



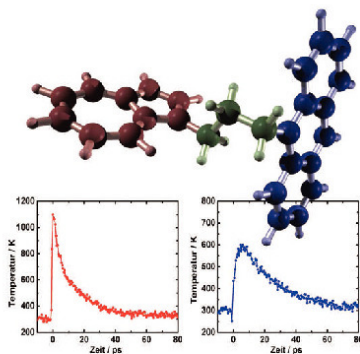
Peter Kutne (Autor)  
**Zeitaufgelöste Untersuchungen zum  
intramolekularen Schwingungsenergiefluss durch  
molekulare Ketten**

Peter Kutne

---

Zeitaufgelöste Untersuchungen zum  
intramolekularen  
Schwingungsenergiefluss durch  
molekulare Ketten

---



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3243>

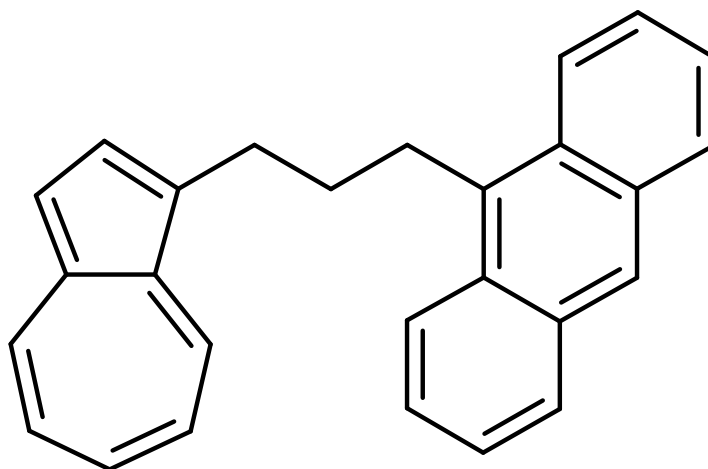
Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung

Die Untersuchung von inter- und intramolekularen Schwingungsenergieumverteilungsprozessen ist seit vielen Jahrzehnten ein zentraler Bereich in der physikalischen Chemie. Diese Prozesse spielen bei jeder Art von chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle. Die von einem molekularen System aufgenommene Energie, sei es durch Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung oder, im Falle thermischer Energie, durch Stöße mit anderen Molekülen, wird sich im Molekül in bestimmter Art und Weise verteilen. Betrachtet man zum Beispiel die thermische Zersetzung einer Substanz, dann nimmt das Molekül zuerst durch Stöße Energie auf, so dass eine Dissoziation stattfinden kann. Auch wenn die Gesamtüberschussenergie im Molekül ausreichend ist, um eine Bindung zu brechen, wird dies nicht zwangsläufig erfolgen, da die Energie sich über viele Freiheitsgrade des Moleküls verteilen kann. Erst wenn durch die Umverteilung genug Energie in der Reaktionskoordinate konzentriert ist, kommt es zum Bruch dieser Bindung. Ebenso ist es bei der Bindungsbildung: Die Überschussenergie, die zuerst in der neuen Bindung lokalisiert ist, wird auf die anderen Moden umverteilt, bevor sie durch intermolekularen Energietransfer an die Umgebung abgegeben wird.

Die zentrale Bedeutung des intermolekularen Energietransfers für chemische Reaktionen wurde bereits in den 20er Jahren von Lindemann [1] herausgestellt. Aus diesem Grund ist dieser Prozess in den letzten Jahrzehnten sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigkeit eingehend experimentell untersucht worden. Prozesse in der Gasphase, bei denen der intermolekulare Energietransfer auf vergleichsweise langen Zeitskalen abläuft, konnten dabei schon lange Zeit untersucht werden, und diese Vorgänge sind im Wesentlichen verstanden. Dagegen war die Untersuchung von Prozessen in flüssiger Phase aufgrund der durch die hohen Stoßzahlen beschleunigten Dynamik nur eingeschränkt möglich. Neue laserspektroskopische Verfahren bieten seit einigen Jahren einen direkten und zeitaufgelösten Zugang zu Schwingungsenergieübertragungsprozessen in flüssiger Phase, wodurch auch hier die grundlegenden Aspekte erkannt sind.

