

Angefertigt mit Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Vöhringer
2. Gutachter: Prof. Dr. Patrick Nürnberger

Tag der Promotion: 17.12.2015

Erscheinungsjahr: 2016

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	ix
Zusammenfassung	xiii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Molekülschwingungen	7
2.2 Schwingungsspektroskopie	11
2.2.1 Statische Schwingungsspektroskopie	13
2.2.2 IR-Pump-Probe-Spektroskopie	14
2.2.3 2D-IR-Spektroskopie - Phänomenologische Betrachtung	17
2.2.4 Techniken in der 2D-IR-Spektroskopie	24
2.2.5 Nicht-lineare Antworttheorie - Simulation von 2D-IR-Spektren .	25
2.3 Fermis Goldene Regel	30
3 Experimentelle und Theoretische Methoden	35
3.1 Statische Spektroskopie und Optische Zellen	35
3.2 Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie	36
3.3 Verwendete Chemikalien und Probenpräparation	41
3.4 Quantenchemische Rechnungen und Simulationen	42
4 Ergebnisse und Diskussion	45
4.1 IR-Spektroskopie von Pseudohalogenid-Ionen in flüssigem bis überkritischem Wasser	45
4.1.1 Schwingungsrelaxation von Thiocyanat- und Azid-Ionen in wässriger Lösung - Fermis Goldene Regel	46
4.1.2 Temperaturabhängigkeit der spektralen Diffusion innerhalb der ν_3 -Resonanz von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser	65
4.1.3 Zusammenfassung I	78

4.2	Femtosekunden-IR-Spektroskopie von Nucleosiden	81
4.2.1	Untersuchungen an 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin	81
4.2.2	Untersuchungen von 2-Azidoadenosin in Methanol	88
4.2.3	Zusammenfassung II	93
4.3	IR-Spektroskopie von Azidoeisen-Präkursoren für hochvalente Eisenverbindungen	95
4.3.1	Statische Absorptionsspektren und Pump-Probe-Spektroskopie .	96
4.3.2	2D-IR-Spektroskopie	105
4.3.3	Zusammenfassung III	117
5	Fazit und Ausblick	119
Anhang		123
A	IR-Spektroskopie von Pseudohalogenid-Ionen in flüssigem bis überkritischem Wasser	125
A.1	Schwingungsrelaxation von Thiocyanat- und Azid-Ionen in wässriger Lösung - Fermis Goldene Regel	125
A.2	Temperaturabhängigkeit der spektralen Diffusion innerhalb der ν_3 -Resonanz von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser	126
B	IR-Spektroskopie von Azidoeisen-Präkursoren für hochvalente Eisenverbindungen	127
B.1	Minimumstrukturen der Eisenkomplexe	127
Abbildungsverzeichnis		129
Tabellenverzeichnis		133
Literaturverzeichnis		135
Lebenslauf		145

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
ACN	Acetonitril
CPA	Verstärker gechirpter Pulse (<i>engl.</i> : chirped pulse amplifier)
DFG	Differenzfrequenzgenerierung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Diazid	<i>trans</i> -Diazido(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)eisen(III)
DNA	Desoxyribonukleinsäure (<i>engl.</i> : deoxyribonucleic acid)
FFCF	Frequenz-Frequenz-Korrelations-Funktion
fs	Femtosekunden
FT	Fourier-Transformierte
He:Ne	Helium-Neon
IR	infrarot
IVR	Intramolekulare Schwingungsenergiumenteilung (<i>engl.</i> : intramolecular vibrational energy redistribution)
LT	Lebensdauer (<i>engl.</i> : life time)
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (<i>engl.</i> : mercury cadmium telluride)
MD	molekulardynamisch
MeOH	Methanol
Monoazid	Azido(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-1-acetato)eisen(III)
NLS	Nodal- oder Nullliniensteigung (<i>engl.</i> : nodal/zero line slope)
OD	optische Dichte
OPA	optisch parametrischer Verstärker (<i>engl.</i> : optical parametric amplifier)
QM/MM	quantenmechanisch-molekularmechanisch
V-VL-Transfer	Schwingungs-zu-Schwingungs-Librationsenergi transfer (<i>engl.</i> : vibration-to-vibration-libration energy transfer)

Δ-V-VL/T	temperaturinduzierter Schwingungs-zu-Schwingungs-Librations/Translationsenergietransfer (<i>engl.</i> : thermally-assisted vibration-to-vibration-libration/translation energy transfer)
Ti:Sa	Titan-Saphir
TOPAS	„Travelling Wave Optical Parametrical Amplifier“
UV	ultraviolett
VER	Schwingungsenergierelaxation (<i>engl.</i> : vibrational energy relaxation)

Zusammenfassung

Die charakteristische, starke Resonanz dreiatomiger Pseudohalogenide im Frequenzbereich von 2000 cm^{-1} wurde als spektrale Sonde verwendet, um ultraschnelle Vorgänge in kondensierter Materie aufzuklären. Dazu wurden Lösungen des Thiocyanat-Anions in gewöhnlichem und schwerem Wasser bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen mittels Infrarot(IR)-Pump-Probe-Spektroskopie vermessen. Basierend auf den experimentellen Daten gelang es, ein Modell für den Schwingungsrelaxationsmechanismus zu entwickeln, welches die beobachtete gegenläufige Entwicklung der Schwingungsrelaxationskonstante mit steigender Temperatur in den verwendeten isotopologen Lösungsmitteln erklärt. Auf Fermis Goldener Regel gründend, berücksichtigt das Modell den spektralen Hintergrund des Lösungsmittels als ein Kontinuum, in welches die überschüssige Schwingungsenergie dissipiert wird. Temperaturinduzierte Änderungen der Zustandsdichte des Kontinuums erklären dabei die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Schwingungsrelaxation. Weiterhin erlaubt das Modell die Kopplung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem für verschiedene Pseudohalogenid-Wasser-Systeme miteinander zu vergleichen, da die Kopplungsmatrixelemente aus Fermis Goldener Regel für verschiedene Pseudohalogenid-Wasser-Systeme relativ zueinander bestimmt werden konnten.

Zudem wurde die spektrale Diffusion innerhalb der ν_3 -Resonanz von Thiocyanat-Ionen in D_2O mittels temperaturabhängiger zweidimensionaler(2D)-IR-Spektroskopie untersucht. Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen konnte herausgefunden werden, dass der Freiheitsgrad der Libration der Lösungsmittelmoleküle innerhalb der Solvathülle den Prozess der spektralen Diffusion innerhalb der untersuchten IR-Resonanz wesentlich bestimmt.

Weiterhin wurden auch Experimente mit Verbindungen durchgeführt, die Pseudohalogenid-Gruppen beziehungsweise Liganden enthalten. Einerseits waren in diesem Zusammenhang azid-markierte Nucleoside Gegenstand von Untersuchungen, andererseits fanden Studien zu ultraschnellen Dynamiken in Azido-Eisenkomplexen statt. In Ersteren lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Schwingungsenergierelaxation nach Anregung der asymmetrischen Stretschwiegung der Azid-Gruppe sowie der spektralen Diffusion innerhalb der IR-Resonanz. Dabei

konnte festgestellt werden, dass für die Schwingungsenergierelaxation aufgrund der Ähnlichkeit der Relaxationszeit in verschiedenen Lösungsmitteln intramolekulare Relaxationspfade herangezogen werden müssen. Die Dynamik der spektralen Diffusion kann dagegen durch das Lösungsmittel beeinflusst werden, wobei der Einfluss entscheidend davon abzuhängen scheint, an welcher Stelle des Nucleosids die Azid-Gruppe lokalisiert ist.

Studien von Azido-Eisenkomplexen fanden an den Komplexverbindungen *trans*-Di-azido(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)eisen(III)hexafluorophosphat sowie Azido(1,4,-8,11-tetraazacyclotetradecan-1-acetato)eisen(III)hexafluorophosphat gelöst in Acetonitril statt. Die Komplexkationen sind als Vorläuferverbindungen für die Erzeugung von hochvalentem Eisen relevant. Der Fokus lag in dieser Arbeit auf der Erforschung der spektralen Diffusion innerhalb der IR-Resonanz der Komplexkationen bei etwa 2050 cm^{-1} mittels 2D-IR-Spektroskopie sowie auf der Ergründung eines Mechanismus für die Schwingungsrelaxation nach Anregung dieser Bande. Als interne Referenz wurden auch freie Azid-Ionen in Acetonitril untersucht. Für beide Komplexkationen konnte ein äquivalenter, kombiniert intra- und intermolekularer Relaxationspfad für die Energierelaxation gefunden werden, der die biexponentielle Relaxationskinetik beschreibt. Interessanterweise ist die spektrale Diffusion in beiden Komplexen dagegen komplett verschieden. Während sie für das Monoazid auf der Zeitskala des Experiments eingefroren erscheint, findet sie für das Diazid mit einer Zeitkonstante von etwa 1 ps statt. Gestützt durch quantenchemische Rechnungen konnten hierfür intramolekulare Ursachen, in Form verschiedener Minimumkonformationen mit unterschiedlicher IR-Aktivität sowie ein dynamischer Symmetriebruch der globalen Minimumstruktur im Diazid mit Inversionssymmetrie ausgemacht werden.

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Ultrakurzzeitspektroskopie bei der Aufklärung extrem schneller chemischer und biochemischer Prozesse auf der Piko- und Femtosekundenzeitskala als essentielle Untersuchungsmethode etabliert.^{1–14} Hierbei stehen je nach Spektralbereich eine Vielzahl von Techniken zur Verfügung.^{4,11,12,15–26} Im infraroten Spektralbereich sind dabei besonders die Femtosekunden-IR-Pump-Probe-Spektroskopie und die zweidimensionale Femtosekunden-IR-Spektroskopie (fs:2D-IR-Spektroskopie) hervorzuheben.^{19,27–29} Insbesondere in kondensierter Materie hat es sich in der IR-Spektroskopie als sinnvoll erwiesen, spektrale Sonden für die Aufklärung von ultraschnellen Prozessen einzusetzen, da diese aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften besonders gut mit der eingestrahlten infraroten Strahlung wechselwirken.^{30–36} Hierbei haben sich dreiatomige Pseudohalogenide wie das Azid (N_3^-), das Cyanat (OCN^-) oder das Thiocyanat (SCN^-) bewährt. Sie besitzen eine starke, charakteristische Wechselwirkung mit IR-Strahlung, die sich durch eine Anregung einer Stretschwung bei etwa 2000 cm^{-1} äußert.^{31,34,36–38} Dabei ist die Anwendung der beschriebenen Resonanz als spektrale Sonde keinesfalls auf die Verwendung der unbundenen ionischen Form beschränkt. Auch organische Verbindungen, welche Pseudohalogenide als funktionelle Gruppen enthalten, oder anorganische Komplexe mit Pseudohalogeniden als Komplexliganden weisen in der Regel eine charakteristische, starke Wechselwirkung mit IR-Strahlung im entsprechenden Spektralbereich auf.^{36,39–43}

Die Schwingungsspektroskopie insbesondere der dreiatomigen Pseudohalogenid-Ionen in kondensierter Materie ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen der letzten Jahrzehnte gewesen.^{30,31,44–46} Die Lösungen dienen als Modell-Systeme für die Untersuchung der dynamischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Anion. Vor allem wässrige Lösungen mit ihrem starken intermolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk sind Gegenstand einer Vielzahl von Arbeiten und damit verbunden die Erforschung der Einbindung des solvatisierten Ions in das dynamische Wasserstoffbrückennetzwerk von Wasser.^{30,31,37,45–52} Im Rahmen dieser Studien werden Phänomene wie z.B. die Dynamik innerhalb der Solvathülle des Anions und der Prozess der Schwingungsenergierelaxation (VER) innerhalb des Wasserstoffbrückennetwerks des Lösungsmittels betrachtet. Die Vielzahl der experimentellen und theoretischen Studi-

en befassen sich meist mit der ν_3 -Streckschwingung des Gelösten und untersuchten die Schwingungsenergierelaxation nach deren Anregung oder die spektrale Diffusion innerhalb der Schwingungsbande.^{31,37,44–46,49,53–60} Zwei der Systeme, die in diesem Kontext untersucht wurden und auch Gegenstand dieser Arbeit sind, sind wässrige Lösungen von Thiocyanat- und Azid-Ionen (N_3^-).

Die ersten Arbeiten, die diese und weitere Systeme aus Pseudohalogenid-Ionen und Lösungsmittel behandeln, stammen von Hochstrasser und Mitarbeitern und geben Zeitkonstanten für die Schwingungsrelaxation sowie die Reorientierungsrelaxation nach Anregung der ν_3 -Bande an.^{44,53} Auffällig ist bereits hier die Sonderstellung des Thiocyanats. Dessen Schwingungsrelaxation verläuft stets langsamer als die der isovalenz-elektronischen Ionen N_3^- und OCN^- . So beträgt die Zeitkonstante der Relaxation für SCN^- in deuteriertem Wasser 18.3 ps, während für das Azid-Ion im gleichen Lösungsmittel lediglich 2.4 ps gemessen wurden. Die Ergebnisse werden mit der besonderen Stellung des Thiocyanatas hinsichtlich Ladungsverteilung, Gestalt der Normalmoden und Polarisierbarkeit im Verhältnis zu den anderen beiden Pseudohalogeniden erklärt. Die besondere Stellung des Thiocyanat-Ions gilt auch für den Aspekt der Solvatochromie. So beobachtet man für die Ionen N_3^- und OCN^- eine hypsochrome Verschiebung der Frequenz der ν_3 -Streckschwingung beim Übergang von der Gasphase in die flüssige Phase, während für SCN^- die Frequenz kaum durch die Umgebung beeinflusst zu sein scheint.^{31,44,61–64} Dabei ist die Blauverschiebung der Erstgenannten insbesondere in protischen Lösungsmitteln stark ausgeprägt. Die Ergebnisse werden durch Arbeiten von Owrtusky und Mitarbeitern zum Verhalten von Pseudohalogenid-Wasser-Systemen in reversen Mizellen bestätigt. Dabei wird berichtet, dass die Zentralfrequenz der ν_3 -Streckschwingung für SCN^- weniger sensitiv auf das Konzentrationsverhältnis von Wasser und Mizellenbildner reagiert als im Fall von N_3^- und OCN^- .⁵⁶

In letzterer Studie wird auch erstmals die Schwingungsrelaxationszeit der ν_3 -Streckschwingung von SCN^- in Wasser angegeben. Sie ist mit 2.7 ps um nahezu eine Größenordnung schneller als in deuteriertem Wasser. Dieser Wert wird von Lian und Mitarbeitern bestätigt, wobei zusätzlich verschiedene Isotopomere des Thiocyanats in den Pump-Probe-Experimenten vermessen wurden.³¹ Da auch für die anderen genannten dreiatomigen Pseudohalogenide eine Diskrepanz zwischen den Schwingungsrelaxationszeiten in schwerem und gewöhnlichem Wasser vorliegt,^{44,56} wurde in der Studie die Frage nach dem Schwingungsenergierelaxationsmechanismus gestellt und dabei die Rolle des Lösungsmittelhintergrunds für die Schwingungsrelaxation diskutiert. In normalem Wasser überlagert die Resonanz der Pseudohalogenide eine breite Bande, die aus der Kombinationsanregung der Libration und der Biegeschwingung ($\nu_B + \nu_L$) der Wassermoleküle resultiert. Dieser Hintergrund fehlt in schwerem Wasser aufgrund der

isotopenbedingten Rotverschiebungen der Banden, stattdessen sind die Resonanzen der ν_3 -Streckschwingungen der gelösten Ionen direkt neben der intensiven Streckschwingungsbande (ν_S) des Lösungsmittels lokalisiert.^{31,44,58}

Eine vollständige Aufklärung des Schwingungsrelaxationsmechanismus konnte jedoch bisher auch mit Hilfe zahlreicher molekulardynamischer Simulationen nicht erreicht werden. Er ist daher Gegenstand zahlreicher Diskussionen.^{31,40,46,58,59,65} Vöhringer und Mitarbeiter versuchten erstmals, die thermodynamischen Bedingungen der untersuchten Lösungen systematisch zu variieren.⁴⁶ Für das System $\text{N}_3^-/\text{H}_2\text{O}$ wurde die Schwingungsrelaxation erstmals bis in den Bereich des überkritischen Zustands des Lösungsmittels untersucht. Dabei wird berichtet, dass die Schwingungsrelaxation entlang einer Isobaren bei steigender Temperatur langsamer wird. Dieses aufgrund der steigenden thermischen Energie und zunehmenden Fluktuationen im System anomal erscheinende Verhalten wird mit einer Abnahme der Lösungsmitteldichte bei isobarer Temperaturerhöhung erklärt. Eine vollständige Aufklärung des Relaxationsmechanismus konnte aber dennoch nicht gegeben werden, auch weil Studien weiterer Pseudohalogenide bei veränderten thermodynamischen Bedingungen zum Vergleich rar sind.⁴⁵ Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit die Systeme $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$, $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ mittels IR-Pump-Probe-Spektroskopie untersucht werden und dabei die thermodynamischen Bedingungen verändert werden. Dabei wird die Temperatur entlang einer Isobaren oberhalb des kritischen Drucks des Lösungsmittels erhöht, sodass flüssige Lösungen über einen weiten Dichtebereich bis hin zur überkritischen Phase realisiert werden können. Die systematische Veränderung der thermodynamischen Zustandsvariablen erlaubt damit einhergehend die gezielte Veränderung der Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittelnetzwerk und dem gelösten Ion.

