



Christian Schröder (Autor)

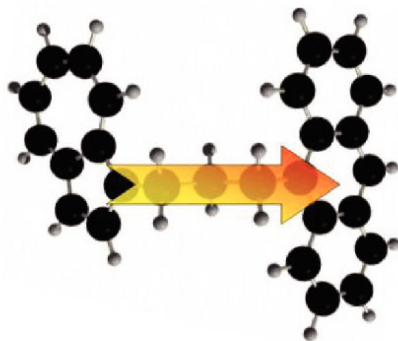
# **Molekulardynamische Simulationen zum intra- und intermolekularen Schwingungsenergie transfer von ausgewählten Molekülen**

Christian Schröder

---

Molekulardynamische Simulationen zum intra- und intermolekularen Schwingungsenergie transfer von ausgewählten Molekülen

---



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3232>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-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

*“Dieser Bericht illustriert das Leben von Molekülen, klein oder gross, von ihrer Geburt bis zu ihrem Ende, isoliert oder in Gesellschaft, frei oder unter Zwängen, kurz- oder langlebig ...”* (aus der Vortragsankündigung Nr. 22 am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie am 25.01.2002)

Chemische Reaktionen werden durch die Energieverteilung und ihre Dynamik in den einzelnen Reaktanden gesteuert. Die Aktivierung der Edukte bestimmt in diesem Prozess nicht nur die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Reaktion, sondern auch die Art und die Verteilung der Produkte. Der Energietransfer innerhalb einer reaktiven Spezies und ihr Austausch mit umgebenden Molekülen stellt einen wichtigen Konkurrenzprozess für chemische Umsetzungen dar. Die Effizienz einer Reaktion, beispielsweise der Bruch einer bestimmten Bindung in einem Molekül, hängt kritisch mit der “Anhäufung” von Schwingungsenergie in der Reaktionskoordinate zusammen. Übersteigt sie die Bindungsenergie, so kann diese Bindung brechen und aus den Molekülfragmenten können neue Produkte entstehen. Da vor allem in großen organischen Molekülen der Bindungsbruch an mehreren Stellen denkbar ist, entscheidet der intramolekulare Energiefluss und die Anregung des Moleküls, ob und wenn ja, welche Bindungen genügend Energie akkumulieren können, um die Reaktionsbarriere zu überwinden. Ein detailliertes Verständnis chemischer Prozesse setzt nicht nur die Aufklärung der intramolekularen Mechanismen der Energieumverteilung, sondern auch des intermolekularen Energieaustausches voraus.

In der Gasphase ist der Energietransfer schwingungsangeregter Moleküle in den letzten Jahrzehnten experimentell untersucht und in wesentlichen Aspekten verstanden worden. Die dabei zugrundeliegenden Experimente beruhten meist auf der laserinduzierten Anregung des zu untersuchenden Moleküls in einen elektronisch angeregten Zustand, die nach schneller Innerer Konversion zu schwingungsangeregten Molekülen im Grundzustand führte. Die anschließende Dissipation der Exzessenergie an das Lösungsmittel konnte mittels zeitaufgelöster UV-Absorption, IR-Emission oder energiselektiver Photoionisation verfolgt werden. In flüidier Phase hingegen wird die Dynamik beschleunigt, so dass dieser Prozess erst durch den Einsatz von gepulsten Lasern mit ultrakurzen Pulsdauern im Bereich weniger Femtosekunden, die erst in den letzten Jahren entwickelt wurden, aufgelöst werden kann. Flüssigkeiten unterscheiden sich von verdünnten Gasen auf der einen Seite durch die Art und Vielzahl der Stoßprozesse, mit denen der Reaktand Energie mit dem Lösungsmittel austauschen kann, und auf der anderen Seite durch kurzreichweitige Korrelationseffekte. Diese können im Wesentlichen durch die Messung

makroskopischer und mikroskopischer Observablen charakterisiert werden. Die klassischen makroskopischen Methoden beziehen sich dabei einerseits auf thermodynamische Größen, wie beispielsweise Druck, Dichte und Temperatur, die indirekt Zugang zu anderen Größen, wie Innere Energie oder Wärmekapazitäten liefern, und andererseits die Untersuchung von Transportgrößen, wie Viskosität oder Diffusion. Auf mikroskopischer Ebene sind Streuexperimente, wie beispielsweise die Beugung von Röntgenstrahlen, von herausragender Bedeutung.

Neben den experimentellen Anstrengungen gewinnt die Computersimulation der Dynamik molekularer Systeme immer mehr an Bedeutung. Dabei soll das makroskopische Verhalten aus mikroskopischen Wechselwirkungen errechnet werden. Die wesentlichen Beiträge, die eine mikroskopische Betrachtungsweise liefern kann, sind:

1. das Verständnis und die Interpretation experimenteller Ergebnisse, sowie
2. die halbquantitative Abschätzung experimenteller Resultate und die Fähigkeit, experimentelle Daten in Bereiche zu interpolieren oder zu extrapolieren, die im Labor nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.