Das Interesse an den intramolekularen Prozessen ist nicht minder groß. Insbesondere die Tatsache, dass eine schnelle intramolekulare Energieumverteilung (IVR) eine Grundannahme der statistischen Theorien der Reaktionskinetik darstellt, hat dazu geführt, dass bereits in den 60er Jahren begonnen wurde, Moleküle zu suchen, für die diese Voraussetzung nicht gilt. Da IVR-Prozesse typischerweise eine zeitliche Dauer im Bereich von einigen 10 Femtosekunden bis zu 100 Pikosekunden haben [2], war man zuerst auf indirekte Verfahren beschränkt.



**Abb. 1.1:** 9-(3-Azulen-1-yl-propyl)-anthrazen

Heute ist es durch die Ultrakurzzeitspektroskopie möglich, IVR-Prozesse direkt zu beobachten, auch wenn sie in nur wenigen Femtosekunden ablaufen. Bei den untersuchten Verbindungen beschränkt man sich vielfach auf kleine Moleküle, da man dort direkt die Energieumverteilung von einer Mode in eine andere beobachten kann. Aber auch die Untersuchungen an großen komplexen Systemen nehmen immer mehr zu, da sie zur Interpretation von Reaktionsmechanismen in der Natur beitragen sollen. Bei der Vielfalt der bisher untersuchten Moleküle hat sich gezeigt, dass die IVR-Prozesse stark von System zu System variieren. Aus diesem Grund ist es schwer, allgemeingültige Modelle zur Beschreibung dieser Prozesse zu finden. Bis heute ist IVR noch immer nicht vollständig verstanden. Daher ist die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung nach wie vor ein aktuelles Thema der Forschung.

In dieser Arbeit wird ein neuer Zugang zur Untersuchung von IVR-Prozessen gewählt. Es soll der Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf den Energietransfer durch eine molekulare Kette untersucht werden, um die Mechanismen des Energietransports besser zu verstehen. Dafür werden Pump-Probe-Experimente an verbrückten Azulenderivaten durchgeführt, die, wie beispielsweise das 9-(3-Azulen-1-yl-propyl)-anthrazen in Abbildung 1.1, auf beiden Seiten der Kette einen Chromophor aufweisen. Diese Derivate können lokal auf der Azulenseite angeregt werden, von wo aus sich dann die Überschussenergie über die Kette in das ganze Molekül ausbreitet. Dabei besteht die Möglichkeit sowohl den Energiefluss aus dem Azulene, als auch den Energiefluss in das Anthrazen zu beobachten. Aus den gewonnenen Daten können für die untersuchten Verbindungen IVR-Zeitkonstanten bestimmt und, mit Hilfe eines Wärmeleitungsmodells, den Ketten eine Wärmeleitfähigkeit zugeordnet werden.

Im zweiten Kapitel werden die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen mit ihren spektroskopischen Eigenschaften, sowie die für das Experiment relevanten photophysio-

---

kalischen Prozesse beschrieben. Kapitel 3 befasst sich, neben einem kurzen Überblick über die unterschiedlichen Beschreibungsansätze für den inter- und intramolekularen Energietransfer, mit der Einführung des in dieser Arbeit verwendeten Wärmeleitungsmodells sowie einer Beschreibung der hier angewandten Methode zur Gewinnung der Energie-Zeit-Profile. Nach einer Beschreibung des apparativen Aufbaus zur Erzeugung der kurzen Laserpulse und der Hochdruckapparatur in Kapitel 4, wird im darauf folgenden Kapitel die Berücksichtigung der Zeitauflösung und der solvatochromen Verschiebung beschrieben, bevor in Kapitel 6 die Ergebnisse der Messungen an den verbrückten Azulenderivaten aufgeführt sind, die dann im abschließenden Kapitel diskutiert werden.