Frequenzfluktuationen innerhalb der ν_3 -Bande der Pseudohalogenide in polaren Lösungsmitteln wurden von Tominaga und Mitarbeitern mittels Drei-Photonen-Echo-Spektroskopie ausführlich untersucht.^{45,49,50,55} In wässriger Lösung wird dabei in der Regel ein biexponentieller Ansatz zur Beschreibung des Abklingens der Frequenz-Frequenz-Korrelations-Funktion (FFCF) gewählt, um die experimentellen Daten zu reproduzieren. Insbesondere eine der Komponenten mit einer Zeitkonstanten von etwa 1 ps ist interessant, da sie häufig mit dem Knüpfen und Brechen von Wasserstoffbrücken zwischen Lösungsmittel und gelöstem Ion assoziiert wird.⁵⁴ Im Rahmen dieser Arbeit soll die FFCF des Systems $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ für verschiedene thermodynamische Bedingungen mittels temperaturabhängiger 2D-IR-Spektroskopie untersucht werden, indem die erhaltenen Spektren einer Nodalliniensteigungsanalyse (NLS-Analyse) unterzogen werden.

Wie bereits erwähnt, ist die Anwendung von dreiatomigen Pseudohalogeniden als spek-

trale Sonde für ultraschnelle Dynamiken in kondensierter Materie nicht nur auf die ionische Form beschränkt. Organische Moleküle mit entsprechenden funktionellen Gruppen wurden unter anderem von Tucker *et al.* mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie untersucht.³⁶ Dabei wurde ein Nucleosid mittels einer Azid-Gruppe spektroskopisch markiert und die Wechselwirkung des markierten Moleküls mit verschiedenen Lösungsmittelumgebungen über die charakteristische Azid-Resonanz im Bereich von 2000 cm^{-1} untersucht. In der Folgezeit wurde diese Anwendung fortgeführt und auf andere organische und bioorganische Moleküle erweitert.^{39,43,66} Die Relevanz der Arbeiten besteht darin, die Azid-Gruppe hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als spektrale Sonde zu testen, um sie später auch in längeren DNA-Sequenzen als Reporter für Änderungen in der Umgebung der Azid-Gruppe zu nutzen. In der vorliegenden Arbeit soll in diesem Zusammenhang das Nucleosid 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin gelöst in leichtem und schwerem Wasser untersucht werden. Außerdem werden Studien von 2-Azidoadenosin gelöst in Methanol präsentiert, bei denen erstmals ein an der Nucleobase markiertes Nucleosid mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie vermessen wird.

Studien, in denen Übergangsmetallkomplexe mit IR-aktiven Liganden wie den Pseudohalogeniden mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie untersucht wurden, sind ebenfalls beschrieben.^{40,67–70} Dabei liegt das Augenmerk einerseits auf der Aufklärung des Schwingungsenergierelaxationsmechanismus, andererseits wurde die spektrale Diffusion innerhalb der inhomogen verbreiterten Absorptionsbande untersucht. Übergangsmetallpseudohalogenid-Komplexe wurden auch in dieser Arbeit untersucht. Die verwendeten Komplexe sind das *trans*-Diazido(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)eisen(III)-hexafluorophosphat ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3)_2\text{cyclam}]\text{PF}_6$, **1**) und das ähnliche, nur einen Azido-Liganden enthaltende Azido(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-1-acetato)eisen(III)-hexafluorophosphat ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3)\text{cyclam}-\text{ac}]\text{PF}_6$, **2**). Die Strukturformeln der Kationen sind in Abbildung 1.1 gezeigt. Die Komplexe wurden bereits zur photolytischen Erzeugung von kurzlebigen Eisenverbindungen der Oxidationsstufe +V in Acetonitril genutzt. Dabei diente die Azid-Bande als spektrale Sonde für die photochemische Spaltung der Ausgangsverbindung.^{41,42,71}

Die Erzeugung solcher hochvalenter Eisenverbindungen ist von enormer Bedeutung, da Eisen in hohen Oxidationsstufen eine Schlüsselrolle in einer Reihe von katalytischen Reaktionen zugeschrieben wird.^{72–75} Als Beispiele seien hier einerseits biochemische Prozesse wie die oxidative Umwandlung von C-H-Bindungen mittels des Enzyms Cytochrom 450 genannt^{76,77}, andererseits sei auf die industriell angewandte Aktivierung von Distickstoff mittels Haber-Bosch-Verfahren verwiesen.^{78–80} Die oben genannten Verbindungen sind, wie in der Literatur beschrieben, in der Lage, durch UV-induzierte homolytische Stickstoff-Stickstoff-Bindungsspaltung Eisen in hohen Oxidationsstufen

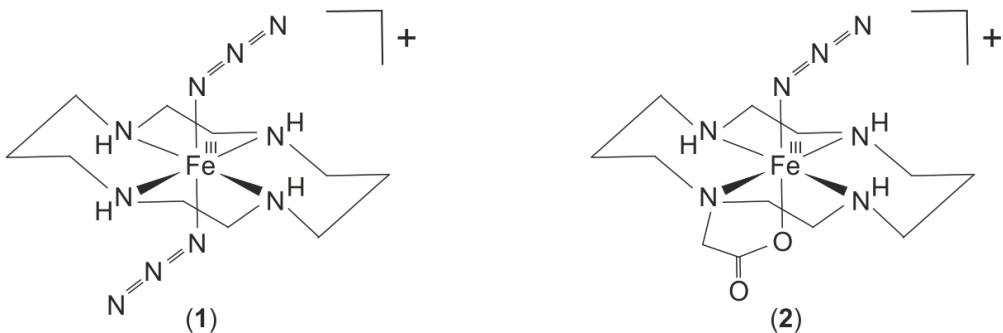


Abbildung 1.1: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexkationen *trans*-Di-azido(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)eisen(III) (**1**) und Azido(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-1-acetato)eisen(III) (**2**). Das zugehörige Anion ist jeweils Hexafluorophosphat (PF_6^-).

als Nitrido-Eisenkomplexe zu liefern.^{41,42,71,81} Bedingt durch die Ausgangsverbindung verbleibt jedoch ein oktaedrisches Ligandenfeld um das Eisenzentrum, was die resultierenden Komplexe im Verhältnis zu Nitrido-Eisenkomplexen in tetraedrischer Umgebung instabil macht und zeitaufgelöste Techniken oder besondere Bedingungen für deren Erforschung erfordert.⁸⁰⁻⁸⁵ Die Bedeutung der erzeugten Komplexe für das Verständnis katalytischer Zyklen ist durchaus gegeben, zumal die Generierung unter technisch und physiologisch relevanten Bedingungen (Umgebungstemperatur, Erzeugung in Lösung) erfolgt.^{41,42,71} Die beschriebene UV-induzierte Erzeugung hochvalenter Eisenverbindungen unterliegt allerdings einer Konkurrenzreaktion, bei der eine Azid-Gruppe als Ganzes abgespalten wird und die vakante Stelle der Ligandensphäre beispielsweise durch Lösungsmittelmoleküle gefüllt wird. Dabei hat sich gezeigt, dass die Effizienz der Erzeugungsreaktion der Nitrido-Eisenkomplexe erhöht werden kann, wenn die Anregungswellenlänge erniedrigt wird.⁸¹

Aufgrund der beschriebenen Bedeutung ist es erforderlich, die homolytische Bindungsspaltung in diesen Komplexen umfassend zu verstehen und damit möglicherweise besser zu kontrollieren. Die beschriebene Reaktion verläuft entlang der Bindungssachse der Stickstoffatome innerhalb eines Azid-Liganden in (**1**) und (**2**). Untersucht man also die asymmetrische Strettschwingung der Azid-Liganden, die bei etwa 2000 cm^{-1} liegt und deren Schwingungscoordinate im Wesentlichen entlang der beschriebenen Achse verläuft, sind neue Erkenntnisse zum Ablauf der homolytischen Bindungsspaltung möglich. Die Charakterisierung der entsprechenden Schwingungsbanden von (**1**) und (**2**) mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie in Acetonitril soll daher im Rahmen dieser Arbeit erfolgen. Dabei wird die Schwingungsrelaxation nach Anregung der jeweiligen Bande sowie die spektrale Diffusion innerhalb der Banden analysiert. Zum Vergleich wird zusätzlich das in Acetonitril gut lösliche Tetra-*n*-Butylammoniumazid

1 Einleitung

($[N(n-Bu)_4]N_3$) verwendet, um gelöste Azid-Ionen im entsprechenden Lösungsmittel als Referenz zu vermessen.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel soll auf die wesentlichen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit eingegangen werden. Dabei sind die einzelnen Abschnitte stets auf die Darstellung der wichtigsten Zusammenhänge beschränkt. Für eine tiefer gehende Erklärung ist jeweils auf die Literatur verwiesen.

2.1 Molekülschwingungen

Die IR-Spektroskopie behandelt die Wechselwirkung zwischen infraroter Strahlung und Materie. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 5000 nm liegt im Bereich des mittleren Infrarots. Dieses ist in der Lage, Schwingungen in Molekülen anzuregen, da die hierfür benötigten Energien mit denen der Photonen dieses Spektralbereichs übereinstimmen.⁸⁶⁻⁸⁸

Molekülschwingungen können auf das Auftreten von anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen den Atomen einer Bindung zurückgeführt werden. Für einen Zweiatomer kann dies modellhaft durch eine Feder dargestellt werden, welche die Bindung symbolisiert. Die Situation ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht. Wird das Molekül aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkt und dann sich selbst überlassen, überwiegen zunächst die anziehenden Kräfte. Liegt ein harmonisches Potential vor, sorgt eine der Auslenkung proportionale Kraft für eine Rückkehr in die Gleichgewichtslage. Das Überschwingen über die Gleichgewichtslage hinaus wird im Anschluss kompensiert durch eine rücktreibende Kraft aufgrund der Abstoßung beider Atome bei zu großer Annäherung. Durch Lösen der stationären Schrödingergleichung für ein harmonisches Potential der Form

$$V(R) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2, \quad (2.1)$$

wie in Abbildung 2.1 gezeigt, mit k als Kraftkonstante, R_0 als Gleichgewichtsabstand und variablem Abstand R , ergeben sich Hermitesche Funktionen als Lösungen der Differentialgleichung.^{87,89,90} Die zugehörigen Energieeigenwerte ergeben sich als Eigenwerte

des Hamilton-Operators zu äquidistanten Energieniveaus mit einer von Null verschiedenen Nullpunktsenergie gemäß^{89–91}

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.2)$$

Dabei ist n eine natürliche Zahl einschließlich null, h ist das Plancksche Wirkungsquantum und ν_0 ist die Eigenfrequenz des Oszillators. Sie bestimmt sich aus der reduzierten Masse $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ und der Kraftkonstanten k des Oszillators gemäß:

$$\nu_0 = \frac{\sqrt{k/M}}{2\pi} \quad (2.3)$$

Durch diesen Zusammenhang wird klar, dass Bindungen mit großen Kraftkonstanten beziehungsweise Bindungen mit leichten Atomen tendenziell höhere Eigenfrequenzen besitzen.

Im Gegensatz zum klassischen Oszillator, sind die Energiezustände im hier beschriebenen quantenmechanischen harmonischen Oszillator gequantelt. Außerdem kann dieser sich auch in klassisch verbotenen Bereichen aufhalten, da die Wellenfunktion an den Rändern asymptotisch gegen Null strebt. Für eine genaue Darstellung der Wellenfunktionen eines harmonischen Oszillators sowie den zugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten sei auf die Literatur verwiesen.^{89–91}

Reale Potentiale können jedoch nur im Bereich kleiner Auslenkungen als harmonisch angenähert werden. Eine bessere Beschreibung realer Potentialverläufe bietet beispielsweise das Morse-Potential⁹², wie es ebenfalls in Abbildung 2.1 gezeigt ist. Hierbei wird im Bereich großer Auslenkungen eine Dissoziation des Moleküls ermöglicht, indem der Gradient des Potentials mit zunehmendem Kernabstand verschwindet. Die abstoßenden Kräfte werden durch einen steileren Potentialverlauf im Bereich geringer Abstände erhöht. Mathematisch kann das Morse-Potential wie folgt formuliert werden:

$$V(R) = D_e \left(1 - e^{-a(R-R_e)} \right)^2 \quad (2.4)$$

Dabei ist D_e die Dissoziationsenergie des Moleküls, R_e der Gleichgewichtsabstand und a eine Konstante zum Anpassen des Potentials. Durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung des Morse-Oszillators ergeben sich ebenfalls diskrete Energieniveaus. Diese sind nun aber nicht mehr äquidistant, sondern genügen der Relation

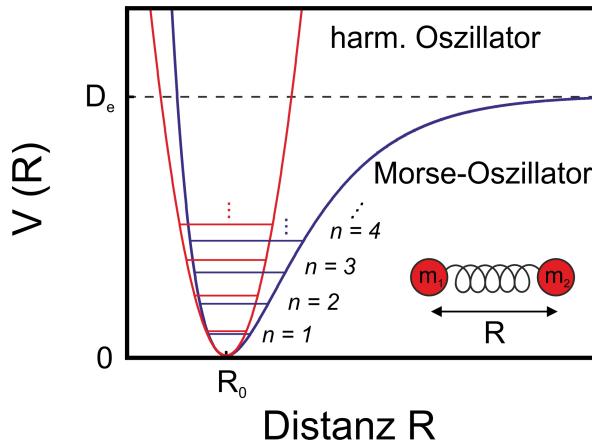


Abbildung 2.1: Schematische Potentialverläufe für den harmonischen Oszillatoren (rot) und den Morse-Oszillatoren (blau) mit zugehörigen Energieniveaus für die ersten vier Eigenzustände. Im harm. Oszillatoren existieren äquidistante Niveaus, während im Morse-Oszillatoren die Energieabstände mit zunehmender Quantenzahl kleiner werden. Das Bild im rechten unteren Bereich symbolisiert das zugrunde liegende Modell zweier Atome der Massen m_1 und m_2 , die den Abstand R besitzen und mit einer Feder verbunden sind.

