillierte Untersuchung mittels molekulardynamischer Simulationen klären.

Die Betrachtung im Bild von Phononen wurde für makroskopische Festkörperkristalle entwickelt. Es ist zu bedenken, ob diese Betrachtungsweise auf die Behandlung intramolekularer Vorgänge übertragen werden darf. Sicherlich ist es nicht sinnvoll, die quantitativen Überlegungen, die z. B. Peierls [35] für Kristalle aufgestellt hat, auf Einzelmoleküle zu übertragen. Die grundlegenden Vorgänge in Kristallen und die hier untersuchten Schwingungsenergietransferprozesse sind aber so ähnlich, daß zumindest ein rein qualitativer Vergleich möglich ist.

Vorstellbar ist auch, daß sowohl eine Verlangsamung des Energietransports *durch* die Kette als auch eine Verschlechterung der Ankopplung *an* die Kette auftritt

und sich die beiden Effekte überlagern.

8.4 Komplexierung von Kationen durch Azulen-Kronenether

8.4.1 Komplexierung der Kationen

Um den Einfluß in Azulen-Kronenethermoleküle eingelagerter Kationen auf den Energietransfer zu untersuchen, muß zunächst überprüft werden, ob und in welchem Maße eine solche Komplexierung abläuft. Bereits bei den Arbeiten zur Entwicklung der Kronenether [18] wurde ein Einfluß von Kationen auf das UV-Spektrum aromatischer Kronenether festgestellt. An kationischen Benzothiazolium-Styrol-Kronenethern wurde eine extrem starke Veränderung des Spektrums beobachtet [102]. Allerdings ist diese Veränderung darauf zurückzuführen, daß hier ein intramolekularer Charge-Transfer-Zustand beteiligt ist.

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Azulen-Kronenether stellt jedoch kein Charge-Transfer-System dar. Folglich ist auch keine wie in [102] beschriebene Änderung des Spektrums zu erwarten. Allerdings treten im stationären UV-Spektrum von AzKroEt an der langwelligen Flanke der $S_3 \leftarrow S_0$ -Absorptionsbande Änderungen der Feinstruktur auf, die den in [18] an Dibenzo-18-Krone-6 beobachteten Veränderungen ähneln (siehe Abb. 8.4 bis 8.7).

In beiden Fällen (Dibenzo-18-Krone-6 und AzKroEt) tritt bei Zugabe von Kaliumthiocyanat eine ähnliche Änderung des Spektrums auf. Daher ist davon auszugehen, daß diese durch die Komplexierung der Kationen im Kronenetherteil hervorgerufen wird. In Tabelle 8.1 sind die Gleichgewichtskonstanten nach [103] der jeweiligen Kationen mit Dibenzo-18-Krone-6 aufgeführt. Die Ähnlichkeiten der Spektren lassen den Schluß zu, daß auch bei AzKroEt die Komplexierung ähnlich verläuft.

Bei allen Experimenten werden die Kationen stets in großem Überschuß zugegeben, wodurch selbst bei Stabilitätskonstanten um $\log K = 1$ eine Komplexierung angenommen werden kann.

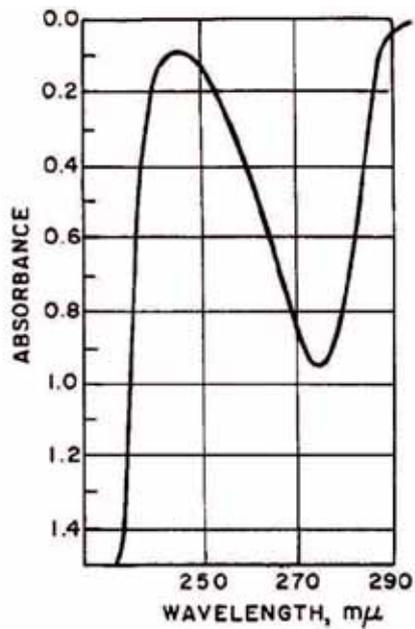


Abbildung 8.4: UV-Spektrum von reinem Dibenzo-18-Krone-6 in Methanol [18].

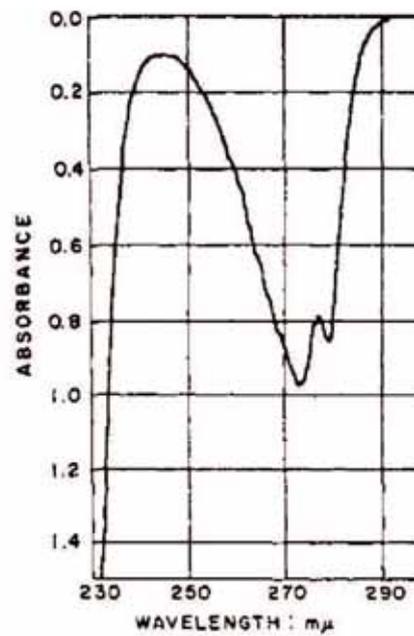


Abbildung 8.5: UV-Spektrum von KSCN und Dibenzo-18-Krone-6 in Methanol [18].

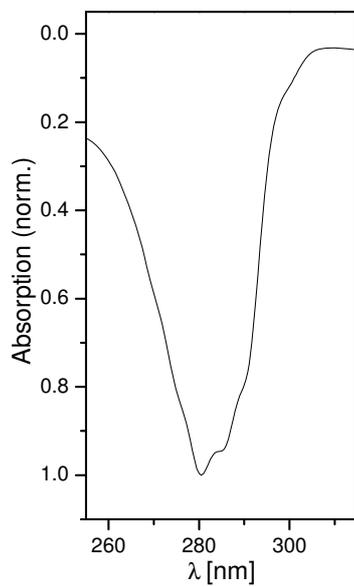


Abbildung 8.6: UV-Spektrum von reinem Azulen-1,3-15-Krone-5 in Acetonitril.

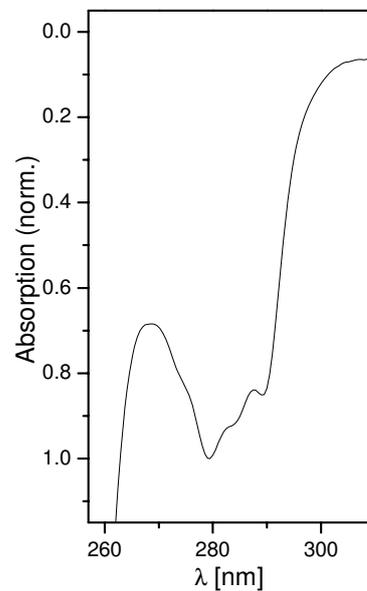


Abbildung 8.7: UV-Spektrum von KSCN und Azulen-1,3-15-Krone-5 in Acetonitril.

Salz	log K in Acetonitril	log K in Wasser
LiClO ₄	1,8	–
NaClO ₄	4,71	0,72
KSCN	8,8-5,2	2,03
Cl(ClO ₄) ₂	5,2	0,7-1,1
Mg(ClO ₄) ₂	–	–
NH ₄ SCN	4,07	1,22

Tabelle 8.1: Stabilitätskonstanten der Komplexbildung von 18-Krone-6 nach [103].

