

Kapitel 1

Einleitung

Jede chemische Reaktion wird entscheidend von der Aktivierung der Reaktanden geprägt. Die Energie der Edukte bestimmt den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Ausbeute und die Produktverteilung. Der Energietransfer in und zwischen reaktiven Spezies stellt dementsprechend einen wichtigen Konkurrenzprozess für chemische Umsetzungen dar.

So kann der intermolekulare Energietransfer (VET, *intermolecular vibrational energy transfer*) zur Stabilisierung und Desaktivierung der Reaktanden führen. Dies gilt insbesondere für die kondensierte Phase, in der die Frequenz der Wechselwirkungen bei ca. 50 Stößen pro Pikosekunde liegt. Im Falle selektiv angeregter Moleküle hängt die Reaktivität zudem maßgeblich von der Dynamik der intramolekularen Energieumverteilung (IVR, *intramolecular vibrational energy redistribution*) ab. Der Energiefluß zwischen unterschiedlich angeregten Struktureinheiten bestimmt, auf welcher Zeitskala und in welchem Ausmaß Energie in der Reaktionskoordinate des Moleküls akkumuliert wird.

Ein detailliertes Verständnis chemischer Prozesse setzt daher eine Aufklärung der Mechanismen des Energietransfers voraus.

Selektiv angeregte Moleküle in einer Lösungsumgebung bilden einen geeigneten Ausgangspunkt für ein Studium des Energietransfers [1, 2]. Die Relaxationsdynamik in einem derartigen Solvens-Solvat-System wird sowohl von intermolekularen, stoßinduzierten Wechselwirkungen als auch von intramolekularen Kopplungen bestimmt.

In den vergangenen Jahren wurde die Dynamik selektiv schwingungsangeregter Moleküle hauptsächlich mit Hilfe von zeitaufgelösten Pump-Probe-Techniken, wie der IR-Sättigungsspektroskopie oder der IR-Raman-Spektroskopie, untersucht [2–5]. Mit diesen Methoden konnten für viele kleinere organische Moleküle erste Erkenntnisse über die Zeitskalen der VET- und IVR-Prozesse in einer Lösungsumgebung gewonnen werden. Eine Voraussetzung für derartige Experimente ist allerdings eine effiziente Anregung des untersuchten Modellsystems. Die bisherigen Arbeiten bedienten sich daher nahezu ausschließlich der Präparation von Fundamentalschwingungen.

Einen neuen Zugang zu der Relaxationsdynamik von Schwingungsobertönen bietet die IR-Pump-UV-Probe-Spektroskopie [6–9]. Diese Technik nutzt eine Verstärkung der UV-Absorption auf der langwelligen Flanke der Absorptionsbande infolge einer selektiven Schwingungsanregung aus. Die Verstärkung der Absorption ist auf charakteristische Besetzungsänderungen in den Franck-Condon aktiven Moden elektronischer Übergänge zurückzuführen. IR-Pump-UV-Probe-Messungen liefern Absorptions-Zeit-Profile, aus denen Zeitkonstanten für den intra- und intermolekularen Energietransfer bestimmt werden können.

Die Weiterentwicklung und Anwendung dieser Technik ist der zentrale Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Mit der Untersuchung der Lösungsmittel-, Energie-, Moden- und Strukturabhängigkeit des inter- und intramolekularen Energietransfers liegt erstmals eine systematische Studie der Relaxationsdynamik selektiv schwingungsangeregter Moleküle vor. Hierbei erwies sich die gezielte chemische Substitution der Modellsysteme als ein vielversprechender Zugang zu den Mechanismen des Energietransfers.

Die Formulierung theoretischer Modelle für eine Beschreibung der Dynamik von Flüssigkeiten stellt angesichts der Vielzahl der zu berücksichtigenden Freiheitsgrade eine besondere Herausforderung dar. Eine hinreichend quantitative Simulation der Vielkörperlernphysik realistischer Systeme gelingt gegenwärtig nur mit Hilfe von sehr rechenaufwendigen klassischen molekular-dynamischen Simulationen [10–14]. Einfache Modelle zur Simulation des Schwingungsenergietransfers fehlen hingegen völlig.

Die vorliegende Arbeit stellt mit dem IVR-Diffusionsmodell einen neuen, einfachen Ansatz vor, der eine quantitative Beschreibung der intramolekularen Dynamik ermöglicht. Hierbei wird der IVR-Prozeß als Energiediffusion im Raum der Schwingungsquantenzahlen des Moleküls behandelt. Ziel dieses Ansatzes ist die quantitative Modellierung des intramolekularen Energietransfers in polyatomaren Systemen. In ersten Simulationsrechnungen zu verschiedenen kleinen Molekülen wurde bei geringem Rechenaufwand eine eindrucksvolle Übereinstimmung des Modells mit experimentell bestimmten Relaxationszeiten erreicht.

Der Formalismus des neuen IVR-Diffusionsmodells wird nach einer Einführung in die Theorie des Schwingungsenergietransfers im nachfolgenden Kapitel vorgestellt. Eine Beschreibung der experimentellen Technik sowie verschiedener hochauflösender Spektroskopiemethoden erfolgt in Kapitel 3. Kapitel 4 ist der Spektroskopie der untersuchten Modellsysteme gewidmet.

Die Ergebnisse der IR-Pump-UV-Probe-Messungen sowie erste Simulationsrechnungen mit dem neuen IVR-Modell sind in Kapitel 5 zusammengestellt. Es folgt eine kinetische Modellierung der experimentellen Daten in Kapitel 6. Die Auswertungsergebnisse bilden die Grundlage für eine abschließende Diskussion der Mechanismen des Energietransfers in Kapitel 7.