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2\nu^2}{4D_e} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.5)$$

mit der aus dem Potentialverlauf ableitbaren Eigenfrequenz des Morse-Oszillators:⁹³

$$\nu_0 = \frac{a\sqrt{2D_e/\mu}}{2\pi} \quad (2.6)$$

Zu Erwähnen ist weiterhin, dass die Anzahl der Energieniveaus für den Morse-Oszillatoren im Gegensatz zum harmonischen Potentialverlauf endlich ist. Das Morse-Potential ist aber nur ein Beispiel eines anharmonischen Potentials zur Darstellung realer Potentialverläufe. Weitere Möglichkeiten bieten das Lennard-Jones-Potential oder das Lippincott-Schröder-Potential, welches mit seinem nicht-monotonen Potentialverlauf häufig zur Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen verwendet wird.^{88,94–96}

In gewinkelten, N-atomigen Molekülen liegen $3N - 6$ vibronische Freiheitsgrade vor. Es lässt sich dann aus den massegewichteten Koordinaten der Atome des Moleküls

$$q_i = \sqrt{m_i}(x_i - x_{0i}) \quad (2.7)$$

eine entsprechende Anzahl an linear unabhängigen Normalmoden Q konstruieren, wenn die Taylor-Entwicklung des Potentials als Funktion der massegewichteten Koordinaten nach den quadratischen Termen abgebrochen wird.^{90,93} Dabei beschreibt m_i die Masse eines Atoms und die Differenz $x_i - x_{0i}$ die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage. Nach dem Übergang zu Normalmoden wird das Potential häufig nicht mehr als Funktion der Auslenkung eines bestimmten Bindungsabstand formuliert, sondern als Funktion einer Schwingungscoordinate Q_i , welche die Auslenkung verschiedener an der Normalmode beteiligter Atome aus der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls beinhaltet. Für eine genaue Behandlung sowie die Herleitung von Normalmoden sei auf die genannte Literatur verwiesen.^{89,90,93}

Normalmoden können zwar prinzipiell über das gesamte Molekül delokalisiert sein, sind beim Vorhandensein von funktionellen Gruppen aber häufig in bestimmten Teilen des Moleküls lokalisiert. Das bedeutet, dass eine funktionelle Gruppe eines Moleküls im Wesentlichen zu dieser Normalmode beiträgt, während andere Atome des Moleküls keinen nennenswerten Beitrag besitzen. Ein Beispiel bildet die für diese Arbeit relevante asymmetrische Stretschwiegung von Azid-Ionen. Diese ist in Abbildung 2.2 zusammen mit der ebenfalls relevanten Nitrilstretschwiegung des Thiocyanat-Ions gezeigt. Ist die Azid-Gruppe beispielsweise in einem organischen Molekül als funktionelle Gruppe enthalten oder fungiert als Komplex-Ligand, ändern sich die Beiträge der Stickstoffatome zur Schwingungscoordinate Q_i im Verhältnis zum freien Ion zwar geringfügig, man findet jedoch sowohl für das freie Ion als auch für die Verbindungen mindestens eine Normalmode mit einer charakteristischen Frequenz bei etwa 2000 cm^{-1} , die auf die Bewegung der Atome innerhalb der Azid-Gruppe zurückgeht.



Abbildung 2.2: Schematische Darstellungen der asymmetrischen Stretschwiegung des Azid-Ions (a) und der Nitrilstretschwiegung des Thiocyanat-Ions (b). Stickstoffatome sind in blau, das Kohlenstoffatom in grau und das Schwefelatom in gelb dargestellt. Beide Atome sind einfach negativ geladen. Die Frequenzen liegen je nach Umgebung bei etwa 2000 cm^{-1} . Die Benennung folgt dabei der allgemeinen Konvention $\nu_1 = \nu_{ss}$ (symmetrische Stretschwiegung), $\nu_2 = \nu_{bs}$ (Biegeschwiegung) $\nu_3 = \nu_{as}$ (asymmetrische Stretschwiegung) für den Fall des Azids und $\nu_1 = \nu_{SC}$ (Schwefel-Kohlenstoff-Stretschwiegung), $\nu_2 = \nu_{bs}$ (Biegeschwiegung) $\nu_3 = \nu_{CN}$ (Nitrilstretschwiegung) für den Fall des Thiocyanats.

Abbildung 2.3 zeigt einen Auszug aus der Schwingungsmannigfaltigkeit der beiden Ionen SCN^- und N_3^- und damit eine Übersicht der energetischen Lagen der vibronischen Eigenzustände der Ionen. Dabei sind auch Kombinationstöne berücksichtigt, die durch Linearkombination der Normalmoden entstehen. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Fundamentalanregungen der ν_3 -Bande sind hervorgehoben.

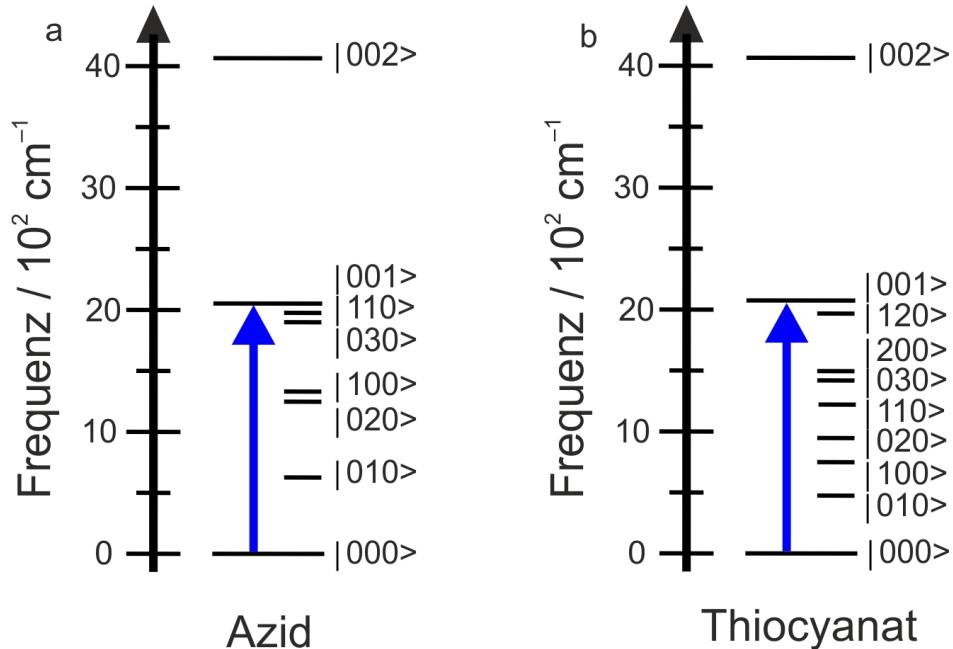


Abbildung 2.3: Schwingungsmannigfaltigkeit von N_3^- (a) und SCN^- (b) basierend auf Daten von Lian und Mitarbeitern sowie weiteren spektroskopischen Arbeiten^{31,97–99}. Die Schwingungsenergieniveaus sind klassifiziert in der Basis $|ijk\rangle = |\nu_1 \nu_2 \nu_3\rangle$. Der durchgezogene blaue Pfeil markiert die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Anregung.

2.2 Schwingungsspektroskopie

Wie bereits erwähnt können Schwingungen in Molekülen durch infrarote Strahlung angeregt werden. Jedoch sind nicht alle Schwingungen innerhalb eines Moleküls IR-aktiv. Dabei gilt die Aussage, dass eine Schwingung dann IR-aktiv ist, wenn sich das Dipolmoment des Moleküls entlang der Schwingungscoordinate ändert.^{87,88} Das Dipolmoment einer Moleküls μ ist allgemein definiert als

$$\vec{\mu} = \sum_i \delta_i \cdot \vec{r}_i, \quad (2.8)$$

wobei δ_i die Partialladung des Atoms i des Moleküls mit dem Abstand r_i zum Massenschwerpunkt ist. Das oben genannte Kriterium für die IR-Aktivität lässt sich quantenchemisch folgendermaßen begründen. Zunächst gilt allgemein die Forderung

$$\langle \psi_m^* | \hat{\mu} | \psi_n \rangle \stackrel{!}{\neq} 0 \quad (2.9)$$

für die IR-Aktivität des Übergangs $n \rightarrow m$.^{90,100} Dabei sind ψ_n und ψ_m die Wellenfunktionen der am Übergang beteiligten Zustände. $\hat{\mu}$ bezeichnet den Dipolmomentoperator, der multiplikativ ist und damit mit dem Dipolmoment gleichzusetzen ist.

Durch eine Taylor-Entwicklung des Dipolmoments für eine Auslenkung aus der Gleichgewichtslage entlang der Schwingungscoordinate q_i mit Abbruch nach dem linearen Glied

$$\mu(q_i) = \mu_{eq} + \left(\frac{d\mu}{dq_i} \right)_{eq} \cdot (q_i) \quad (2.10)$$

ergibt sich nach Einsetzen in Gleichung 2.9:⁹³

$$\langle \psi_m^* | \hat{\mu} | \psi_n \rangle = \mu_{eq} \underbrace{\langle \psi_m^* | \psi_n \rangle}_{=0} + \underbrace{\left(\frac{d\mu}{dq_i} \right)_{eq}}_{\stackrel{!}{\neq} 0} \langle \psi_m^* | q_i | \psi_n \rangle = \mu_{mn} \stackrel{!}{\neq} 0 \quad (2.11)$$

Da der erste Summand auf der rechten Seite von Gleichung 2.11 aufgrund der Orthogonalität der Eigenfunktionen verschwindet, bestimmt also der zweite Summand in Gleichung 2.11 das Übergangsdipolmoment μ_{mn} , welches für einen erlaubten Übergang ungleich null sein muss. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn sich das Dipolmoment entlang der Schwingungscoordinate ändert. Dabei kann sich das Dipolmoment natürlich auch ausgehend von null ändern, sodass auch in Molekülen, die kein permanentes Dipolmoment besitzen, IR-aktive Normalmoden vorhanden sein können. Das Übergangsdipolmoment wird außerdem bestimmt durch das in Gleichung 2.11 gegebene Integral. Es bestimmt die Auswahlregeln für die Schwingungsspektroskopie. So ergibt sich, dass in einem harmonischen Potential nur Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$ erlaubt sind, während in anharmonischen Potentialen auch Obertöne möglich sind.^{93,96} Wird in Gleichung 2.10 die Abhängigkeit des Dipolmoments von allen Normalmoden berücksichtigt und werden zusätzlich quadratische Terme in der Taylor-Entwicklung zugelassen, er-

geben sich durch die gemischten zweiten Ableitungen des Dipolmoments nach den Schwingungskoordinaten auch die Möglichkeiten von Kombinationsanregungen.

Das Übergangsdipolmoment bestimmt aber nicht nur qualitativ, ob ein Übergang erlaubt ist, sondern kann auch quantitativ genutzt werden, um die Stärke eines Übergangs zu berechnen. Dabei gilt, dass das Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|\mu_{mn}|^2$ proportional ist zur Stärke des betrachteten Übergangs.

Neben den bisher beschriebenen Grundlagen der Absorptionsschwingungsspektroskopie können Schwingungen auch durch Schwingungs-Ramanspektroskopie untersucht werden. Dabei ist die spektrale Information in der inelastisch gestreuten Strahlung enthalten. Auswahlkriterium ist nun nicht mehr die Änderung des Dipolmoments entlang der Schwingungscoordinate, sondern die Änderung der Polarisierbarkeit α .⁸⁷ Für eine genauere Beschreibung der Herleitung und Aktivitätsanalyse von Normalmoden sei auf die Literatur verwiesen.¹⁰⁰

2.2.1 Statische Schwingungsspektroskopie

Statische IR-Spektren, also Spektren, die nur spektrale Information und keinerlei zeitliche Information enthalten, wurden mittels eines Fourier-Transform-IR-(FTIR)-Spektrometers aufgenommen. Dabei wird breitbandige Strahlung im mittleren IR-Bereich auf die Probe eingestrahlt und die Intensität der transmittierten Strahlung interferometrisch in der Ortsdomäne detektiert.^{101,102} Eine Fourier-Transformation liefert dann die spektral aufgelöste Intensitätsverteilung $I(\nu)$. Nach Division durch eine Referenzintensitätsverteilung $I_0(\nu)$ erhält man $T(\nu)$ als die frequenzabhängige Transmission der Probe:

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (2.12)$$

Der negative dekadische Logarithmus der Transmission definiert die optische Dichte der Probe:

$$OD(\nu) := -\lg T(\nu) = \lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \quad (2.13)$$

Diese ist über das Lambert-Beersche Gesetz mit der Konzentration des absorbierenden Materials innerhalb der Messzelle c und der Schichtdicke der Zelle d verknüpft:⁹³

$$OD(\nu) = \epsilon(\nu) \cdot c \cdot d \quad (2.14)$$

Dabei wird $\epsilon(\nu)$ als der dekadische Extinktionskoeffizient der Probe bezeichnet. Er ist frequenzabhängig und bestimmt damit im Wesentlichen die Gestalt des Spektrums einer Probe $OD(\nu)$.

Statische Schwingungsspektren wurden aber nicht nur mittels Absorptionsspektroskopie erhalten, sondern auch durch Vibrations-Raman-Spektroskopie.^{89,101} Bei dieser Methode wird monochromatische Strahlung im sichtbaren Spektralbereich auf die Probe eingestrahlt und im Anschluss das Streulicht spektral aufgelöst detektiert. Unterdrückt man das elastisch gestreute Licht hinreichend, findet man im Bereich des inelastisch gestreuten Lichts diskrete Banden, deren spektrale Verschiebung zur ursprünglich eingestrahlten Frequenz mit den Eigenfrequenzen der Probe übereinstimmt. Entscheidend ist, dass die IR-Absorptionsspektroskopie und die Raman-Schwingungsspektroskopie sich häufig gut ergänzen, da die Aktivitäten der Normalmoden unterschiedlich sein können. Für Moleküle mit Inversionszentrum gilt dabei ein Alternativverbot, nachdem in diesen Molekülen eine Normalschwingung nur entweder IR- oder Raman-aktiv sein kann.^{88,93}

Die bisherigen Betrachtungen erklären nicht, warum die in realen Spektren beobachtbaren Übergänge stets eine gewisse Breite aufweisen und keine scharfen Übergänge zu finden sind. Dies liegt an dem Phänomen der Linienverbreiterung. Dabei unterscheidet man zwischen homogener und inhomogener Linienverbreiterung. Die homogene Linienverbreiterung gilt für jeden Oszillator individuell in gleicher Weise und ist auf Effekte wie Druckverbreiterung oder natürliche Linienbreite zurückzuführen^{87,101}, während die inhomogene Linienverbreiterung auf unterschiedliche Umgebungen der Einzeloszillatoren zurückgeführt werden kann.^{19,103} Der Effekt ist somit in der Regel in kondensierter Phase zu finden. Jeder Oszillator besitzt hier eine individuelle Umgebung, die eine leichte Änderung der Schwingungsfrequenz hervorrufen kann. Die im Spektrum resultierende Bande ist dann eine Überlagerung aller homogen verbreiterten Banden der Einzeloszillatoren jeweils gewichtet damit, wie viele Oszillatoren des Ensembles eine bestimmte Umgebung besitzen. Dieser Effekt ist in Abbildung 2.4 illustriert.

2.2.2 IR-Pump-Probe-Spektroskopie

Das Prinzip der IR-Pump-Probe-Spektroskopie soll anhand Abbildung 2.5 veranschaulicht werden. Bevor Strahlung auf eine Probe trifft, befindet sich diese im thermischen

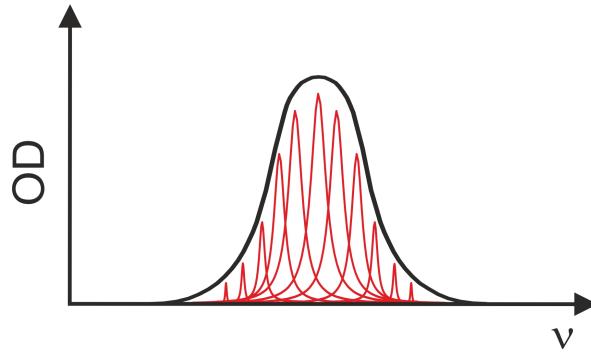


Abbildung 2.4: Inhomogene Linienverbreiterung, wie sie häufig in kondensierter Phase auftritt. Die gesamte Schwingungsbande (schwarz) setzt sich aus der Überlagerung der unterschiedlichen homogen verbreiterten Banden der Einzeloszillatoren (rot) zusammen.