8.4.2 Wassereinfluß auf den Energietransfer

Es ist bekannt, daß durch die Anwesenheit von Wasser Stoßenergietransferprozesse signifikant beschleunigt werden können [5, 99, 100]. Alle im Experiment verwendeten Salze, die durch AzKroEt komplexiert werden sollten, enthielten Restwasser (siehe Tabelle 7.2). Darum war zu untersuchen, ob die beobachteten Effekte durch komplexierte Ionen oder aber durch die Anwesenheit von Restwasser verursacht werden.

Eine direkte Untersuchung von AzKroEt in Wasser ist aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht möglich. Deshalb wurden definierte Wassermengen zu reinem AzKroEt in Acetonitril gegeben. Dies wurde bis zu einem Wassergehalt von 6,7% durchgeführt, was deutlich oberhalb des Wertes des durch die Salze maximal eingebrachten Wassers liegt.

Bei keiner dieser Messungen konnte eine Beschleunigung des Stoßenergietransfers durch Wasser beobachtet werden. Allerdings traten bei den Messungen der Calcium- und Magnesiumsalze – derjenigen mit dem bei weitem höchsten Wassergehalt – deutlich kürzere VET-Abklingkonstanten auf. Dies läßt sich dadurch erklären, daß das zweiwertige Alkalimetallion im Kronenether komplexiert ist, und daß daran zusätzlich Wassermoleküle koordiniert sind. Die Wassermoleküle ordnen sich in der ersten Koordinationssphäre um das Ion an und befinden sich damit in unmittelbarer Nachbarschaft des Azulen-Kronenethers.

Die lokale Wasserkonzentration in der direkten AzKroEt-Molekülumgebung ist somit um ein vielfaches höher, als sie es bei reinem Azulen-Kronenether ohne

komplexiertes Kation wäre. Dies erklärt, warum nur in wasserhaltigen Acetonitrillösungen des mit Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen komplexierten Azulen-Kronenethers eine Beschleunigung des VET-Prozesses beobachtet werden kann.

8.4.3 Einfluß der Ladung

In theoretischen Berechnungen wurde gezeigt [60], daß die Geschwindigkeitskonstante des Stoßenergie transfers stark von der Ladung des untersuchten Moleküls abhängen kann. Hierzu wurden in der Berechnung die Ladungen von Molekülen willkürlich verändert und die sich ergebenden Auswirkungen auf den Energie transfer untersucht. In den Leistungsspektren der Kraft ist dabei ein deutlicher Anstieg mit zunehmender Ladung sichtbar.

Nach der Landau-Teller-Theorie (siehe Abschnitt 4.4.1) ist die Geschwindigkeitskonstante k proportional zur spektralen Dichte bei der Oszillatorfrequenz ω_0 :

$$k = \frac{1}{2\mu k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) \langle F(t)F(0) \rangle dt. \quad (8.1)$$

Demzufolge ist zu erwarten, daß die Änderung der Ladungsverhältnisse einen großen Einfluß auf den Schwingungsenergie transfer hat. In [60] wird daher eine quadratische Abhängigkeit zwischen Stoßenergie transfer geschwindigkeitskonstante und Ladung formuliert.

Im Experiment ist es zwar nicht möglich, die Ladung von Molekülen ohne weiteres zu verändern, jedoch stellt die Komplexierung von Ionen durch neutrale Moleküle eine ähnliche Situation dar. Die langreichweitigen Coulombkräfte, die das Ion ausübt, sollten das Wechselwirkungspotential des Moleküls mit seiner Umgebung erheblich beeinflussen und somit die Energie transfer dynamik verändern. Allerdings zeigen die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen VET-Geschwindigkeitskonstanten keine eindeutig mit der Ladung korrelierte Tendenz. Auf keinen Fall liegt die in [60] beschriebene quadratische Abhängigkeit vor. Der erwartete Effekt einer Beschleunigung des VET bei Zunahme der Ladung tritt also nicht auf.

Lediglich bei den zweiwertigen Kationen Mg^{2+} und Ca^{2+} ist eine Beschleunigung festzustellen. Diese tritt jedoch nur bei erhöhten Wasserkonzentrationen auf; unter verbesserten Trocknungsbedingungen ist keine Beschleunigung mehr nachzuweisen. Daher ist nicht davon auszugehen, daß hier ein durch die Ionenladung verursachter Effekt vorliegt. Die Ursache ist eher in der Änderung der Dynamik zwischen Wasser und AzKroEt oder in der Änderung der lokalen Wasserkonzentration zu suchen.

8.4.4 Weitere Einflüsse

Das Molekül AzKroEt ist im Gleichgewichtszustand nach Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (Gaussian 98 [90], B3LYP-Funktional, Basissatz 6-311g) näherungsweise planar. Dies muß aber nach erfolgter Koordination des Kations nicht so bleiben; es ist durchaus denkbar, daß die Komplexbildung eines Metallkations mit einer Konformationsänderung des Azulen-Kronenethers verbunden ist. Diese hätte einen veränderten Stoßquerschnitt und damit eine veränderte Stoßenergieübertragungsdynamik zur Folge.

Kation	Ionenradius [Å]	τ_{IVR} [ps]	τ_{VET} [ps]
Li^+	0,68	$2,6 \pm 0,5$	10 ± 1
Na^+	0,97	$3,1 \pm 0,4$	11 ± 2
K^+	1,33	$3,2 \pm 0,5$	12 ± 1
Mg^{2+}	0,66	$3,0 \pm 0,5$	10 ± 2
Ca^{2+}	0,99	$4,6 \pm 0,5$	14 ± 1
NH_4^+	1,43	$3,4 \pm 0,5$	11 ± 2

Tabelle 8.2: Ionenradien (nach [79]) und Zeitkonstanten der verwendeten Salze.

Tabelle 8.2 zeigt, daß hierbei keine eindeutige Korrelation zwischen Ionenradius und VET-Zeitkonstante vorliegt. Daher ist davon auszugehen, daß sich die Geometrie von AzKroEt durch die Zugabe von Kationen weder erheblich noch systematisch ändert.

Doch nicht nur die Geometrie kann durch die Komplexbildung beeinflusst werden, sondern auch die Schwingungsfrequenzen werden verändert. Der komplexierte

Kronenether verfügt über mehr Schwingungsfrequenzen als der freie; außerdem sind durch die zusätzliche Masse der Kationen niederfrequente Schwingungsmoden noch einflußreicher. Nach der Landau-Teller-Theorie [36, 104] sollten diese niederfrequenten Moden den Energietransfer dominieren, da die Oszillatordämpfung frequenzabhängig ist. Es konnte jedoch gezeigt werden [105], daß diese einfache Abhängigkeit in flüssigen Medien so nicht gilt, sondern daß nahezu alle Schwingungsfrequenzen am Energietransfer teilnehmen. Die in den niederfrequenten Schwingungen lokalisierte Energie wird nämlich schneller an das Badmedium abgegeben, als sie durch IVR-Prozesse nachgeliefert werden kann. Daher unterliegen diese Schwingungen einer Art Quasistationarität und sind unvollständig besetzt. Folglich ist der Anteil dieser Schwingungen am Energietransfer geringer. Demnach reicht die Änderung der niederfrequenten Schwingungsmoden nicht aus, um den Energietransfer signifikant zu beeinflussen.