Ein Grundproblem der Simulationen besteht in der Ableitung einer hinreichend exakten Potentialfunktion oder eines Kraftfeldes für die Wechselwirkungen in dem zu untersuchenden molekularen System. Die Kunst liegt darin, die unvermeidbaren Annahmen für das molekulare Modell und die Näherungen für den Rechengang derart zu wählen, dass die dabei interessierende Systemeigenschaft nicht signifikant beeinflusst wird. Die Verfahren, die bei den Computersimulationen angewendet werden, gliedern sich in Monte-Carlo-Methoden und die in dieser Arbeit verwendeten molekulardynamischen Simulationen, bei denen Newtons Bewegungsgleichungen für das molekulare System gelöst werden.

Nach einer Einführung in die experimentellen Ergebnisse und die theoretischen Grundlagen des inter- und intramolekularen Energietransfers im folgenden zweiten Kapitel, sollen in Kapitel 3 die Grundzüge der molekulardynamischen Simulationen skizziert werden. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Abel ist der intra- und intermolekulare Energieumverteilungsprozess in Methylendijodid  $CH_2I_2$  in chlorierten Alkanen in zeitaufgelösten IR-Pump-UV-Probe-Experimenten [2–4] untersucht worden. Nach Anregung der Franck-Condon-aktiven Kombinationsmode  $\nu_1 + \nu_6$  mit IR-Pulsen mit einer Pulsdauer von  $50\text{ fs}$  wurde im UV-Bereich die asymmetrische  $CI_2$ -Streckschwingung ( $570\text{ cm}^{-1}$ ) geprobt (Abbildung 1.1). Im vierten Kapitel dieser Arbeit werden die begleitenden molekulardynamischen Simulationen vorgestellt, die ein detailliertes Bild des Energieflusses zeichnen.

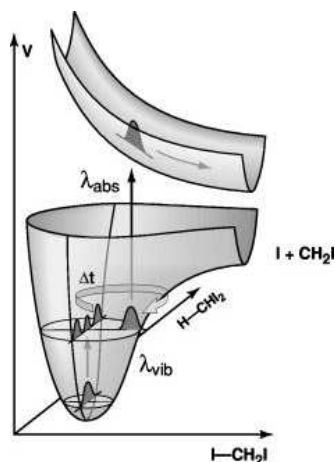


Abbildung 1.1: Potentialdiagramm von  $CH_2I_2$  [1]. Nach der anfänglichen Anregung  $\lambda_{vib}$  aus dem Grundzustand relaxiert die Schwingungsenergie innerhalb der Normalmoden. In den Experimenten wurde die asymmetrische  $CI_2$ -Streckschwingung abgetastet ( $\lambda_{abs}$ ).

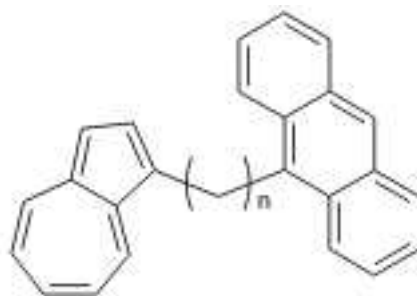


Abbildung 1.2: Analysierte Azulen-Anthrazenderivate mit einer Kettenlänge  $n$  von null bis zehn  $CH_2$ -Einheiten.

In der Arbeitsgruppe Schwarzer sind in den letzten Jahren eine Reihe systematischer Untersuchungen zur Dichteabhängigkeit des intermolekularen Energietransfers von Azulen in verschiedenen Solventien durchgeführt worden [5–8]. Vor kurzem wurden die Studien an Azulensystemen auf die Untersuchung des intramolekularen Energieflusses erweitert [9, 10]. Die analysierten Azulenderivate bestehen aus einem Azulen- und einem Anthracenchromophor, die durch eine aliphatische Kette miteinander verbunden sind. Der Azulenteil wird durch Absorption eines Lichtquants des ultrakurzen Pumpimpulses mit einer zentralen Wellenlänge von  $580\text{ nm}$  elektronisch vom Grundzustand  $S_0$  in den

ersten angeregten Zustand  $S_1$  angeregt. Nach schneller Innerer Konversion innerhalb von weniger als  $1\text{ ps}$  befindet sich die aufgenommene Energie in den Schwingungsmoden des Grundzustandes  $S_0$  und ist im Azulenteil lokalisiert. Dieser Vorgang entspricht einer Aufheizung des Azulenchromophors auf etwa  $1160\text{ K}$ , in dessen Verlauf sich seine elektronischen Spektren verbreitern. Die Photophysik dieses Chromophors verändert sich nicht wesentlich gegenüber dem reinen Azulen. Durch Abstimmung der Wellenlänge des Probelaserpulses auf die Flanken der Absorptionsbanden lässt sich die zeitliche Entwicklung der inneren Energie auf der Azulen- (Abtastwellenlänge von ca.  $300\text{ nm}$ ) beziehungsweise Anthrazenseite (ca.  $400\text{ nm}$ ) anhand einer Änderung der optischen Dichte verfolgen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist daher die Interpretation des Transfermechanismus in Abhängigkeit der Temperatur und der Beschaffenheit der Verbindungskette. Die Ergebnisse dieser Bemühung können in Kapitel 5 nachvollzogen werden.