Gleichgewicht. Die Schwingungsenergieniveaus sind nach dem Boltzmann-Gleichgewicht besetzt. Aufgrund der energetischen Lage der Niveaus ist bei Umgebungstemperatur, wie in Abbildung 2.5a gezeigt, in der Regel nur der Schwingungsgrundzustand signifikant besetzt.^{88,93}

Nimmt man mittels eines Signal- und Referenzpulses ein Absorptionsspektrum dieses Zustands auf, gleicht dies demjenigen, welches man aus statischen Absorptionsmessungen erhält. Zu einem Zeitpunkt, der den Nullpunkt des Experiments definiert, wird ein Pumppuls auf die Probe eingestrahlt und dadurch der erste angeregte Zustand bevölkert. Dies ist in Abbildung 2.5b schematisch gezeigt. Zu beachten ist, dass in Wirklichkeit die relative Besetzung des ersten angeregten Niveaus induziert durch den Pumppuls meist weitaus geringer ist.¹⁰⁴ Nimmt man nach einer Verzögerungszeit $T > 0$ nach diesem Pumpereignis optische Dichten der Probe auf (wiederum durch Einstrahlen eines Signal- und Referenzpulses), gleichen diese nicht mehr den statischen Absorptionsspektren. Zum einen ist die Intensität des Grundtons schwächer, da weniger Moleküle für die Grundzustandsabsorption zu Verfügung stehen. Dieser Effekt wird als Grundzustandsausbleichen bezeichnet. Zum anderen ist nun das erste angeregte Schwingungsniveau besetzt, sodass eine transiente Absorption vom ersten in den zweiten angeregten Zustand sichtbar wird. Abbildung 2.5c illustriert die beschriebenen Effekte. Bildet man die Differenz zwischen den optischen Dichten der angeregten Probe und der nicht-angeregten Probe, erhält man differentielle optische Dichten (ΔOD), in denen die transiente Absorption als positives und das Ausbleichen als negatives Signal zu finden sind. Einen weiteren negativen Signalbeitrag, der ebenfalls in Abbildung 2.5c gezeigt wird, stellt die stimulierten Emission vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand induziert durch den Probepuls dar. Der Beitrag verstärkt den Probepuls auf der Übergangsfrequenz des Grundtons und erscheint damit effektiv als zusätzlicher

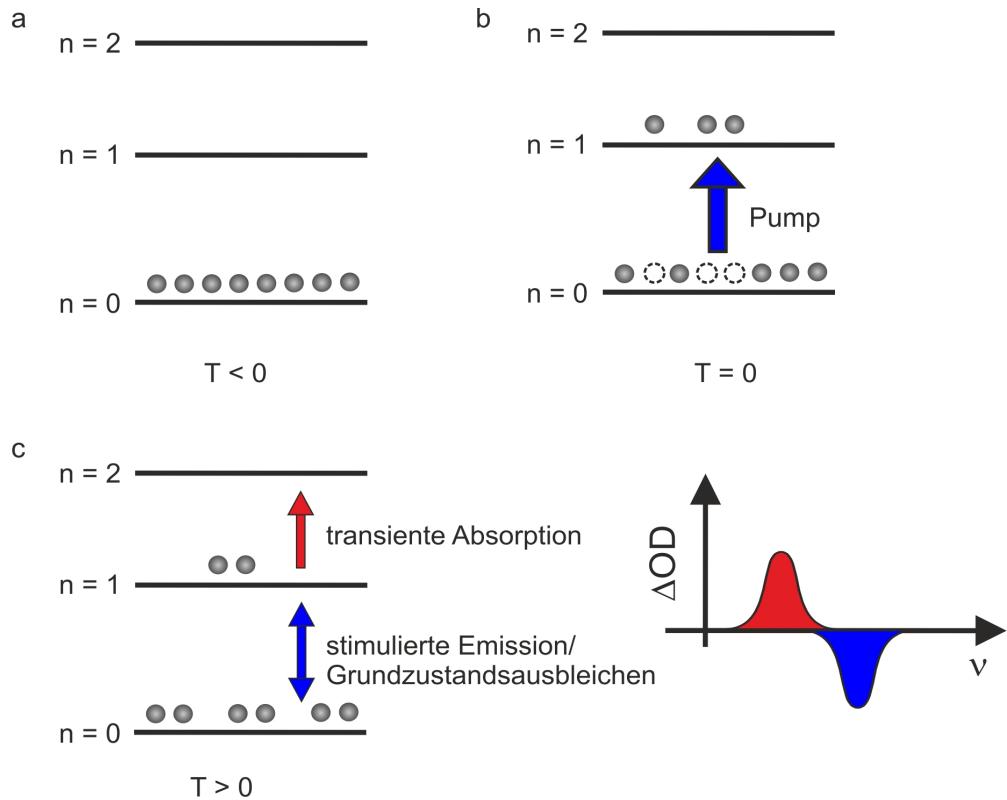


Abbildung 2.5: Die Probe befindet sich vor dem Pumpereignis ($T < 0$) im thermischen Gleichgewicht (a), welches durch einen intensiven Pumppuls zum Zeitpunkt $T = 0$ gestört wird (b). (c) Zusätzliche Signalbeiträge im transienten Spektrum nach Einstrahlung des Pumppulses ($T > 0$), gekennzeichnet durch einen roten Pfeil (transiente Absorption) und einen blauen Doppelpfeil (Ausbleichen und stimuliertes Emission).

negativer Signalbeitrag, deckungsgleich mit dem Grundzustandsausbleichen, im Differenzspektrum. Wichtig ist, dass die transienten Signalbeiträge nur sichtbar sind, wenn das betrachtete Schwingungspotential anharmonisch ist. Ansonsten würden sich die negativen und positiven Signalbeiträge exakt aufheben. Dies liegt daran, dass für ein harmonisches Potential die genannten Signalbeiträge zum einen alle bei derselben Frequenz lägen und zum anderen negative und positive transiente Signalbeiträge dieselbe Intensität besäßen. Letzteres liegt daran, dass es zwar zwei negative Signalbeiträge und nur einen positiven Signalbeitrag gibt, im harmonischen Oszillator jedoch die Stärke eines Übergangs mit der Quantenzahl des oberen Niveaus linear skaliert.⁹³ Damit ist die transiente Absorption doppelt so intensiv wie die beiden negativen Signalbeiträge im Einzelnen.

In der Regel wählt man nun verschiedene Verzögerungszeiten T und nimmt jeweils transiente Spektren der Probe auf. Sie nähern sich diese allmählich der Nulllinie, da der Probe zunehmend mehr Zeit gegeben wird, um ins thermische Gleichgewicht zurückzukehren. Voraussetzung ist natürlich, dass die Probe durch den Pumpuls nicht irreversibel geschädigt wird, sodass eine Rückkehr in das ursprüngliche thermische Gleichgewicht möglich ist. In der IR-Spektroskopie ist das in der Regel der Fall. Abbildung 2.6 illustriert den beschriebenen Relaxationsprozess exemplarisch für drei Verzögerungszeiten. Eine Darstellung der erhaltenen Maxima der transienten Absorption beziehungsweise des Grundzustandsausbleichens als Funktion der Verzögerungszeit T erlaubt dann Aussagen über die Schwingungsrelaxationszeit sowie die Lebensdauer des angeregten Schwingungszustands, aber auch über den Schwingungsrelaxationsmechanismus.

2.2.3 2D-IR-Spektroskopie - Phänomenologische Betrachtung

Die 2D-IR-Spektroskopie erlaubt es Korrelationen zwischen verschiedenen IR-aktiven Banden eines Moleküls beziehungsweise einer Probe zu finden.^{19,27,105} Am einfachsten stellt man sich die 2D-IR-Spektroskopie als Erweiterung der IR-Pump-Probe-Spektroskopie vor. Phänomenologisch entscheidend ist, dass ein 2D-IR-Spektrum, wie es im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurde, Informationen darüber liefert, was passiert, wenn ein Pumpuls spektral möglichst schmalbandig auf die Probe eingestrahlt und damit möglichst selektiv nur ein Übergang der Probe angeregt wird. Auf die verschiedenen Techniken zum Erhalt eines solchen Spektrums soll in späteren Kapiteln eingegangen werden. Dabei ist die Erzeugung eines spektral schmalbandigen Pumpulses nicht zwangsläufig notwendig, da Experimente in der Zeitdomäne äquivalente Ergebnisse liefern.¹⁰⁵ Für eine phänomenologische Betrachtung ist es aber sinnvoll, sich

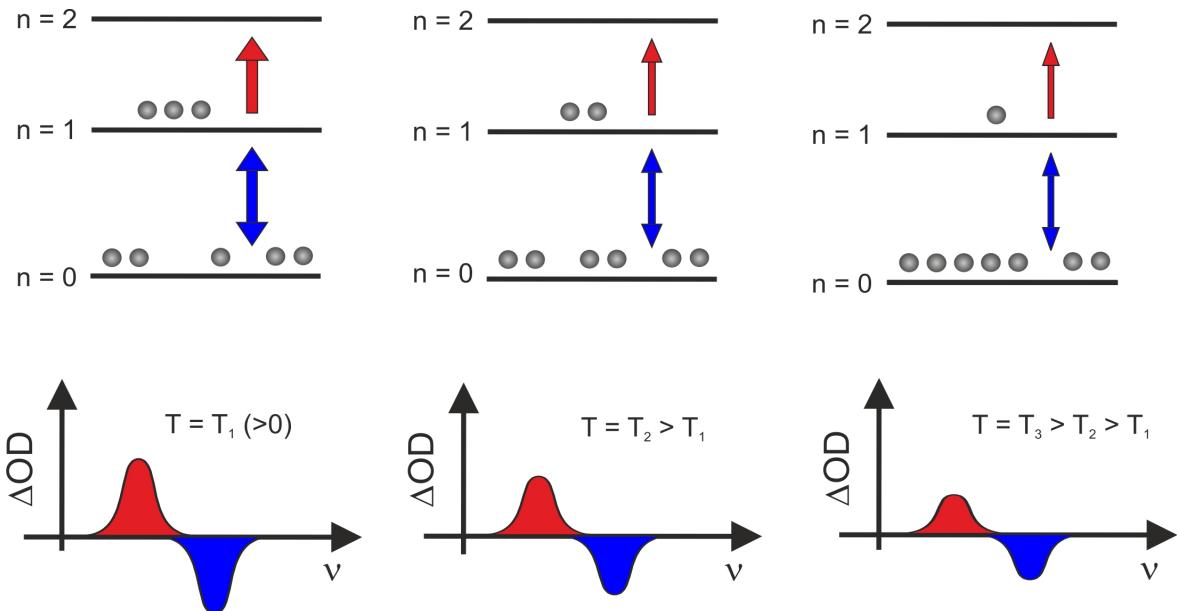


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Abklingens der transienten Signale bei zunehmender Verzögerungszeit zwischen Pumpereignis und Aufnahme der transienten Spektren.

vorzustellen, dass die Probe spektral schmalbandig angeregt wird.

Führt man mit einem entsprechenden Pumppuls ein Pump-Probe-Experiment wie oben beschrieben durch und wiederholt dieses für verschiedene Pumpfrequenzen, erhält man transiente Spektren als Funktion der Verzögerungszeit für alle eingestellten Pumpfrequenzen. Die zusätzliche spektrale Information hinsichtlich der Anregungsfrequenz erlaubt es nun, die Daten in zweidimensionalen Spektren darzustellen.

Abbildung 2.7a zeigt ein solches 2D-IR-Spektrum für zwei unabhängige Oszillatoren, inklusive des statischen Absorptionsspektrums darüber. Entlang der Zeilen des zweidimensionalen Spektrums finden sich die transienten Spektren für eine bestimmte Pumpfrequenz zur betrachteten Verzögerungszeit. Für die eingezeichnete Diagonale gilt $\nu_{Probe} = \nu_{Pump}$. Man erkennt jeweils in blau das Ausbleichen der Grundzustände der beiden Oszillatoren sowie in rot, zu niedrigeren Frequenzen verschoben, transiente Absorptionen, entsprechend Übergängen von den ersten in die zweiten angeregten Schwingungsniveaus der Oszillatoren. Die beschriebenen Signale würde man ebenfalls in IR-Pump-Probe-Experimenten beobachten. Gemäß dem „Projection Slice Theorem“ entspricht eine Summation der transienten Spektren aller Pumpfrequenzen einem IR-Pump-Probe-Spektrum, welches man bei Anregung mit einem entsprechend breitbandigen Pumppuls zum jeweiligen Verzögerungszeitpunkt erhalten hätte.¹⁹

Die potentielle Neuinformation von 2D-IR-Spektren gegenüber IR-Pump-Probe-Spektren soll im Folgenden anhand eines Moleküls nachvollzogen werden, welches zwei Kon-

formationsisomere besitzen soll, wobei die Übergangsfrequenz einer Normalmode davon abhängt, in welcher Konformation das Molekül vorliegt. Im statischen IR-Spektrum erscheinen aufgrund der Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen den Konformationen zwei Banden ähnlicher Frequenz. In der 2D-IR-Spektroskopie sind diese Konformationen selektiv durch einen schmalbandigen Pump-puls anregbar. Zum Zeitpunkt $T = 0$ gleicht das 2D-IR-Spektrum zunächst dem zweier unabhängiger Oszillatoren (Abbildung 2.7a). Findet eine Umwandlung zwischen den Konformeren auf der Zeitskala des 2D-IR-Experiments statt, spricht man von zwei Oszillatoren mit chemischem Austausch. Nach einer Verzögerungszeit $T > 0$ treten, wie in Abbildung 2.7b gezeigt, bei Anregung des höherfrequenten Oszillators im Probe-Spektrum, neben den zu erwartenden Signalen (A), transiente Signale des niederfrequenten Oszillators (AB) auf. Sie werden als Kreuzsignale bezeichnet und stammen daher, dass sowohl angeregte als auch Moleküle im Grundzustand ihre Konformation auf der Zeitskala des Experiments ändern. Dadurch wird zum einen das Grundzustandsloch des angeregten Oszillators, welches der Pump-puls erzeugt hat, teilweise geschlossen, was zwangsweise zu einem Grundzustandsausbleichen des niederfrequenten Oszillators führt. Zum anderen wechseln angeregte Moleküle ihre Konformation, was zum Auftreten der Absorption vom ersten in den zweiten angeregten Zustand des niederfrequenten Oszillators führt. Diese Überlegungen gelten natürlich umgekehrt auch bei Anregung des niederfrequenten Oszillators, was die weiteren Kreuzsignale (BA) neben den erwarteten Signalen für den niederfrequenten Oszillator (B) in Abbildung 2.7b erklärt. Betrachtet man nun eine Serie von 2D-IR-Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten, können aufgrund der relativen Intensitäten der beteiligten Signale Informationen über die Geschwindigkeitskonstante für die Konformationsumwandlung gefunden werden.^{19,106}

Ein Austausch zwischen Oszillatoren muss aber nicht zwangsweise zwischen zwei isolierten Banden erfolgen. In kondensierter Phase hängt die exakte Schwingungsfrequenz von der Umgebung eines Oszillators ab. So ist beispielsweise die genaue Beschaffenheit der Solvathülle aufgrund des Stark-Effekts in der Lage, die Schwingungsfrequenz eines Oszillators leicht zu verändern. Die im statischen IR-Spektrum erscheinende Schwingungsbande ist dann inhomogen verbreitert und stellt eine Überlagerung der verschiedenen individuellen Schwingungsbanden der Einzeloszillatoren dar, wie in Kapitel 2.2.1 erklärt. Das 2D-IR-Spektrum einer solchen Probe zeigt dann letztlich die Summe vieler Einzeloszillatoren mit zugehörigem Grundzustandsausbleichen und transienter Absorption, die sich nur minimal in ihren Übergangsfrequenzen unterscheiden. Dieser Fall ist in Abbildung 2.8a gezeigt.