8.5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bestätigt, daß die verwendete Methode gut geeignet ist, um Schwingungsenergietransferprozesse zu untersuchen. Die Untersuchungen zeigten, daß IVR-Prozesse in molekularen Ketten nicht von der Länge der Kette, sondern von der Kopplung des Azulenteils an die Kette dominiert werden. Weiterhin wurde gezeigt, daß nichtkonjugierte Doppelbindungen in der Kette keinen signifikanten Einfluß auf den Energietransfer haben sowie daß die IVR durch einen Cyclohexenring langsamer ist als erwartet.

Daher wären weitere Untersuchungen solcher Systeme wünschenswert. Zum einen wäre es sinnvoll, andere Verbindungen mit Ringstrukturen zu untersuchen, zum anderen könnten Analysen in anderen Positionen substituierter Azulenteile den Einfluß der Substitutionsposition aufklären. In jedem Fall wäre es von Vorteil, detaillierte molekulardynamische Simulationen mit geeigneten Potentialen an dieser Verbindungen durchzuführen, um eine Aussage treffen zu können, inwieweit der Energietransfer ballistisch ist. Die Untersuchung der noch fehlenden Azulen-Anthrazen-Verbindungen mit sieben-, fünf- und viergliedriger Kette sowie von Molekülen mit mehr als acht Kettengliedern könnte die hier getroffenen Aussagen unterstützen.

Die Untersuchung des Azulenkronenethers ergab, daß die Komplexierung von Kationen nur einen geringen Einfluß auf den Schwingungsenergietransfer des Systems hat. Durch Spuren von Wasser am komplexierten System wurde der VET leicht beschleunigt. Es wäre daher wünschenswert, unter vollkommen wasserfreien Bedingungen arbeiten zu können, um die Einflüsse des Wassers sauber von anderen Effekten zu trennen. Auch in diesem Fall können MD-Simulationen mit realistischen Potentialen Aufschluß darüber geben, ob eine lokale Konzentrationsänderung von Wasser oder eine Änderung der Stoßdynamik für die beobachteten Effekte verantwortlich ist.

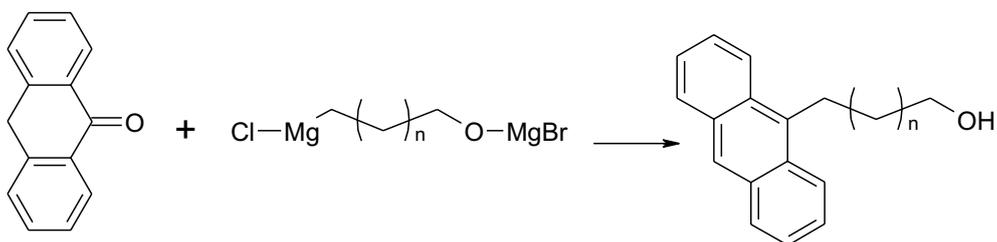
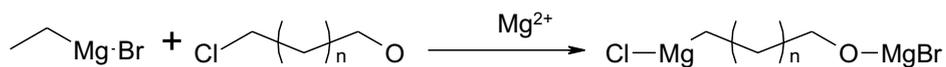
Anhang A

Synthesen

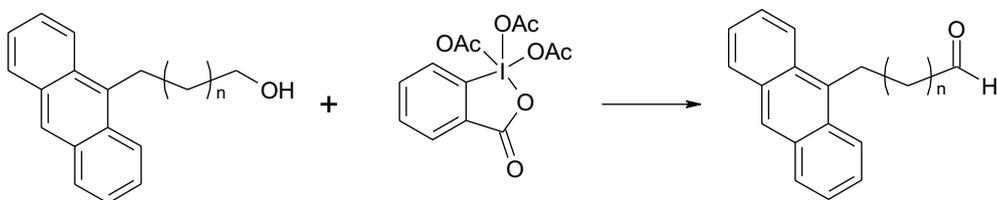
A.1 Synthesen der Azulen-Anthrazen-Verbindungen mit aliphatischen Ketten

Der Syntheseweg von Az1CAn, Az2CAn, Az6CAn und Az8CAn verläuft abgesehen von der unterschiedlichen Kettenlänge identisch. Daher wird dieser Weg hier schematisch am Beispiel von Az1CAn vorgestellt. Die Kettenlänge, in den Strukturformeln als n bezeichnet, beträgt für Az1CAn $n = 1$, für Az2CAn $n = 2$, für Az6CAn $n = 6$ sowie für Az8CAn $n = 8$.

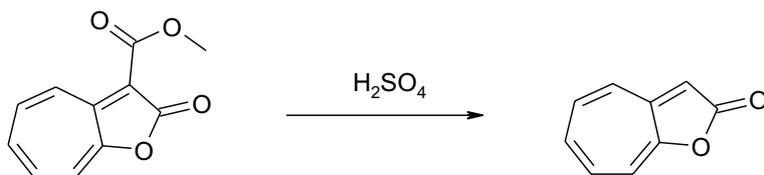
A.1.1 3-Anthrazen-9-yl-propan-1-ol



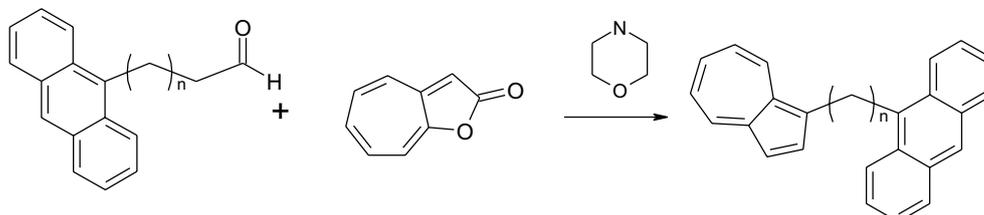
A.1.2 3-Anthrazen-9-yl-propionaldehyd



A.1.3 Cyclohepta[b]furan-2-on

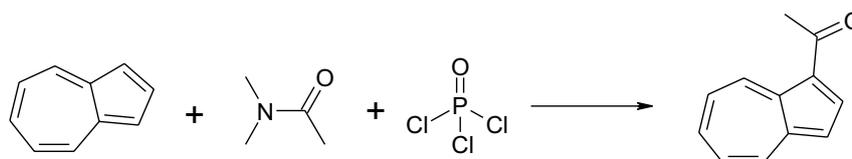


A.1.4 9-Azulen-1-yl-methyl-anthrazen

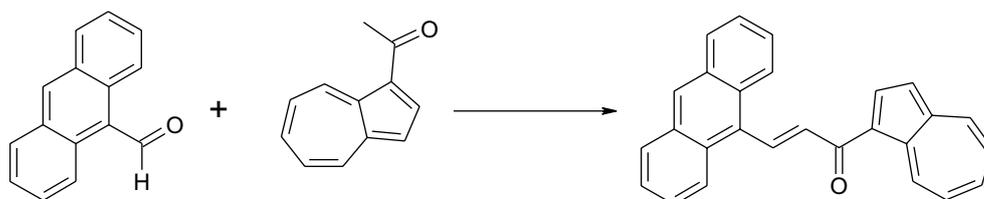


A.2 Synthese von Az=An

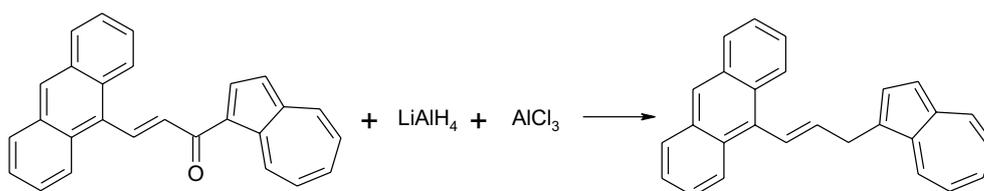
A.2.1 1-Azulen-1-yl-ethanon



A.2.2 3-Anthrazen-9-yl-1-azulen-1-yl-propenon

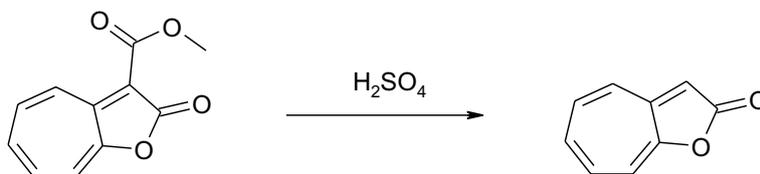


A.2.3 9-((E)-3-Azulen-1-yl-propenyl)-anthrazen

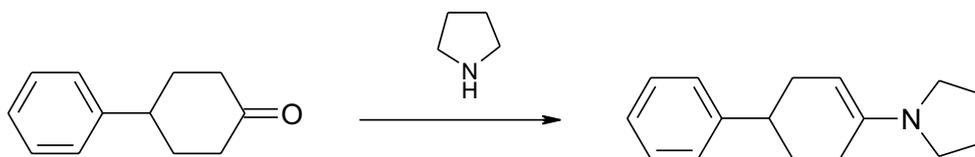


A.3 Synthese von Az6RBz

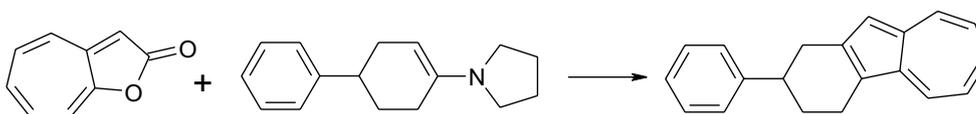
A.3.1 Cyclohepta[b]furan-2-on



A.3.2 1-(4-Phenyl-cyclohex-1-enyl)-pyrrolidin

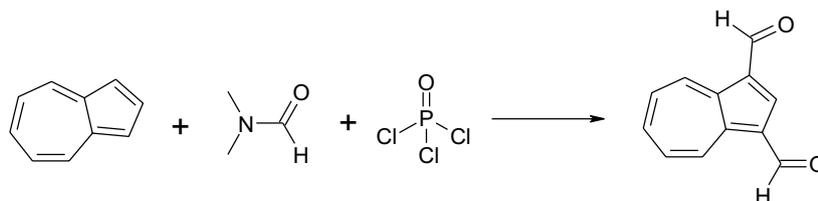


A.3.3 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[a]-azulen



A.4 Synthese des Kronenethers

A.4.1 Azulen-1,3-dicarbaldehyd



Anhang B

Frequenzen

Alle folgenden Schwingungsfrequenzen wurden mittels der Dichtefunktionaltheorie mit dem Programmpaket Gaussian 98 [90] berechnet. Dabei kamen ein Becke-3-LYP-Funktional sowie der Basissatz 6311-g zum Einsatz. Zusätzlich wurden die Ergebnisse mit einem Korrekturfaktor ($b = 0,9613$) für DFT-Rechnungen korrigiert. Alle Frequenzen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Az8CAn	Az2CAn	Az=An	Az6RBz	AzKroEt	Az6CAn	Az1CAn
8.08	8.45	11.43	21.64	15.84	10.67	26.01
10.97	18.39	16.86	31.78	21.12	15.15	31.35
17.50	36.17	25.78	56.88	32.61	20.07	39.32
22.69	43.09	59.53	104.85	40.94	27.15	61.43
29.13	69.91	73.60	121.82	51.27	37.89	98.38
45.58	87.37	76.00	166.81	51.46	60.97	106.09
59.53	109.65	110.29	190.16	82.00	67.35	116.84
69.11	130.35	119.05	210.45	82.87	81.73	171.03
84.98	167.63	142.44	237.38	117.88	96.55	194.32
100.04	174.53	164.63	269.65	120.89	109.10	231.46
109.17	231.93	174.84	288.95	127.32	127.85	254.90
119.15	239.01	226.79	313.84	141.55	146.20	264.44
134.62	253.07	242.29	377.87	147.24	158.05	320.19

Az8CAn	Az2CAn	Az=An	Az6RBz	AzKroEt	Az6CAn	Az1CAn
148.50	296.63	261.11	385.19	164.83	169.71	343.84
166.99	317.19	269.13	406.44	179.11	201.95	353.26
180.65	330.23	304.90	420.96	179.60	228.15	367.03
207.82	356.22	309.04	429.55	201.85	230.28	381.94
228.48	386.67	333.68	454.43	208.02	264.84	390.18
230.09	391.67	380.64	487.32	210.68	279.50	401.66
245.42	406.23	383.94	504.92	228.17	302.55	410.77
247.73	413.40	390.61	537.17	248.40	307.05	426.98
260.73	421.00	404.76	571.74	272.92	320.21	434.36
275.95	439.56	415.06	592.57	292.80	337.83	455.92
304.96	473.31	430.57	624.04	303.03	366.99	467.82
308.77	483.17	463.57	626.40	319.98	387.54	488.34
347.42	495.61	464.09	645.12	341.86	391.50	493.25
376.19	534.89	480.87	693.82	353.52	405.29	494.83
389.35	554.60	486.66	701.08	355.27	416.14	501.70
391.22	562.28	529.59	708.86	431.14	418.56	504.26
395.19	584.38	540.00	714.18	438.80	436.86	525.80
414.02	601.65	555.62	734.23	465.86	460.20	540.51
417.84	607.95	571.99	747.62	485.65	465.80	545.89
429.80	623.29	597.51	778.00	494.72	490.81	551.68
452.55	642.44	599.85	787.07	505.66	500.18	557.42
467.91	655.26	629.04	803.72	536.99	539.33	578.47
491.15	674.94	635.94	842.52	542.92	557.12	628.49
495.42	694.51	664.55	844.53	583.73	576.04	643.34
505.39	710.31	677.66	853.84	609.52	582.90	649.70
531.40	728.68	682.88	880.47	666.89	612.31	667.23
552.29	729.94	704.18	899.88	678.32	612.92	686.30
569.56	736.18	713.15	913.91	695.64	632.66	698.87
584.55	746.83	714.81	928.35	723.94	646.65	760.48
611.70	753.60	728.35	938.12	740.51	647.52	841.49
615.36	761.52	730.01	953.08	788.22	671.58	842.06
634.15	773.08	749.71	955.04	788.66	686.66	904.67
645.89	783.17	758.91	964.39	799.75	694.29	912.44
647.07	816.71	760.82	976.33	840.24	717.45	949.99