Die Anzahl der Einzeloszillatoren ist natürlich in der Realität um ein Vielfaches höher, sodass in Summe effektiv nur ein entlang der Hauptdiagonalen gestrecktes Grund-

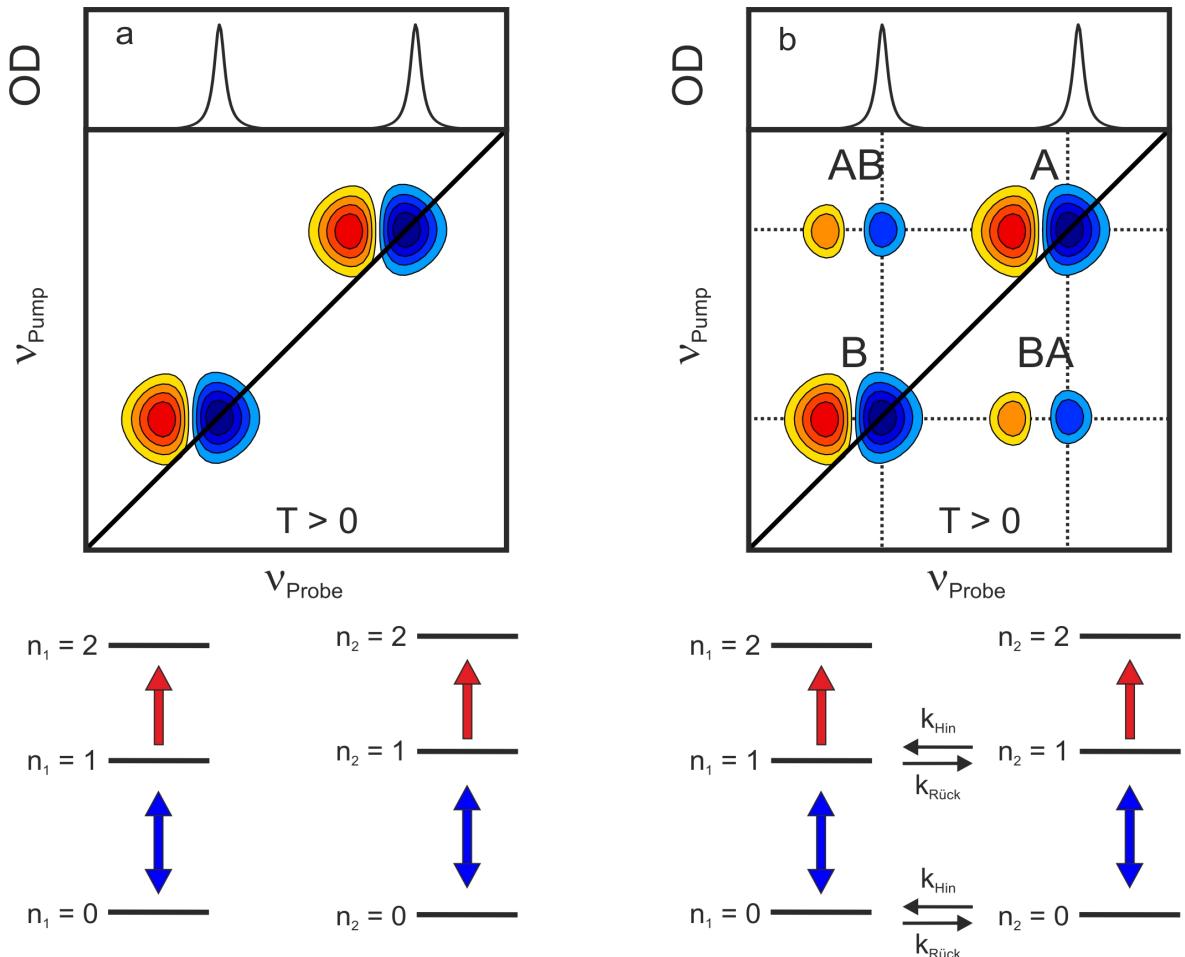


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines 2D-IR-Spektrums zweier unabhängiger Oszillatoren einer Probe (a) und zweier Oszillatoren mit chemischem Austausch (b). Zur Ver- deutlichung sind auch die statischen Absorptionsspektren gezeigt. Unterhalb der Abbildungen finden sich die den Signalen zugrunde liegenden Übergänge. Im Fall von (b) können die Oszillatoren ineinander umgewandelt werden, es entstehen neben den erwarteten Signalen A und B, welche auch für unabhängige Oszillatoren auftreten, die Kreuzsignale AB und BA. Die in beiden Teilabbildungen eingezeichnete Diagonale markiert $\nu_{\text{Probe}} = \nu_{\text{Pump}}$.

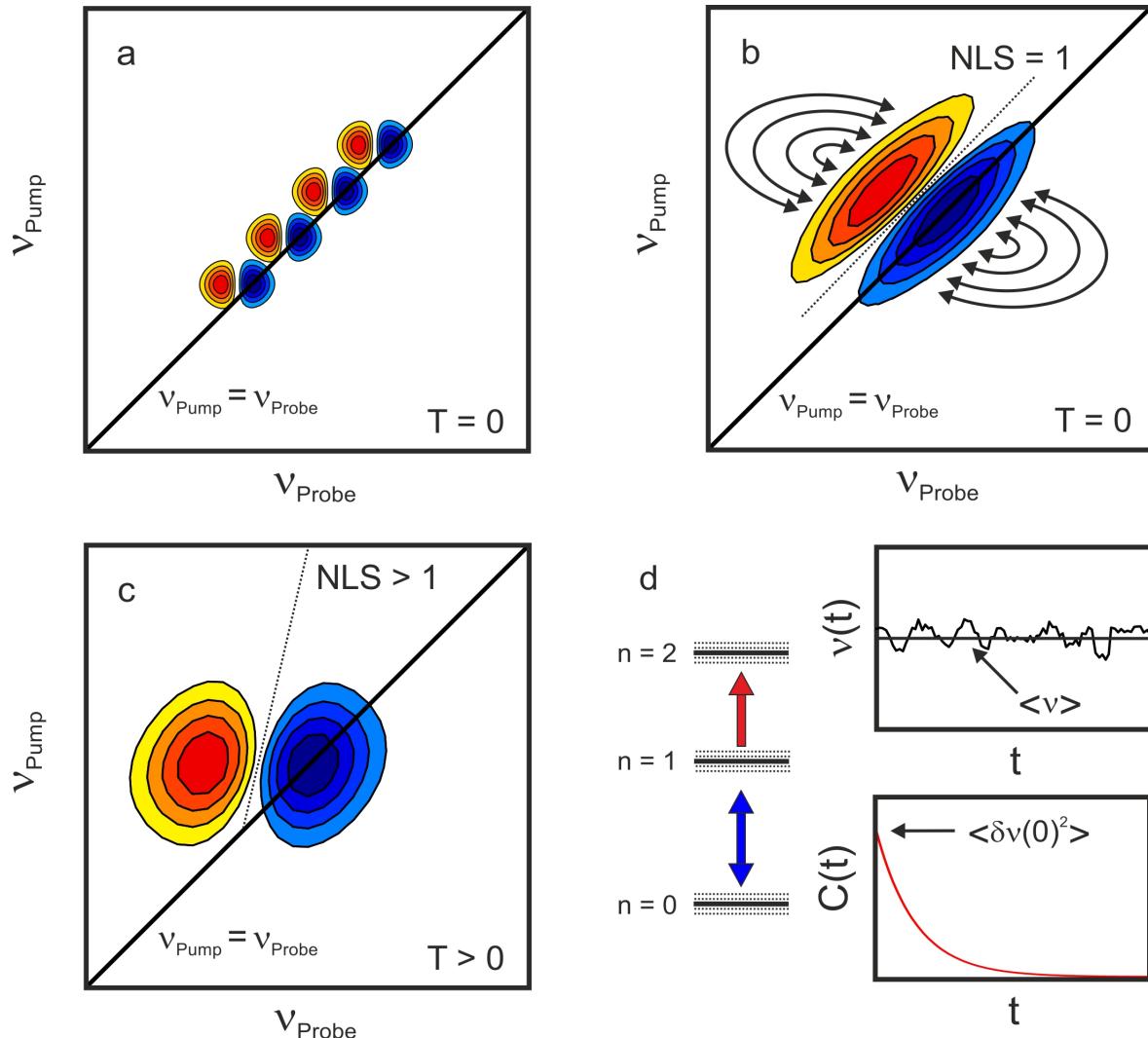


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines 2D-IR-Spektrums bei inhomogener Linienerverbreiterung innerhalb einer IR-Resonanz (a) und Überlagerung von Einzeloszillatoren (b). Findet spektrale Diffusion statt, ändert sich die Schwingungsfrequenz der Oszillatoren, wie in (b) durch Pfeile angedeutet. Die Signale verlieren ihre elliptische Gestalt infolgedessen allmählich (c). Der NLS nimmt von $NLS = 1$ (b) kontinuierlich zu. (d) zeigt den Grund für die spektrale Diffusion. Die Resonanzfrequenzen fluktuiieren. Die Fluktuation lässt sich mit einer Korrelationsfunktion gemäß 2.15 beschreiben.

zustandsausbleichen, sowie eine rotverschobene transiente Absorption sichtbar sind (2.8b). Tauschen die Besetzungen dieser Oszillatoren nun aus, d.h. ändern sich die Umgebungen der Oszillatoren derart, dass sich ihre Schwingungsfrequenz ändert, äußert sich dies durch einen Verlust der Diagonaliät der Signale aus Abbildung 2.8b. Nach einer gewissen Verzögerungszeit $T > 0$ erhält man ein 2D-Spektrum wie in Abbildung 2.8c dargestellt. Dieser Effekt wird als spektrale Diffusion bezeichnet. Der Austausch erfolgt hier innerhalb einer IR-Resonanz zwischen vielen Einzeloszillatoren und nicht mehr wie beim chemischen Austausch zwischen Oszillatoren mit zwei isolierten Banden, die bestimmten chemischen Konformeren zugeordnet werden können. Ob die spektrale Diffusion in 2D-IR-Spektren sichtbar ist, ist eine Frage der Zeitskala des Experiments. Erfolgt der Austausch innerhalb der Zeitauflösung des Experiments, kann er nicht beobachtet werden, da er bereits stattgefunden hat, ehe die ersten 2D-IR-Spektren aufgenommen werden können. Findet er auf einer längeren Zeitskala als der des Experiments statt, behalten die Banden elliptische Gestalt und sind entlang der Hauptdiagonalen gestreckt. Die Möglichkeit der Beobachtung der spektralen Diffusion ist aber nicht nur durch die Zeitskala des Experiments begrenzt, sondern ferner noch an das Verhältnis aus Schwingungsrelaxationzeit der angeregten Schwingung und der Zeitkonstanten der spektralen Diffusion gekoppelt. Erfolgt die Relaxation deutlich schneller als die spektrale Diffusion, kann letztere nicht vollständig beobachtet werden, da die transienten Signale im Rahmen des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses des Experiments abgeklungen sind, ehe der Prozess der spektralen Diffusion in den 2D-IR-Spektren abgeschlossen erscheint.

Die Beschreibung der spektralen Diffusion erfolgt meist statistisch mittels Frequenz-Frequenz-Korrelations-Funktionen (FFCF).^{19,107} Diese geben für ein System Auskunft darüber, wie lange ein Ensemble von Oszillatoren eine z.B. durch einen Pumppuls vermittelte spektrale Information behält. Die FFCF ist dabei folgendermaßen definiert:¹⁹

$$C(t) = \langle \delta\nu(t)\delta\nu(0) \rangle \quad (2.15)$$

Dabei geben die eckigen Klammern einen Ensemblemittelwert an. $\delta\nu(t)$ ist die Abweichung der momentanen Frequenz eines Oszillators $\nu(t)$ vom Ensemblemittelwert $\langle \nu \rangle$.

$$\delta\nu(t) = \nu(t) - \langle \nu \rangle \quad (2.16)$$

In Abbildung 2.8d wird dies veranschaulicht. Fluktuationen in den Resonanzfrequenzen

führen zu einer Abweichung der Momentanfrequenz eines Oszillators vom Ensemblemittelwert. Die Fluktuationen führen zu einem Abklingen der gemäß Gleichung 2.15 definierten FFCF $C(t)$.

Der Verlauf der FFCF lässt sich näherungsweise aus den 2D-IR-Spektren bestimmen.^{19,36,108–110} Die verschiedenen Methoden mit ihren Vor- und Nachteilen werden ebenfalls in der Literatur diskutiert.^{19,110} Beispielsweise kann, wie im Rahmen dieser Arbeit erfolgt, aus einer Serie von 2D-IR-Spektren der zeitliche Verlauf der Steigung der Nulllinie zwischen transienter Absorption und Grundzustandsausbleichen verwendet werden. Dies ist natürlich nur bei genügend kleiner Anharmonizität möglich, sodass transiente Absorption und Grundzustandsausbleichen nicht spektral separiert vorliegen. Liegt spektrale Diffusion vor, ändert sich die Steigung der Nulllinie (NLS , nodal line slope) von $NLS = 1$ bis ins Unendliche, wie in Abbildung 2.8b und c angedeutet. Der inverse NLS (NLS^{-1}) kann zur quantitativen Beschreibung der FFCF beziehungsweise der spektralen Diffusion herangezogen werden.^{19,108,110}

In der Literatur werden verschiedene Ansätze für die FFCF beschrieben.^{19,50,108} Ein einfaches Beispiel ist der Ansatz nach Kubo, der einen monoexponentiellen Abfall der FFCF beschreibt.¹¹¹ Eine ausführliche Beschreibung verschiedener Ansätze für FFCFs und deren Bedeutung für das Aussehen der daraus folgenden 2D-IR-Spektren findet sich in der Dissertation von Knop.¹¹²

Zuletzt sei noch erwähnt, dass neben den beschriebenen Austauschprozessen (chemischer Austausch und spektrale Diffusion) auch eine Kopplung zwischen Normalmoden innerhalb eines Moleküls mittels 2D-IR-Spektroskopie untersucht werden kann. Die auftretenden Signale ähneln dann denen des chemischen Austauschs, nur dass die Kreuzsignale bereits ohne Pump-Probe-Verzögerungszeit auftreten.¹⁹ Dies resultiert daher, dass sich im Fall der Kopplung zweier Oszillatoren diese einen gemeinsamen Grundzustand teilen. Die auftretenden positiven Signalbeiträge im Kreuzsignalschema resultieren aus einer Anregung eines auf einer Mode angeregten Moleküls in einen Kombinationston. Ein 2D-IR-Spektrum zweier gekoppelter Oszillatoren mit den zugrunde liegenden Prozessen ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Es sei an dieser Stelle jedoch erwähnt, dass die Kopplung zwischen zwei Oszillatoren prinzipiell mittels 2D-IR-Spektroskopie gut untersucht werden kann, jedoch zeitaufgelöste Messungen hierfür nicht zwangsläufig notwendig sind. Die auftretenden Übergänge sind unter Berücksichtigung heißer Banden theoretisch auch in statischen IR-Spektren beobachtbar.

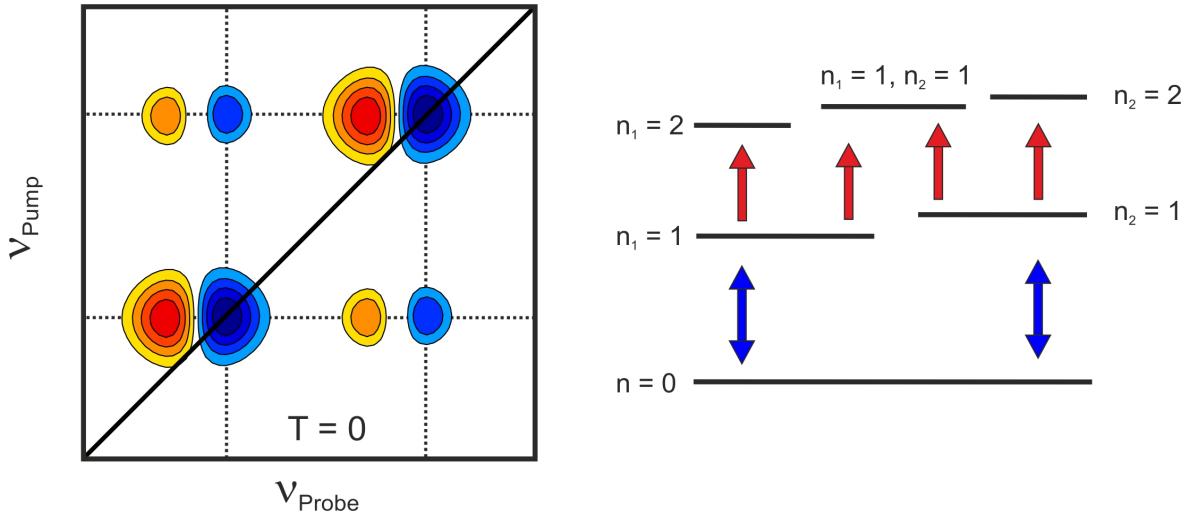


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines 2D-IR-Spektrums gekoppelter Oszillatoren mit zugrunde liegenden Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus. Kreuzsignale treten bereits ohne Pump-Probe-Verzögerung auf. Für die Diagonale gilt $\nu_{\text{Probe}} = \nu_{\text{Pump}}$.

2.2.4 Techniken in der 2D-IR-Spektroskopie

Wie bereits in der phänomenologischen Beschreibung der 2D-IR-Spektroskopie erwähnt, ist eine einfache Realisierung die, einen spektral schmalbandigen Pumppuls auf die Probe einzustrahlen. Diese Technik wird als Lochbrennexperiment bezeichnet und kann durch ein Fabry-Pérot-Etalon im Pumpstrahlengang realisiert werden,¹⁰⁵ wie in Abbildung 2.10a gezeigt. Die Pump-Probe-Überlappgeometrie bleibt dabei gegenüber dem klassischen Pump-Probe-Experiment unverändert. Die Datenaufnahme erfolgt in der Frequenz-Frequenz-Domäne. Der Nachteil dieser Technik ist, dass zunächst Serien von Pump-Probe-Spektren für alle gewünschten Pumpfrequenzen gemessen werden müssen, ehe sich diese dann nachträglich zu 2D-IR-Spektren zusammensetzen lassen. Der Weg zu einem vollständigen 2D-IR-Spektrum einer Verzögerungszeit T umfasst also die vollständige Aufnahme aller transienten Spektren zu allen Pumpfrequenzen. Dies ändert sich bei der direkten Aufnahme von 2D-IR-Spektren in der Frequenz-Zeit-Domäne, wobei die Pump-Probe-Geometrie beibehalten werden kann.^{113–115} Schematisch ist dies in Abbildung 2.10b gezeigt. Die Technik wird als Fourier-Transform-2D-IR-Spektroskopie (FT-2D-IR-Spektroskopie) in Pump-Probe-Geometrie bezeichnet. Hierbei wird zunächst ein kohärentes Pumppulspaar auf die Probe eingestrahlt, welches in einem Mach-Zehnder-Interferometer erzeugt werden kann. Variiert man die Kohärenzzeit τ zwischen den beiden Pumppulsen für eine feste Verzögerungszeit T zwischen dem zweiten Pumppuls und dem Probepuls, erhält man für jede Probefrequenz ein Signal S in Abhängigkeit der Kohärenzzeit. Eine Fourier-Transformation

von $S(\tau, \nu_{Probe})$ bezüglich τ liefert ein Signal in der Frequenz-Frequenz-Domäne. Dieses ist identisch mit dem, welches für eine entsprechende Verzögerungszeit T im zuvor vorgestellten Lochbrennexperiment für eine entsprechende Verzögerungszeit T nach Zusammensetzen der transienten Spektren zu allen Pumpfrequenzen erlangt wird.¹⁰⁵. Die FT-2D-IR-Spektroskopie ermöglicht also den Erhalt eines vollständigen 2D-IR-Spektrums für die eingestellte Verzögerungszeit T durch Scannen der Kohärenzzeit. Diese Technik fand im Rahmen dieser Arbeit Anwendung. Im Verhältnis zur Technik in der Frequenz-Frequenz-Domäne kann ein 2D-IR-Spektrum schneller erhalten werden und die erreichbaren Zeitauflösungen sind bei sonst gleichbleibendem Aufbau besser. Ein umfassender Vergleich beider Methoden findet sich unter anderem in der Arbeit von Ehmer.^{105,115}

Die bisherigen Techniken eignen sich nur zur Aufnahme absorptiver 2D-IR-Spektren. Dies sind phänomenologisch solche, wie sie in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurden. Der Vollständigkeit halber sei noch kurz eine weitere Technik erwähnt.

Verlässt man die Pump-Probe-Geometrie, ist es möglich, rephasierende und nicht-rephasierende Anteile der 2D-IR-Spektren getrennt aufzunehmen.¹⁹ Dazu werden, wie in Abbildung 2.10c, drei Pulse mit individueller Verzögerungszeit in einer Boxcar-Geometrie in die Probe eingestrahlt.^{45,105} Die Signalaufnahme kann komplett in der Zeitdomäne erfolgen oder unter Zuhilfenahme eines vierten Lokaloszillatopulses in der Zeit-Frequenz-Domäne. Je nach Einstrahlrichtung der Pulse erhält man rephasierende und nicht-rephasierende Anteile, die in Summe die absorptiven 2D-IR-Spektren ergeben, in bestimmten Richtungen. Diese Technik ist auch als 3-Photonen-Echo-Spektroskopie bekannt.¹⁹ Die erhaltenen Daten beinhalten im Gegensatz zu den absorptiven 2D-IR-Spektren der ersten beiden Methoden grundsätzlich eine große Mehrinformation, jedoch ist Justage und Handhabung eines solchen Spektrometers deutlich komplizierter. Ein Grund ist, dass mehr als zwei Strahlengänge zum Überlapp gebracht werden müssen.

Ein vollständiges Verständnis und ein Vergleich aller Techniken ist aber nur unter Berücksichtigung der nicht-linearen Antworttheorie möglich. Ein kurzer Überblick soll im Folgenden Kapitel gegeben werden.

2.2.5 Nicht-lineare Antworttheorie - Simulation von 2D-IR-Spektren

Die Vielfalt an Techniken zur Aufnahme von 2D-IR-Spektren sowie die Möglichkeit zu deren Simulation lassen sich nur im Rahmen der nicht-linearen Antworttheorie verstehen. Grundzüge dieser Theorie, welche ausführlich von Mukamel beschrieben wurde,¹⁷

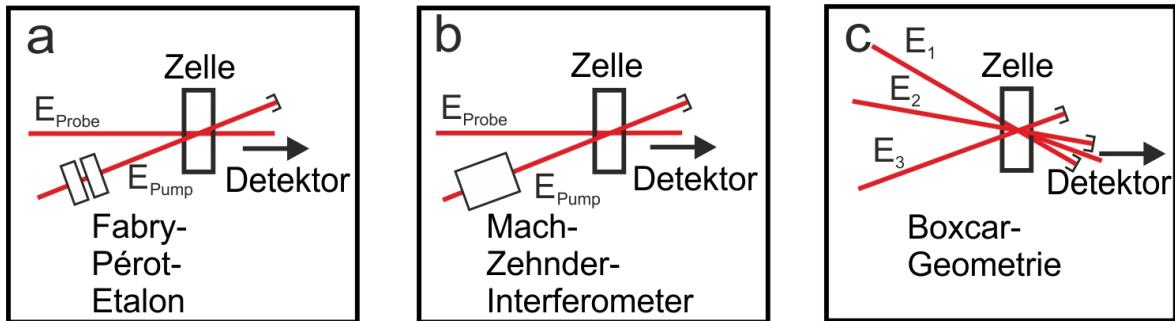


Abbildung 2.10: Techniken zur Aufnahme von 2D-IR-Spektren in Pump-Probe-Geometrie mittels Etalon zur Erzeugung schmalbandiger Anregungspulse (a) und mittels Mach-Zehnder-Interferometer zur Erzeugung eines kohärenten Pump-pulspaars (b). (c) 3-Photon-Echo-Spektroskopie, sie unterscheidet sich in ihrer Überlappgeometrie gegenüber den Erstgenannten, da nun drei Strahlengänge zu überlagern sind.

sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Durch die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und einem Ensemble von anharmonischen Oszillatoren wird die Dichtematrix des Systems verändert. Für eine genaue Erklärung der Definition und der Eigenschaften einer Dichtematrix sei auf die Literatur verwiesen.^{17,19} Die Vorgänge können in doppelseitigen Feynman-Diagrammen dargestellt werden. Sie beschreiben die Wechselwirkungen der Felder mit dem System sowie die damit verbundene Veränderungen der Dichtematrix. Zum Verständnis der Diagramme müssen folgende Regeln beachtet werden.

- Die Zeitachse läuft von unten nach oben. Die nicht gestrichelten Pfeile repräsentieren Zeitpunkte, an denen die eingestrahlten elektrischen Felder mit dem System wechselwirken. Zwischen den Interaktionen liegen die Zeitintervalle τ , T und t_3 .
- Die von oben nach unten verlaufenden Linien symbolisieren zeitliche Entwicklung der bra- und ket-Seite der Dichtematrix. Pfeile der linken Seite bewirken eine Änderung der ket-Seite, Pfeile auf der rechten Seite eine Veränderung der bra-Seite.
- Pfeile, die zu den Linien hinzeigen, zeigen eine Anregung an, Pfeile, die davon wegzeigen, stehen für eine Abregung.
- Die emittierte Strahlung, repräsentiert durch den letzten gestrichelten Pfeil, hat eine Richtung, die durch die Wellenvektoren der drei eingestrahlten Felder bestimmt ist.

Abbildung 2.11 zeigt alle relevanten Feynman-Diagramme für die nicht-lineare Spektroskopie eines Drei-Niveau-Systems.

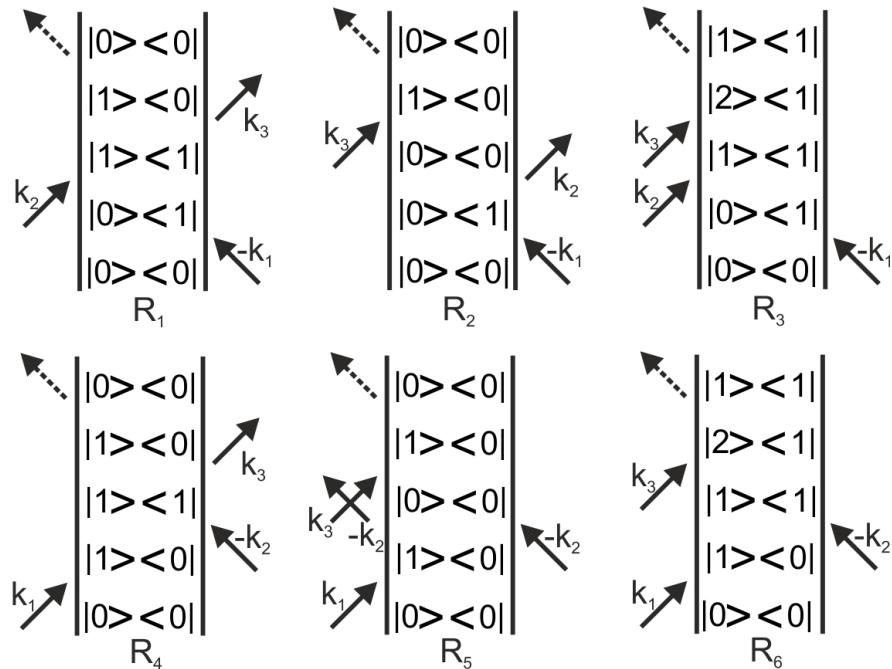


Abbildung 2.11: Die sechs möglichen Feynman-Diagramme, für die nicht-lineare Spektroskopie eines Drei-Niveau-Systems. R_1 und R_4 verursachen die stimulierten Emission, R_2 und R_5 das Grundzustandsausbleichen, R_3 und R_6 die transiente Emission.

Jeweils zwei der Diagramme stehen für die bereits erklärten Signalbeiträge der stimulierten Emission (R_1, R_4), des Grundzustandsausbleichens (R_2, R_5) und der transienten Absorption (R_3, R_6). Die Diagramme $R_1 - R_3$ behandeln die rephasierenden und die Diagramme $R_4 - R_6$ die nicht-rephasierenden Signalbeiträge. Die Messung der emittierten Antwortsignale der Pfade $R_1 - R_6$ (gestrichelte Pfeile) ist das Ziel der nicht-linearen Spektroskopie.¹⁹ Bei den vorgestellten Techniken zur Messung von 2D-IR-Spektren ist es aber nur der Drei-Photonen-Echo-Spektroskopie vorbehalten, rephasierende und nicht-rephasierende Beiträge getrennt zu messen, da diese nur hier räumlich getrennt werden.

Beim Lochbrennexperiment sowie bei der FT-2D-IR-Spektroskopie in Pump-Probe-Geometrie verlässt jedes der Antwortsignal der Pfade $R_1 - R_6$ das System immer in Richtung des Probepulses, weil die Wellenvektoren der Felder der ersten beiden Interaktionen sich immer zu null addieren. Diese beiden Techniken messen also stets die Summe aus rephasierenden und nicht-rephasierenden Signalanteilen, sogenannte absorptive 2D-IR-Spektren¹. Dabei ist zu erwähnen, dass im Falle des Lochbrenn-

¹Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich absorptive 2D-IR-Spektren gemessen. Ist an einigen

experiments das Ensemble zweimal mit dem Pumppuls wechselwirkt, wobei die Zeit zwischen diesen Interaktionen, die Kohärenzzeit τ , gleich null ist. Ferner ist zu sagen, dass letztere beiden Techniken die Zeit t_3 dadurch eliminieren, dass sie den Probepuls als lokalen Oszillator verwenden, um eine Detektion in der Frequenzdomäne vorzunehmen. Bei der Drei-Photonen-Echo-Spektroskopie ist dies nur unter Verwendung eines Lokaloszillatopulses möglich. Um aus den Antwortfunktionen auf die real messbaren Polarisationen dritter Ordnung zu schließen, müssen die Antwortsignale R_1 - R_6 noch mit den eingestrahlten elektrischen Feldern gefaltet werden. Unter Benutzung der Näherung des sogenannten semi-impulsiven Limits kann aber darauf verzichtet werden.¹⁹ Simulationen von 2D-IR-Spektren basieren auf der Berechnung der genannten Antwortfunktionen. Mathematisch lassen sie sich im Rahmen der nicht-linearen Antworttheorie wie folgt ausformulieren. Es gilt:^{19,107,109}

$$R_1 = R_2 = i\mu_{01}^4 \exp(-g(\tau) + g(T) - g(t_3) - g(\tau + T) - g(T + t_3) + g(\tau + T + t_3)) \\ \exp((-i\omega_{01} - \gamma)(-\tau + t_3)) \quad (2.17)$$

$$R_4 = R_5 = i\mu_{01}^4 \exp(-g(\tau) - g(T) - g(t_3) + g(\tau + T) + g(T + t_3) - g(\tau + T + t_3)) \\ \exp((-i\omega_{01} - \gamma)(\tau + t_3)) \quad (2.18)$$

$$R_3 = -i\mu_{01}^2 \mu_{12}^2 \exp(-g(\tau) + g(T) - g(t_3) - g(\tau + T) - g(T + t_3) + g(\tau + T + t_3)) \\ \exp((i\omega_{01} - \gamma)\tau + (-i\omega_{12} - \gamma')t_3) \quad (2.19)$$

$$R_6 = -i\mu_{01}^2 \mu_{12}^2 \exp(-g(\tau) - g(T) - g(t_3) + g(\tau + T) + g(T + t_3) - g(\tau + T + t_3)) \\ \exp((-i\omega_{01} - \gamma)\tau + (-i\omega_{12} - \gamma')t_3) \quad (2.20)$$