Az8CAn	Az2CAn	Az=An	Az6RBz	AzKroEt	Az6CAn	Az1CAn
671.91	837.01	785.06	987.01	841.56	722.46	970.90
680.21	846.24	810.51	988.68	852.64	726.21	1002.77
693.12	851.25	814.60	996.41	872.48	736.70	1026.99
718.33	858.44	820.21	1007.70	897.13	737.39	1045.47
723.37	875.95	830.81	1015.46	911.07	745.19	1052.57
730.06	887.28	845.37	1026.41	913.80	762.06	1162.02
737.77	897.64	859.60	1060.08	928.91	773.11	1272.40
738.27	902.93	863.67	1075.12	931.97	776.76	1281.94
746.20	927.23	872.74	1096.76	933.55	785.17	1327.78
752.03	946.15	876.68	1113.60	954.26	804.50	1364.16
760.70	952.19	907.12	1148.22	967.86	829.53	1369.41
770.48	956.70	914.61	1156.64	968.78	836.26	1387.25
771.03	958.68	918.49	1163.70	977.38	840.22	1392.68
788.89	963.80	922.44	1179.07	982.31	843.75	1408.60
802.84	979.36	926.69	1182.81	989.63	857.64	1607.78
828.50	981.04	932.42	1195.44	996.79	866.94	1619.92
830.59	982.98	944.13	1215.39	1019.82	882.71	1680.42
838.98	996.15	949.28	1223.10	1022.80	903.61	1762.71
840.95	998.65	952.38	1257.39	1033.38	910.99	1768.90
846.19	999.42	968.77	1273.90	1033.73	920.18	1807.60
869.55	1003.44	973.79	1284.59	1045.33	928.83	1836.05
873.40	1023.34	1001.57	1299.18	1046.38	935.20	1889.96
883.28	1036.02	1002.27	1304.04	1059.54	945.85	
900.65	1045.07	1013.04	1323.66	1059.80	949.70	
903.10	1091.93	1018.65	1328.21	1069.40	951.97	
920.83	1124.90	1030.44	1346.88	1073.91	957.47	
928.86	1154.35	1069.45	1349.71	1087.11	966.62	
935.55	1157.10	1080.13	1366.53	1096.52	968.21	
946.26	1162.45	1120.87	1388.64	1109.60	983.12	
950.91	1177.62	1121.45	1406.65	1119.90	983.93	
953.76	1184.29	1129.76	1439.91	1151.41	990.46	
955.98	1208.48	1137.79	1448.95	1163.77	992.90	
967.33	1219.99	1148.66	1453.83	1192.54	993.42	
970.56	1221.76	1152.83	1463.18	1196.14	1001.88	

Az8CAn	Az2CAn	Az=An	Az6RBz	AzKroEt	Az6CAn	Az1CAn
978.82	1245.04	1186.07	1465.94	1205.02	1005.01	
983.71	1264.59	1193.72	1474.33	1205.13	1016.60	
985.22	1267.07	1198.94	1483.48	1212.05	1030.90	
990.85	1279.25	1215.48	1490.30	1220.45	1046.97	
992.47	1288.27	1232.70	1528.76	1222.65	1054.18	
995.59	1302.32	1239.87	1558.64	1248.02	1082.85	
999.83	1310.41	1252.89	1570.89	1250.11	1093.84	
1003.36	1319.03	1258.34	1579.67	1253.45	1125.17	
1015.09	1320.60	1269.61	1583.98	1256.78	1155.39	
1031.08	1323.61	1296.09	2868.03	1299.18	1168.69	
1036.01	1356.92	1304.70	2869.34	1306.93	1171.01	
1045.15	1380.04	1321.65	2882.06	1333.39	1178.82	
1081.94	1382.00	1337.92	2897.90	1335.43	1191.53	
1090.98	1387.44	1346.49	2909.86	1341.64	1194.46	
1093.83	1407.60	1360.95	2917.63	1347.06	1212.43	
1130.46	1425.67	1375.54	2938.17	1349.12	1224.97	
1150.96	1439.05	1394.24	3002.81	1365.70	1229.57	
1160.81	1439.51	1403.02	3007.29	1384.17	1230.84	
1168.39	1456.26	1404.79	3015.09	1387.37	1244.98	
1172.50	1468.74	1407.98	3025.70	1393.11	1269.21	
1179.78	1478.05	1408.68	3034.08	1404.30	1275.51	
1195.76	1489.80	1420.06	3038.38	1407.42	1284.49	
1202.09	1504.79	1428.18	3045.50	1413.08	1287.82	
1215.76	1508.77	1456.47	3049.46	1423.31	1300.94	
1229.22	1528.61	1495.70	3062.80	1429.76	1302.26	
1230.91	1531.28	1503.29	3072.42	1455.32	1314.19	
1240.44	1557.59	1503.80	3081.82	1468.82	1315.40	
1248.16	1571.11	1527.61		1469.77	1318.93	
1264.58	1584.08	1546.54		1470.23	1321.65	
1280.45	1597.07	1572.81		1474.93	1326.81	
1283.32	1603.64	1581.46		1474.97	1328.51	
1285.18	2901.66	1591.69		1485.16	1334.64	
1294.30	2930.78	1593.63		1486.44	1343.09	
1306.33	2939.51	1612.14		1488.85	1344.70	

Az8CAn	Az2CAn	Az=An	Az6RBz	AzKroEt	Az6CAn	Az1CAn
1308.83	2970.17	2831.27		1491.50	1361.48	
1315.54	3004.35	2873.37		1492.21	1364.37	
1317.33	3008.25	2905.24		1511.49	1378.03	
1319.50	3015.73	2932.77		1529.62	1398.47	
1323.94	3032.47	2937.48		1571.68	1405.76	
1327.28	3035.58	2942.17		1585.62	1427.12	
1330.39	3035.86	2951.78		2834.97	1443.30	
1337.00	3037.22	2965.40		2835.50	1447.78	
1342.72	3045.86	2973.55		2836.99	1468.18	
1344.23	3046.79	2973.71		2839.22	1469.15	
1348.37	3047.44	2974.55		2842.11	1474.73	
1359.04	3064.95	2984.46		2842.55	1480.13	
1363.02	3065.32	2984.65		2856.78	1486.55	
1374.86	3068.27	2986.68		2859.23	1492.62	
1378.70	3080.53	2998.37		2862.13	1494.82	
1399.77	3082.09	3001.55		2864.07	1496.11	
1403.41	3097.46	3011.08		2879.27	1500.99	
1426.99		3012.94		2879.43	1516.25	
1443.99		3017.52		2897.78	1526.58	
1448.46		3040.51		2897.84	1532.85	
1468.06				2905.48	1552.82	
1470.84				2905.76	1563.97	
1475.44				2917.28	1583.05	
1480.34				2917.52	1588.18	
1483.46				2918.53	1599.59	
1485.17				2918.88	2907.43	
1487.18				3004.95	2917.06	
1493.47				3011.18	2929.20	
1495.92				3017.75	2935.46	
1497.63				3035.27	2936.52	
1503.17				3046.18	2943.26	
1514.14				3110.19	2959.28	
1520.57					2962.72	

Az8CAn	Az2CAn	Az=An	Az6RBz	AzKroEt	Az6CAn	Az1CAn
1532.64					2964.55	
1552.95					2980.94	
1563.45					2989.43	
1582.77					3006.18	
1588.66					3022.49	
1600.11					3026.50	
2907.68					3032.52	
2912.63					3052.55	
2921.18					3055.99	
2921.63					3061.44	
2922.26					3061.69	
2925.94					3062.65	
2935.07					3072.24	
2940.83					3072.40	
2943.14					3089.19	
2953.58					3089.56	
2955.16					3098.77	
2961.34					3105.26	
2976.31					3106.32	
2985.60					3127.46	
2989.07						
3007.31						
3022.85						
3027.05						
3033.11						
3052.87						
3054.81						
3060.77						
3061.90						
3062.07						
3072.24						
3072.77						
3089.26						
3089.89						