Dabei sind μ_{01} beziehungsweise μ_{12} die Übergangsdipolmomente der Übergänge $0 \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow 2$ mit den Frequenzen ω_{01} und ω_{12} . Die Funktion $g(t)$ wird als Linienverbreitungsfunktion bezeichnet und berücksichtigt Effekte der homogenen und inhomogenen Linienverbreiterung. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Linienverbreitungsfunktion

Stellen allgemein von 2D-IR-Spektren die Rede, sind daher immer absorptive Spektren gemeint.

nen $g(t)$ für die Übergänge ω_{01} und ω_{12} identisch ist. Sie kann erhalten werden, wenn die FFCF zweimal zeitlich integriert wird:¹⁹

$$g(t) = \int_0^t \int_0^{t'} \langle \delta\nu(t'') \delta\nu(0) \rangle dt'' dt' \quad (2.21)$$

Die endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände führen zu zusätzlichen Linienverbreiterungen, die in den Gleichungen 2.17 - 2.20 durch γ und γ' berücksichtigt werden. In guter Näherung kann man diese aus den Lebensdauern des ersten angeregten Zustands τ_{LT} abschätzen. Es gilt:¹⁰⁹

$$\gamma = \frac{1}{2\tau_{LT}} \quad (2.22)$$

$$\gamma' = \frac{3}{2\tau_{LT}} \quad (2.23)$$

Auf Basis der Gleichungen 2.17 - 2.20 können nun experimentell erhaltene 2D-IR-Spektren simuliert werden. Die Lage der Übergangsfrequenzen wird dabei meist aus den experimentellen Daten abgelesen, oder alternativ mittels quantenchemischer Programme berechnet. Das Verhältnis der Übergangsdipolmomente kann in harmonischer Näherung betrachtet werden. Dann gilt:^{89,101}

$$\mu_{12} = \sqrt{2}\mu_{01} \quad (2.24)$$

Zudem wird aus der Dynamik der spektralen Diffusion in den gemessenen 2D-IR-Spektren, z.B. durch NLS-Analyse (siehe Abschnitt 2.2.3), der Verlauf der FFCF und damit der Linienverbreiterungsfunktion $g(t)$ abgeschätzt. Die nicht-linearen Antwortfunktionen werden dann in Abhängigkeit von τ , T und t_3 errechnet. Fourier-Transformationen bezüglich τ und t_3 und Zusammenfassen der rephasierenden und nicht-rephasierenden Anteile liefern die absorptiven 2D-IR-Spektren. Da die Abschätzung der FFCF aus den experimentellen Daten nur eine Näherung ist, können anschließend Parameter der abgeschätzten FFCF, beispielsweise die Amplitude beziehungsweise Amplituden, solange sinnvoll angepasst werden, bis die simulierten Spektren die experimentellen möglichst gut wiedergeben. Eine genaue Beschreibung dieser iterativen Prozedur findet sich in der Promotion von Knop.¹¹² Beim Vergleich von 2D-IR-Spektren zu verschiedenen T -Zeiten ist zudem die Populationsrelaxation in den Simulationen zu berücksichtigen. Eine genaue Beschreibung der vorgestellten Simula-

tionsstrategie findet sich in der Promotion von Olschewski.¹⁰⁶

Die bisher vorgestellten Elemente der nicht-linearen Antworttheorie umfassen nur das Vorhandensein einer Oszillatorart im Ensemble. Sollen Prozesse wie chemischer Austausch oder Kopplung simuliert werden, müssen die Feynman-Diagramme modifiziert werden. Details finden sich in der Literatur.^{106,112} Im Rahmen dieser Arbeit ist es aber ausreichend, die Simulationen auf Basis der sechs gezeigten Feynman-Diagramme durchzuführen.

2.3 Fermis Goldene Regel

Um die Schwingungsenergierelaxation in kondensierter Materie, wie sie mittels IR-Pump-Probe-Spektroskopie beobachtet werden kann, auch quantitativ zu verstehen haben sich eine Reihe von Modellen und Mechanismen etabliert.^{103,116–119} Ein sehr einfaches, grundlegendes System wird dabei mittels Fermis Goldener Regel erfasst. Sie beschreibt die Übergangsrate von einem Anfangszustand $|1\rangle$ unter Einfluss einer Störung in einen Endzustand $|f\rangle$, der in einem Kontinuum L liegt. Dabei koppelt der Oszillator mit allen Zuständen des Kontinuums. Die Situation ist in Abbildung 2.12 veranschaulicht.

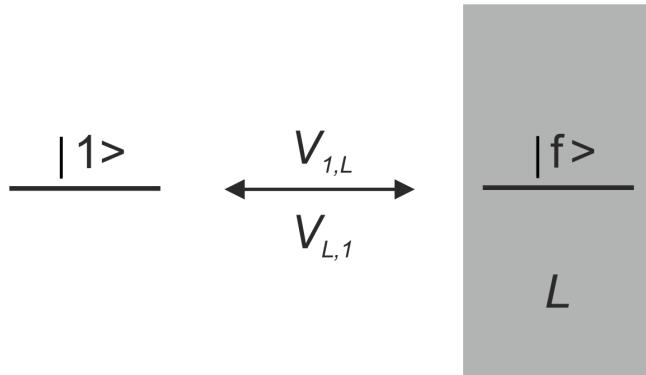


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des quantenmechanischen Modellsystems, welches Fermis Goldener Regel zugrunde liegt. Ein Oszillator koppelt an ein Kontinuum L . $V_{1,l}$ und $V_{l,1}$ beschreiben die Kopplungen.

Nähert man das Kontinuum zunächst als unendliche Mannigfaltigkeit, lässt sich der Hamilton-Operator des beschriebenen Systems \hat{H} formal als Summe

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (2.25)$$

bestehend aus dem Hamiltonoperator des ungestörten Systems ohne Kopplung zwischen Mannigfaltigkeit und $|1\rangle$, \hat{H}_0 , und einem Störungsanteil \hat{V} formulieren, welcher die Kopplung beschreibt. Geht man von einer orthonormierten Basis mit den Eigenfunktionen $|1\rangle$ und $|l\rangle$ ($l = 2, 3, 4, \dots$) für den ungestörten Fall aus, gilt mit den Eigenwerten E_1 und E_l :

$$\hat{H}_0 = E_1 |1\rangle \langle 1| + \sum_{l=2}^{\infty} E_l |l\rangle \langle l| \quad (2.26)$$

Durch Aktivieren des Störungsterms sollen die Zustände derart koppeln, dass der Zustand $|1\rangle$ mit allen Zuständen der Mannigfaltigkeit koppelt und umgekehrt, jedoch die Zustände der Mannigfaltigkeit nicht untereinander koppeln ($V_{l,l} = 0$, $V_{1,l}, V_{l,1} \neq 0$ für alle l). Für den Störungsoperator gilt dann:¹⁰³

$$\hat{V} = \sum_{l=2}^{\infty} V_{1,l} |1\rangle \langle l| + V_{l,1} |l\rangle \langle 1| \quad (2.27)$$

Insgesamt lässt sich H also ausführlich in Matrixschreibweise folgendermaßen formulieren:

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} E_1 & V_{1,2} & V_{1,3} & V_{1,4} & \dots \\ V_{2,1} & E_2 & 0 & 0 & \dots \\ V_{3,1} & 0 & E_3 & 0 & \dots \\ V_{4,1} & 0 & 0 & E_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (2.28)$$

Die zeitliche Entwicklung des Systems lässt sich durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \psi(t) \quad (2.29)$$

ermitteln. Allgemein kann eine Lösung mit den orthonormalen Basisfunktionen $|1\rangle$ und $|l\rangle$ als Linearkombination der Eigenfunktionen des ungestörten Systems mit zeitabhängigen Faktoren $C(t)$ geschrieben werden:

$$\psi(t) = C_1(t) |1\rangle + \sum_{l=2}^{\infty} C_l(t) |l\rangle \quad (2.30)$$

Ziel bei der Herleitung von Fermis Goldener Regel ist es nun die Übergangsrate in das Kontinuum für den Fall zu bestimmen, dass das System derart präpariert wurde, dass es sich zum Zeitpunkt $t = 0$ gänzlich im Zustand $|1\rangle$ befindet. Es gelten also die Randbedingungen $C_1(0) = 1$ und $C_l(0) = 0$. Das Übergangsrate in das Kontinuum kann dann durch die zeitliche Entwicklung des Betragsquadrats des Koeffizienten C_1 , $|C_1(t)|^2$, abgeschätzt werden, da dieser die Wahrscheinlichkeit angibt, das System nach der Zeit t im Zustand $|1\rangle$ zu finden.⁹¹ Folglich ist nun also unter den genannten Voraussetzungen die zeitliche Entwicklung von C_1 zu bestimmen. Die folgende Lösung sowie die bisher gemachten Anmerkungen können anhand der Literatur nachvollzogen werden.¹⁰³

Setzt man die allgemeine Form der zeitabhängigen Wellenfunktion aus Gleichung 2.30 in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung 2.29 ein, erhält man zunächst durch Multiplikation mit $|1\rangle$ beziehungsweise $|l\rangle$ folgenden Satz von Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \hbar \frac{d}{dt} C_1 &= -iE_1 C_1 - i \sum_{l=2}^{\infty} V_{1,l} C_l \\ \hbar \frac{d}{dt} C_l &= -iE_l C_l - i \sum_{l=2}^{\infty} V_{l,1} C_1 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Unter den genannten Randbedingungen lassen sich diese mittels Laplace-Transformation lösen. Für das genaue Vorgehen sei auf die genannte Literatur verwiesen. Für die Zeitabhängigkeit von C_1 folgt nach längerer Rechnung unter Benutzung von Greens Funktionen:¹⁰³

$$C_1(t) = e^{-iE_1 t / \hbar - (1/2)\Gamma t / \hbar} \quad (2.32)$$

Dabei wurde der Übergang von einer diskreten Mannigfaltigkeit in ein Kontinuum vollzogen. Das Kontinuum wird durch Γ beschrieben. Es gilt:

$$\Gamma = 2\pi \overline{|V_{1,l}|^2} \rho_L, \quad (2.33)$$

mit ρ_L als Energiezustandsdichte des Kontinuum und $\overline{|V_{1,l}|}$ als mittlerer Kopplungsterm zwischen Zuständen innerhalb des Kontinuums und $|1\rangle$. Die explizite Berücksichtigung aller Niveaus der unendlichen Mannigfaltigkeit ist in Gleichung 2.32 nicht mehr vorhanden, da eine Summation über alle l unter Einführung der Zustandsdichte durch ein analytisch lösbares Integral ersetzt wurde. Γ ist zur Herleitung von Gleichung 2.32 als unabhängig von der Position innerhalb des Kontinuums genähert worden.

Mit 2.32 lässt sich das Betragsquadrat und somit die zeitabhängige Aufenthaltswrscheinlichkeit im Zustand $|1\rangle$ folgendermaßen formulieren:

$$\langle C_1(t) \rangle^2 = e^{-\Gamma t/\hbar} \quad (2.34)$$

Es ergibt sich also ein monoexponentieller Zerfall des präparierten Zustands mit der Übergangsrate beziehungsweise Geschwindigkeitskonstante:

$$k = \frac{\Gamma}{\hbar} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{1,l}|^2} \rho_L \quad (2.35)$$

Trotz seiner Einfachheit hat das hier formulierte Modellsystem seine Daseinsberechtigung und wird häufig verwendet, wenn ein isolierter Oszillator Überschussenergie in ein Kontinuum, an das er gekoppelt ist, überführt. Dies können sowohl intra- als auch intermolekulare Relaxationsprozesse sein, deren Geschwindigkeitskonstanten dann auf Basis von Gleichung 2.35 abgeschätzt werden können.

3 Experimentelle und Theoretische Methoden

An dieser Stelle soll im Wesentlichen eine Erklärung der verwendeten Spektrometer erfolgen. Insbesondere soll auf den experimentellen Aufbau zur Aufnahme der zeitaufgelösten Spektren eingegangen werden. Ferner werden alle weiteren verwendeten Geräte und Chemikalien, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, spezifiziert. Am Ende des Kapitels erfolgt schließlich eine genaue Darlegung der zum Verständnis der experimentellen Daten verwendeten Rechenmethoden.

3.1 Statische Spektroskopie und Optische Zellen

IR-Absorptionsspektren wurden in dieser Arbeit mittels eines kommerziellen FTIR-Spektrometers¹⁰² (Nicolet 5700) erhalten. Dabei wurde, wenn nicht anders vermerkt, eine Frequenzauflösung von 1 cm^{-1} eingestellt. Raman-Schwingungsspektren wurden mittels eines Selbstbau-Raman-Spektrometers vermessen, wobei die Auflösung hier, je nach Frequenzbereich, etwa 1 cm^{-1} betrug.^{120,121}

Die sowohl zur Messung statischer als auch zeitaufgelöster IR-Spektren verwendeten optischen Zellen bestanden aus CaF_2 -Fenstern (MolTech, Radius 17 mm, Dicke 4 mm) mit variablen Teflon-Spacer zur Einstellung einer definierten Schichtdicke zwischen 25 μm und 2 mm. Raman-Experimente wurden in Quarzküvetten (Hellma Analytics, Typ 110-QS) mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt.

Wässrige Lösungen der Pseudohalogenid-Ionen N_3^- und SCN^- sind in einer speziellen Hochdruck- und Hochtemperaturzelle vermessen worden. Details zum Aufbau der Zelle und zum zugehörigem Hochdruckstand finden sich unter anderem in Arbeiten von Kratz und Urbanek.¹²¹⁻¹²³ Entscheidend im Rahmen dieser Arbeit war die Realisierung verhältnismäßig kleiner Schichtdicken in der beschriebenen Zellkonstruktion. Dazu wurden die Hochdruckstempel derart konstruiert, dass sich nach Einbau der Saphirfenster (Korth Kristalle, Radius 2.5 mm, Dicke 2.5 mm) und der notwendigen Golddichtungen (AlphaAesar, Dicke 25 μm) eine Schichtdicke im Mikrometerbereich ergab. Diese wurde interferometrisch einmalig exakt bestimmt, indem ein IR-Spektrum der leeren

Zelle aufgenommen wurde. Die Zellfenster bilden dabei ein Fabry-Pérot-Etalon und die Schichtdicke d lässt sich aus dem Interferogramm berechnen. Es gilt:⁸⁶

$$d = \frac{N}{2(|\nu_1 - \nu_2|)} \quad (3.1)$$

Dabei ist N die Anzahl der Minima zwischen den Maxima mit den Frequenzen ν_1 und ν_2 im Spektrum. Abbildung 3.1 zeigt das Ergebnis der interferometrischen Schichtdickenbestimmung.

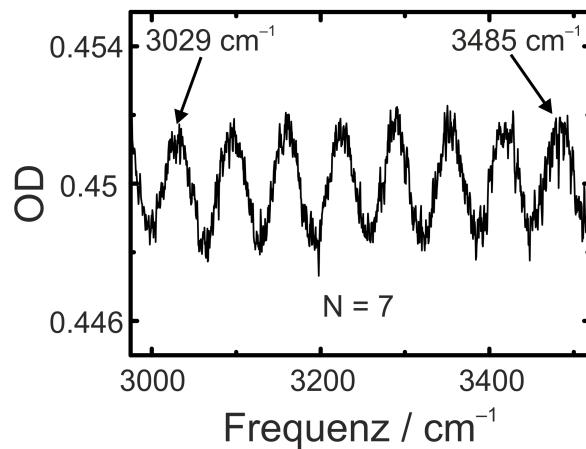


Abbildung 3.1: Bestimmung der Schichtdicke der Hochdruckzelle mittels Interferometrie. Angegeben sind die Frequenzmaxima und die Anzahl der Zwischenminima, wie sie zur Schichtdickenbestimmung verwendet wurden.

Mit den Maxima bei 3029 cm^{-1} und 3485 cm^{-1} ergibt sich mit einer Anzahl von 7 zwischenliegenden Minima eine Schichtdicke von etwa $77\text{ }\mu\text{m}$.