Az8CAn	Az2CAn	Az=An	Az6RBz	AzKroEt	Az6CAn	Az1CAn
3103.50						
3108.32						
3116.22						
3128.57						

Abbildungsverzeichnis

2.1	9-(2-Azulen-1-yl-ethyl)-anthrazen als Beispiel für die Moleküle mit zwei Chromophoren.	4
2.2	3,6,9,12,15-Pentaoxa-tricyclo[15.7.1.0* 18,24*]pentacosa-1(24), 17(25), 1,8,20,22-pentaen.	4
3.1	Anregungsschema.	9
3.2	Az 8C An.	9
3.3	Az 6C An.	10
3.4	Az 2C An.	10
3.5	Az 1C An.	10
3.6	Az=An.	11
3.7	Az 6R Bz.	11
3.8	AzKroEt.	12
3.9	Spektrum von Az8CAn in CH ₂ Cl ₂	12
3.10	Spektrum von Az6CAn in C ₂ Cl ₃ F ₃	12
3.11	Spektrum von Az2CAn in C ₂ Cl ₃ F ₃	13
3.12	Spektrum von Az1CAn in CH ₂ Cl ₂	13
3.13	Spektrum von Az=An in CH ₂ Cl ₂	13
3.14	Spektrum von Az6RBz in CH ₂ Cl ₂	13
3.15	Spektrum von AzKroEt in Acetonitril.	13
4.1	Das Kugel-und-Feder-Modell.	16
4.2	Stufenmodell mit schrittweisem Energietransfer.	23
4.3	Energie- und Temperaturverlauf des Wärmeleitungsmodells	27

4.4	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie für Gesamt-molekül und Summe der Reservoire	29
4.5	Vergleich des Modells ohne und mit Berücksichtigung der Wärmekapazität der Kette.	30
4.6	Zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils in der Kette im Modell.	31
4.7	Wechselwirkung zweier Phononen unter Erzeugung eines dritten Phonons.	32
4.8	Umklappprozess in einem zweidimensionalen Gitter.	34
4.9	Umklappprozess im linearen Kristall.	34
4.10	Potential zwischen fixiertem Oszillator und Stoßpartner	43
4.11	Auf den Oszillator wirkende Kraft als Funktion der Zeit	43
4.12	Leistungsspektren der Kräfte.	44
5.1	Übersicht über das Lasersystem.	46
5.2	Spektrum des Faserlasers.	47
5.3	Oszillator und Weg zum Stretcher.	48
5.4	Aufbau des Stretchers.	49
5.5	Aufbau von RGA und Kompressor.	50
5.6	Aufbau des NOPA.	55
5.7	Aufbau des Spektrometers.	58
5.8	Flüssigkeitszelle.	60
5.9	Aufbau der Hochdruckzelle.	61
5.10	Schema der elektronischen Steuerungssignale.	63
5.11	Karl-Fischer-Titration.	65
6.1	Energieverteilung im Azulen bei Raumtemperatur (1) sowie nach optischer (2) bzw. thermischer (3) Anregung mit der mittleren Energie $\langle E \rangle = 19200 \text{ cm}^{-1}$	68
6.2	Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums von Azulen.	71
6.3	Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten des Azulens von der mittleren Energie bei unterschiedlichen Wellenlängen.	72
6.4	Beschreibung der mittleren Schwingungsenergie durch ein Polynom 3.Grades.	76

6.5	Energiebilanz ohne harmonischen Anteil.	78
6.6	Energiebilanz mit harmonischem Anteil.	81
7.1	Az2CAn in $C_2Cl_3F_3$, $p = 1$ bar, $T = 295$ K, $\lambda_{\text{Probe}} = 309$ nm.	83
7.2	Az8CAn in Xenon, $p = 352$ bar, $T = 295$ K.	86
7.3	Az8CAn in CH_2Cl_2 , $p = 352$ bar, $T = 295$ K.	86
7.4	Vergleich von Az2CAn in $C_2Cl_3F_3$ und überkritischem Xenon, beide bei 295 K.	87
7.5	Abklingkurve von Az=An in CH_2Cl_2 bei $T = 295$ K.	88
7.6	Abklingkurve von Az6RBz in CH_2Cl_2 bei $T = 295$ K.	89
7.7	Reiner Kronenether in Acetonitril.	92
7.8	Kronenether und $LiClO_4$ in Acetonitril.	92
7.9	Kronenether und $NaClO_4$ in Acetonitril.	92
7.10	Kronenether und KSCN in Acetonitril.	92
7.11	Kronenether und $Mg(ClO_4)_2$ in Acetonitril.	93
7.12	Kronenether und $Ca(ClO_4)_2$ in Acetonitril.	93
7.13	Kronenether mit bzw. ohne Na^+ -Ionen in Acetonitril; Ausschnittsvergrößerung der $S_3 \leftarrow S_0$ -Bande.	93
7.14	Kronenether mit bzw. ohne Na^+ -Ionen in Acetonitril; Ausschnittsvergrößerung der $S_2 \leftarrow S_0$ -Bande.	93
7.15	Kronenether und NH_4SCN in Acetonitril.	94
7.16	Kronenether mit 10% Wasser in Acetonitril.	94
7.17	Transiente Absorption von AzKroEt mit $Ca(ClO_4)_2$ und 0,45% Wasser; gestrichelte Kurve: reiner AzKroEt.	96
7.18	Transiente Absorption von AzKroEt mit $Ca(ClO_4)_2$ und 0,09% Wasser; gestrichelte Kurve: reiner AzKroEt.	96
7.19	Transiente Absorption von AzKroEt mit $Mg(ClO_4)_2$ und 1,05% Wasser; gestrichelte Kurve: reiner AzKroEt.	97
7.20	Transiente Absorption von AzKroEt mit $Mg(ClO_4)_2$ und 0,05% Wasser; gestrichelte Kurve: reiner AzKroEt.	97
8.1	IVR-Zeitkonstanten als Funktion der Kettenlänge. Quadratische Punkte aus dieser Arbeit, dreieckige aus [64], runde aus [17].	100

8.2	IVR-Zeitkonstanten als Funktion der Kettenlänge, Vergleich zwischen Simulation und Experiment.	101
8.3	Temperaturprofil entlang der Kette für verschiedene Zeiten, nach [91].	102
8.4	UV-Spektrum von reinem Dibenzo-18-Krone-6 in Methanol [18]. .	107
8.5	UV-Spektrum von KSCN und Dibenzo-18-Krone-6 in Methanol [18].	107
8.6	UV-Spektrum von reinem Azulen-1,3-15-Krone-5 in Acetonitril. .	107
8.7	UV-Spektrum von KSCN und Azulen-1,3-15-Krone-5 in Acetonitril.	107

Literaturverzeichnis

- [1] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, 1922, **17**, 598.
- [2] I. Oref und D. C. Tardy, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 1407.
- [3] D. C. Tardy und B. S. Rabinovich, *Chem. Ref.*, 1977, **77**, 369.
- [4] J. C. Owrutsky, D. Raftery und R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1994, **45**, 519–555.
- [5] D. Schwarzer, J. Troe, M. Votsmeier und M. Zerezke, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**(8), 3121–3131.
- [6] U. Sukowski, A. Seilmeier, T. Elsaesser und S. F. Fischer, *J. Chem Phys.*, 1990, **93**, 4094.
- [7] K. Lenz, M. Pfeiffer, A. Lau und T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **229**(4-5), 340–346.
- [8] R. G. Gilbert und S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific, Cambridge, MA, 1990.
- [9] B. S. Rabinovitch, J. F. Meagher, K. J. Chao und J. R. Barker, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**(7), 2932–2933.
- [10] J. Jortner, R. D. Levine und S. A. Rice, *Photoselective Chemistry*, Wiley Interscience, New York, 1981.
- [11] J. D. Rynbrandt und B. S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**(14), 2164–2171.

- [12] D. Schwarzer, J. Troe, M. Votsmeier und M. Zerezke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1997, **101**, 595–599.
- [13] D. Schwarzer, J. Troe und M. Zerezke, *J. Phys. Chem.*, 199, **102**, 4207.
- [14] M. Beer und H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1390–1391.
- [15] R. M. Hochstrasser und T.-Y. Lee, *J. Mol. Spectr.*, 1972, **41**, 297.
- [16] G. W. Robinson und R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 1187–1203.
- [17] P. Kutne, *Zeitaufgelöste Untersuchungen zum intramolekularen Schwingungsenergiefluß durch molekulare Ketten*, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, 2003.
- [18] C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**(10), 7017–7036.
- [19] H. K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**(3).
- [20] P. J. Robinson und K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley, New York, 1971, 64–92.
- [21] J. N. Butler und G. B. Kistiakowsky, *J. Am Chem. Soc.*, 1960, **82**(4), 759–765.
- [22] T. F. Deutsch und S. R. J. Brueck, *Chem Phys. Lett.*, 1978, **54**(2), 258–264.
- [23] M. J. Bronikowski, W. R. Simpson und R. N. Zare, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(10), 2204–2208.
- [24] M. Bixon und J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 715.
- [25] K. F. Freed, *Adv. Chem. Phys.*, 1981, **47**, 291–336.
- [26] A. McIlroy und D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(4), 2229–2243.
- [27] A. A. Stuchebrukhov und R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(8), 6044–6060.

- [28] G. A. Bethardy, X. L. Wang und D. S. Perry, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 652–659.
- [29] H. Hippler, J. Troe und H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**(9), 5351–5357.
- [30] L. Brouwer, H. Hippler, L. Lindemann und J. Troe, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(21), 4608–4612.
- [31] S. Kühn, *Stoßdesaktivierung von 1-Benzylazulen: Der Einfluss niederfrequenter Schwingungsmoden*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen, 2003.
- [32] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München, 1969.
- [33] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976.
- [34] P. Debye, “Zustandsgleichung und Quantenhypothese mit einem Anhang über Wärmeleitung”, in *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, Hg. M. Planck, Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen: VI., Teubner, Leipzig, 1914 S. 19–60.
- [35] R. Peierls, *Ann. Phys.*, 1929, **3**, 1055–1101.
- [36] L. D. Landau und E. A. Teller, *Phys. Z. Sowjetunion*, 1936, **10**, 34.
- [37] R. Kubo, M. Toda und N. Hashitsume, *Statistical Physics II*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991.
- [38] C. Zener, *Phys. Rev.*, 1933, **38**, 277–281.
- [39] R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky und K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1591–1599.
- [40] R. N. Schwartz und K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 767.
- [41] F. I. Tanczos, *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 439.

- [42] J. M. Jackson und N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **A137**, 703.
- [43] D. C. Clary, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 813.
- [44] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 665.
- [45] S. Nordholm, B. C. Freasier und D. L. Jolly, *Chem. Phys.*, 1977, **25**, 433.
- [46] L. Ming, J. Davidson und S. Nordholm, *Chem. Phys.*, 1995, **201**, 121.
- [47] H. W. Schranz und S. Nordholm, *Int. J. Chem. Phys.*, 1981, **13**, 1051.
- [48] L. E. B. Börjesson, S. Nordholm und L. L. Andersson, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **186**, 65.
- [49] L. Ming, T. D. Sewell und S. Nordholm, *Chem. Phys.*, 1995, **199**, 83.
- [50] J. Troe, *J. Phys. Chem.*, 1983, **78**, 1800.
- [51] M. D. Archer, J. R. Bolton und S. T. Siklos, *Res. Chem. Intermed.*, 1994, **20**, 909.
- [52] K. F. Lim und R. G. Gilbert, *J. Phys. Chem.*, 1986, **84**, 6129.
- [53] M. Bruehl und G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 7223.
- [54] T. Lenzer, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Storelaxation hoch schwingungsangeregter Benzolderivate im Bereich hoher Zustandsdichten*, Dissertation, Universität Göttingen, 1995.
- [55] R. G. Gilbert, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 5501.
- [56] K. F. Lim und R. G. Gilbert, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 1819.
- [57] D. L. Clarke, I. Oref, R. G. Gilbert und K. F. Lim, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 5983.
- [58] K. F. Herzfeld und T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York, 1959.
- [59] M. Teubner und D. Schwarzer, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 2171–2180.

- [60] R. M. Whitnell, K. R. Wilson und J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(24), 8625–8628.
- [61] A. Kandratsenka, J. Schroeder, D. Schwarzer und V. S. Vikhrenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**(6), 1205–1213.
- [62] R. Wynands, F. Diedrich, D. Meschede und H. R. Telle, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**(12), 5586–5590.
- [63] S. Backus, C. G. Durfee, M. Murnane und H. C. Kapteyn, *Rev. Sci. Instr.*, 1998, **69**, 1207–1223.
- [64] C. Hanisch, *Untersuchungen zur intramolekularen Energieumverteilung in hochschwingungsangeregten Azulenderivaten*, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, 2000.
- [65] G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira und S. Desilvestri, *Applied Physics Letters*, 1997, **71**, 3616–3618.
- [66] G. Cerullo, M-Nisoli, S. Stagira und S. Desikvestri, *Optics Letters*, 1998, **23**, 1283–1285.
- [67] A. Shirakawa, I. Sakane und T. Kobayashi, *Optics Letters*, 1998, **23**, 1292–1294.
- [68] T. Kobayashi und A. Shirakawa, *Applied Physics B Lasers & Optics*, 2000, **70**, 239–246.
- [69] P. D. Trapani, A. Andreoni, G. P. Banfi, C. Solcia, R. Danielius, A. Piskarskas, P. Foggi, M. Monguzzi und C. Sozzi, *Physical Review A*, 1995, **51**(4), 3164–3168.
- [70] R. Danielius, A. Piskarskas, P. D. Trapani, A. Andreoni, C. Solcia und P. Foggi, *Optics Letters*, 1996, **21**(13), 973–975.
- [71] G. Gale, T. Cavallari, T. J. Driscoll und F. Hache, *Opt. Lett.*, 1995, **20**, 1562.

- [72] R. Laenen, H. Graener und A. Laubereau, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**, 1085.
- [73] G. Mak, Q. Fu und H. M. van Driel, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**, 542.
- [74] R. Danielius, A. Piskarskas, A. Stabinis, G. P. Banfi, P. di Trapini und R. Righini, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1993, **10**(11), 2222–2232.
- [75] R. L. Fork, O. E. Martinez und J. P. Gordon, *Optics Letters*, 1984, **9**, 150–152.
- [76] Z. Bor und B. Racz, *Optics Communications*, 1984, **54**, 165–170.
- [77] A. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, California, 1986.
- [78] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1986.
- [79] R. C. Weast (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 57. Aufl., CRC Press, Cleveland, 1976–1977.
- [80] C. A. DeCaro, A. Aichert und C. M. Walter, *Food Control*, 2001, **12**, 431–436.
- [81] A. Seilmeier, P. O. J. Scherer und W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**(2), 140–146.
- [82] N. H. Gottfried, A. Seilmeier und W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **111**(4,5), 326–332.
- [83] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, Bd. 1, Van Nostrand, Princeton, 1950.
- [84] H. Hippler, J. Troe und H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 5351.
- [85] P. Sulzer und K. Wieland, *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 653–676.
- [86] M. Zerezke, *Stoßdesaktivierung von hochschwingungsangeregtem Azulen in komprimierten Lösungsmitteln*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1995.

- [87] O. Gebhardt, *Acta Chim. Scand.*, 1973, **27**, 1725.
- [88] R. S. Chao und R. K. Khanna, *Spectrochim. Acta*, 1977, **33A**, 53–62.
- [89] D. Chakraborty, R. Ambashta und S. J. Manogaran, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13963–13970.
- [90] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. Montgomery, R. Stratmann, J. Burant, S. Dapprich, J. Millam, A. Daniels, K. Kudin, M. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. Petersson, P. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. Dannenberg, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. Cioslowski, J. Ortiz, A. Baboul, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, J. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. Replogle und J. Pople, “Gaussian 98 Revision A.1x, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA”, 2001.
- [91] C. Schröder, *Molekulardynamische Simulationen zum intra- und intermolekularen Schwingungsenergie transfer von ausgewählten Molekülen*, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, 2003.
- [92] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 1963, **11**(21), 431–441.
- [93] “Mathcad 2001”, Math Soft Inc., 2001.
- [94] D. Schwarzer und M. Teubner, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(13), 5680–5693.
- [95] H. Hippler und J. Troe, in *Bimolecular Collisions*, Hg. J. E. Baggott und M. N. R. Ashfold, Bd. 2, The Royal Society of Chemistry, London, 1989 .
- [96] L. Brouwer, H. Hippler, L. Lindemann und J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 1985, **89**, 4608.

- [97] C. Hanisch, *Temperatur- und Dichteabhängigkeit des stoßinduzierten Energietransfers von hochschwingungsangeregtem Azulen*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1997.
- [98] R. von Benten, *Der Einfluß von chemischer Konstitution, Symmetrie und molekularer Umgebung auf die intramolekulare Schwingungsrelaxation aromatischer Moleküle*, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, 2006.
- [99] S. A. Kovalenko, R. Schanz, V. M. Farztdinov, H. Hennig und N. P. Ernsting, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **323**(3,4), 312–322.
- [100] S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig und N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**(7), 3256–3273.
- [101] D. Schwarzer, P. Kutne, C. Schröder und J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**(4), 1754–1764.
- [102] I. K. Lednev, R. E. Hester und J. N. Moore, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**(8), 1551–1558.
- [103] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw und R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, 1991, **91**(8), 1721–2085.
- [104] E. E. Nikitin und J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2012–2016.
- [105] C. Heidelberg, J. Schroeder, D. Schwarzer und V. S. Vikhrenko, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **291**(3-4), 333–340.
- [106] H. Hippler, K. Luther, M. Quack und J. Schroeder, “Jürgen Troe – An Appreciation”, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**(9), 2829–2830.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit wahrnehmen, all jenen zu danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst geht mein Dank an Prof. Dr. Jürgen Troe für die Ermöglichung und stete Förderung dieser Arbeit sowie für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe [106].

Mein ganz besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Dirk Schwarzer, sowohl für die interessante Aufgabenstellung und hervorragende Betreuung, als auch dafür, daß er stets eine offene Tür für alle großen und kleinen Sorgen und Probleme hatte.

Weiterhin gebührt mein Dank den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Schwarzer, namentlich Christian Reichardt, Tim Schäfer und Sascha Kandratsenka. Sowohl bei fachlichen Problemen als auch bei nichtfachlichen Diskussionen hatten sie stets ein offenes Ohr.

Außerdem danke ich meinen weiteren Teerundenkollegen – noch präsenste wie ehemalige – Anna Cypionka, Michael Hilbert, Hendrik Hippchen, Wiebke „Uschi“ Pohl und Frauke Schröder (in alphabetischer Reihenfolge) für ein sehr angenehmes Arbeitsumfeld.

Aber auch allen anderen „Trojanern“ ein herzliches Dankeschön, sowohl „hier oben“ am MPI als auch „unten“ an der Uni. Dabei möchte ich insbesondere Björn Hansmann für die Jahre der Freundschaft durch Studium, Diplom und Promotion hinweg danken.

Natürlich wäre diese Arbeit undenkbar ohne meine fleißigen Korrekturleser, die da wären: Christian Reichardt, Tim Schäfer, Wiebke Pohl, Anna Cypionka und Nikola Schwerdfeger. Vielen Dank Euch allen.

Stellvertretend für die Mitarbeiter der Werkstätten danke ich den Werkstattlei-

tern Bernd Wallmann und Manfred Schmidt für die schnelle, unkomplizierte und kompetente Umsetzung unserer kleinen und großen Aufträge.

Martin Fechner danke ich für die prompte Hilfe in allen Netzwerk- und Computerfragen.

Dem Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Mein ganz besonderer Dank geht an meine Familie für ihre stetige Unterstützung und vor allem an Nikola, die durch ihre Fröhlichkeit und Nachsicht sehr viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Lebenslauf

Am 06.03.1978 wurde ich, Sebastian Kühn, als Sohn von Almuth Kühn, geb. Ilius, und Prof. Dr. Klaus Kühn in Bad Harzburg geboren. Ich bin deutscher Staatsbürger.

Von 1984-1988 besuchte ich die Grundschule Zellerfeld, von 1988-1990 die Orientierungsstufe Clausthal-Zellerfeld und von 1990-1997 das Robert-Koch-Gymnasium in Clausthal-Zellerfeld. Anschließend leistete ich von September 1997 bis Juni 1998 meinen Grundwehrdienst bei der 3./InstBtl 3 in Celle. Im Oktober 1998 nahm ich an der Georg-August-Universität zu Göttingen den Studiengang der Chemie auf. Dort legte ich im Oktober 2000 die Diplomvorprüfung ab. Nach einem viermonatigen Forschungsaufenthalt an der University of North Wales – Bangor begann ich zum Dezember 2002 unter der Leitung von Prof. Dr. Jürgen Troe am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen meine Diplomarbeit zum Thema „Stoßdesaktivierung von Azulenderivaten: Der Einfluß niederfrequenter Schwingungsmoden auf den Energietransfer“. Diese schloß ich am 10.06.2003 mit der Diplomprüfung ab. Anschließend setzte ich meine Forschungstätigkeit am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung für Spektroskopie und photochemische Kinetik fort und beschäftigte mich mit der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung in verbrückten Azulen-Anthrazen-Verbindungen, woraus die vorliegende Arbeit entstand.