3.2 Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie

Abbildung 3.2 zeigt zunächst die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pulssequenzen. In der Pump-Probe-Spektroskopie (Abbildung 3.2a) wirkt ein breitbandiger, intensiver Anregungspuls gefolgt von einem Abtast- beziehungsweise Signalpuls auf die Probe ein. Gemäß der nicht-linearen Antworttheorie verlässt dabei das Antwortsignal als Polarisation dritter Ordnung die Probe in Richtung des Signalpulses.¹⁹ Dieser dient dann im Weiteren als lokaler Oszillator und erlaubt eine frequenzaufgelöste Detektion des Signals. Variabel ist die Zeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls T .¹⁰⁴ Um 2D-IR-Spektren zu erhalten, wurde eine Sequenz aus drei zeitlich separierten Pulsen eingestrahlt. Dies sind zwei kohärente Pumppulse, welche mittels eines Mach-

Zehnder-Interferometers aus einem einzelnen Pumppuls erzeugt wurden, gefolgt von einem Signalpuls.¹¹⁵ Auch hier verlässt das nicht-lineare Antwortsignal die Probe in Richtung des Signalstrahls, welcher wiederum als lokaler Oszillatator in einer heterodyn en Detektion dienen kann. (siehe Kapitel 2.2.5) Für eingestellte Verzögerungszeiten T (Zeit zwischen dem zweiten Pumppuls und dem Signalpuls) muss hier die Zeit τ zwischen den Anregungspulsen gescannt werden, um nach einer Fourier-Transformation entlang τ absorptive 2D-IR-Spektren zu erhalten.^{19,114}

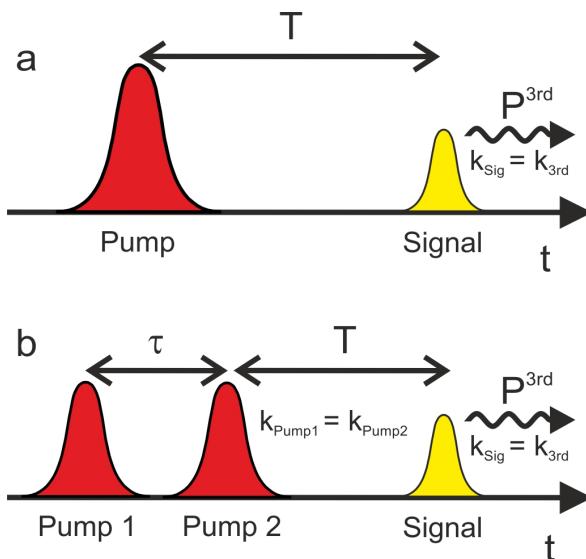


Abbildung 3.2: Verwendete Pulssequenzen für die Pump-Probe-Spektroskopie(a) und für die 2D-IR-Spektroskopie(b).

Die zeitaufgelösten Messungen mit den angegebenen Pulssequenzen wurden mit Hilfe eines im Arbeitskreis Vöhringer vorhandenen Aufbaus realisiert.^{96,114,115,124} Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau in schematischer Form.

Zwei optisch parametrische Verstärker (OPA) werden durch die Fundamentale eines kommerziellen Titan-Saphir-Verstärker-Systems¹²⁵ (Clark, CPA 2001) mit eingebau tem Pump- und Seed-Laser gepumpt. Dieses liefert Strahlungsimpulse mit einer Repetitionsrate von 1 kHz bei der Zentralwellenlänge 775 nm und einer mittleren Leistung von 800 mW. 67% der Ausgangsleistung werden in einen weiteren kommerziellen Verstärker¹²⁶ (Light Conversion, TOPAS 800), basierend auf einem β -Bariumborat-Kristall (β -BBO, Phasenanpassungstyp II), eingekoppelt, um eine Signal-Welle bei etwa 1340 nm sowie die zugehörige Idler-Welle bei etwa 1830 nm zu erhalten. Die beiden kolinear zueinander verlaufenden Wellen im nahen IR-Bereich werden in einer anschließenden Differenzfrequenzgenerierung (DFG) zur Erzeugung von ultrakurzen Strahlungspulsen im Bereich von 5000 nm verwendet. Dies geschieht durch Einkopp-

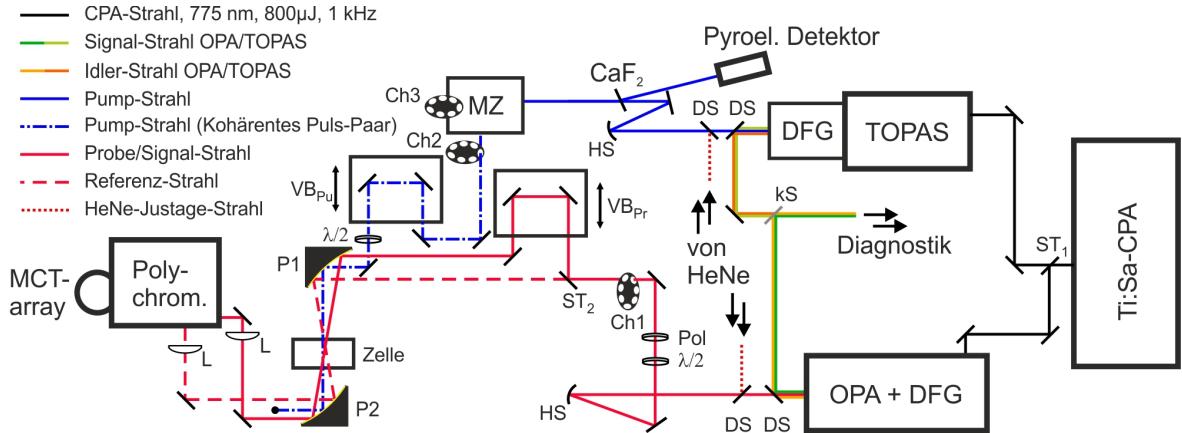


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die zeitaufgelöste IR-Spektroskopie. ST₁: Strahlteiler $R = 66\%$, DS: Dichroitischer Spiegel HT 3 μm –12 μm , HR 1.28 μm –2.18 μm sowie sichtbares Licht, kS: klappbarer Spiegel, HS: Hohlspiegel $f = 500$ mm, $\lambda/2$: Halbwellenverzögerungsplatte (durchstimmbar), Pol: Wire-Grid-Polarisator, Ch1, Ch2, Ch3: Chopper, ST₂: Strahlteiler $R = 50\%$, VB_{Pr}: Verschiebebühne Probestrahl, P1, P2: Off-axis Parabolspiegel $f_{\text{eff}} = 100$ mm, L: CaF₂-Sammellinse $f = 100$ mm, CaF₂:CaF₂-Platte, MZ: Mach-Zehnder-Interferometer, VB_{Pu}: Verschiebebühne Pumpstrahl (motorisiert).

lung in ein DFG-Modul, basierend auf einem Silbergalliumsulfid-Kristall (AgGaS₂, Phasenanpassungstyp I). Nach Auskopplung von Signal- und Idler-Welle, welche durch eine entsprechende Diagnostik zur Überwachung des Verstärkungsprozess im TOPAS verwendet werden, dienen die erzeugten Strahlungspulse im mittleren IR-Bereich (4 μJ , 250 fs) als Anregungspulse in den zeitaufgelösten Experimenten. Zudem wird rotes Licht eines Helium-Neon-Lasers (Melles Griot, 7.5 mW, 632 nm) in den Pumpstrahlengang eingekoppelt und mit der Strahlung im mittleren infraroten Spektralbereich überlagert, um fortan als Justage-Hilfe zu dienen.

Für den Probestrahlengang werden die verbleibenden 33% des Titan-Saphir-Verstärkers verwendet, um einen nicht kommerziellen optisch paramterischen Verstärker (OPA, β -BBO, Typ II) zu pumpen, an den sich wiederum eine DFG (AgGaS₂, Typ I) anschließt. OPA und DFG basieren auf Arbeiten von Hamm, eine genaue Beschreibung von Aufbau und Justage findet sich in der Dissertation von Seehusen.^{96,124} Auch im Fall des nicht kommerziellen Systems erhält man am Ende einer Kette von nicht-linearen optischen Prozessen ultrakurze Strahlungspulse im mittleren IR. Diese (1.3 μJ , 250 fs) zeichnen sich im Vergleich zu den mittels des TOPAS 800 Erzeugten durch eine höhere Stabilität aus. Nach Abtrennung von Signal- und Idler-Welle hin zur Diagnostik und Einkopplung des roten Justagelichts durchläuft der Probepuls eine Kombination aus verstimmbarer $\lambda/2$ -Platte (Alphalas) und Wire-Grid-Polarisator (Optometrics, $d = 18$ mm, 2400 $\frac{\text{L}}{\text{mm}}$, CaF₂) zur stufenlosen Regelung der Pulsennergie. Der

sich anschließende Chopper (Ch1) dient dazu, den Probepuls in einer bestimmten Frequenz zu blocken, um unerwünschte Streustrahlungsbeiträge aus dem Pumpstrahlengang auf dem Detektor zu bestimmen. Das Choppieren des Probestrahlganges ist nicht unbedingt notwendig, Details bei der Datenerfassung mit gechopptem Probestrahlgang finden sich in den Dissertationen von Seehusen und Ehmer.^{96,115} Nach Durchlaufen des Choppers Ch1 wird der Probestrahl in einen Signal- und einen Referenzstrahl aufgespalten. Der Referenzstrahl wird mittels eines Off-axis Parabolspiegels ($f_{\text{eff}} = 101.6$ mm, P1 in Abbildung 3.3) in die Probe fokussiert, dann mit einem Polychromator (AMKO Multimode 4, 0.2 m) spektral zerlegt und schließlich frequenzaufgelöst mit einem Detektor (InfraRed Associates, HgCdTe, MCT-6400, 2×32 Pixel zu je 0.5×2.5 mm²) detektiert. Die am Detektor gemessene Intensität dient als Referenz für die Ermittlung von optischen Dichten beziehungsweise für die Kompensation von Pulszu-Puls-Rauschen des OPA. Der Signalpuls durchläuft nach dem Strahlteiler zunächst eine Verschiebebühne zum Abgleich der Weglänge des Signal- und Pumpstrahlengangs, wird dann ebenfalls mittels des Parabolspiegels P1 in die Zelle fokussiert, dort mit dem Pumppuls räumlich überlagert sowie schließlich analog zum Referenzstrahl spektral aufgelöst und auf die zweite Zeile des oben genannten Detektors abgebildet.

Die Anregungsstrahlung wird nach ihrer Erzeugung in ein Mach-Zehnder-Interferometer eingekoppelt, nachdem zuvor mit Hilfe einer CaF₂-Platte ein Bruchteil (ca. 4%) zur Ermittlung der Pulsstabilität ausgekoppelt wurde. Die Konstruktion des Interferometers folgt einem Vorschlag von Helbing und Hamm und erzeugt ein kohärentes Paar identischer Pumppulse mit variablem zeitlichen Versatz τ .¹¹⁴ Das Pulspaar erlaubt die Messung zweidimensionaler IR-Spektren in Pump-Probe-Geometrie (siehe Kapitel 2.2.4 und 2.2.5). Eine genaue Beschreibung von Aufbau und Datenerfassung bei der 2D-IR-Spektroskopie mittels des Mach-Zehnder-Interferometers findet sich in der Dissertation von Ehmer.¹¹⁵ Für den Fall, dass nur Pump-Probe-Experimente durchgeführt werden, wird einer der Anregungspulse im Interferometer geblockt, sodass der Aufbau dann einem gewöhnlichen IR-Pump-Probe-Experiment gleicht. Nach dem Interferometer wird ein Chopper (Ch2 in Abbildung 3.3) durchlaufen, welcher Pumppulse in einer bestimmten Frequenz blockt, um eine Messung der unangeregten Messprobe zu ermöglichen. Dies ist für die Messung von Pump-Probe-Spektren essentiell. Für die 2D-IR-Spektroskopie wird dieser nicht benötigt. Stattdessen befindet sich ein weiterer Chopper (Ch3) im Interferometer, für dessen ausführliche Erklärung erneut auf die Dissertation von Ehmer verwiesen sei.¹¹⁵ Im Wesentlichen erlaubt er, einen zeitlich nicht konstanten Hintergrund zu ermitteln und zu eliminieren, der durch den Pump-Probe-Signalbeitrag des beweglichen Interferometerarms zustande kommt.

Nach dem Mach-Zehnder-Interferometer durchläuft der Pumppuls beziehungsweise das

erzeugte Pumppulspaar eine motorisierte Verschiebebühne (MellesGriot, Nanomover), die während der Messung die automatisierte Einstellung eines definierten zeitlichen Versatzes T zwischen Anregungs- und Probepulsen erlaubt. Nach der Einstellung einer relativen Polarisation zwischen Pumppulsen und Signalpuls auf den magischen Winkel (54.7°) zur Vermeidung von Signalbeiträgen durch Rotationsdiffusion¹⁹ wird die Anregungsstrahlung schließlich ebenfalls mittels des Parabolspiegels P1 in Abbildung 3.3 in die Zelle fokussiert und dort mit dem Signalpuls räumlich überlagert.

Eine genaue Dokumentation der Signalverarbeitung für die Pump-Probe-Spektroskopie beziehungsweise für die 2D-IR-Spektroskopie findet sich in den Dissertationen von Seehusen und Ehmer.^{96,115} Daher soll darauf nur kurz eingegangen werden. In den durchgeführten Experimenten werden optische Dichten für die gepumpte (mP) und ungepumpte (oP) Probe bestimmt und schließlich durch Subtraktion die differentiellen optischen Dichten ermittelt. Diese werden in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit T und der Abtastfrequenz des Signalpulses ν_{Probe} erhalten:

$$\begin{aligned} \Delta OD(T, \nu_{Probe}) &= OD(T, \nu_{Probe})_{mP} - OD(T, \nu_{Probe})_{oP} \\ &= \log \left(\frac{I_{Ref}(\nu_{Probe})}{I_{Sig}(T, \nu_{Probe})} \right)_{mP} - \log \left(\frac{I_{Ref}(\nu_{Probe})}{I_{Sig}(T, \nu_{Probe})} \right)_{oP} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Da die 2D-IR-Experimente in Pump-Probe-Geometrie durchgeführt wurden, verlässt das nicht-lineare Antwortsignal die Probe in Richtung des Signalstrahls. Er enthält also die nötigen Informationen zur Ermittlung der 2D-IR-Spektren, die aufgrund der verwendeten Geometrie absorptiver Natur sind. (siehe Kapitel 2.2.4) Um sie zu erhalten, werden die frequenzabhängigen Intensitäten des Signalstrahls zunächst referenziert. Anschließend wird der nicht zeitlich konstante und somit unerwünschte Hintergrund eliminiert, der durch den Pump-Probe-Signalbeitrag des beweglichen Interferometerarms zustande kommt. Er wird bei geschlossenem Chopper im Mach-Zehnder-Interferometer (Ch3) ermittelt.¹¹⁵ Das so erhaltene Signal in Abhängigkeit der eingestellten Verzögerungszeit T sowie der Detektionsfrequenz des Signalstrahls ν_{Probe} für verschiedene Kohärenzzeiten τ zwischen den beiden Anregungspulsen des Mach-Zehnder-Interferometers

$$S(\tau, T, \nu_{Probe}) = \frac{I_{Sig}(\tau, T, \nu_{Probe})}{I_{Ref}(\nu_{Probe})} - \left(\frac{I_{Sig}(\tau, T, \nu_{Probe})}{I_{Ref}(\nu_{Probe})} \right)_{Ch3zu} \quad (3.3)$$

liefert durch anschließende Fourier-Transformation bezüglich τ absorptive 2D-IR-Spek-

tren für verschiedene Verzögerungszeiten T in Abhängigkeit von Pump- und Probefrequenz:

$$S(\tau, T, \nu_{Probe}) \xrightarrow{FT} \tilde{S}(\nu_{Pump}, T, \nu_{Probe}) \quad (3.4)$$

3.3 Verwendete Chemikalien und Probenpräparation

Tabelle 3.1 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien. Sämtliche Lösungsmittel sowie die meisten der untersuchten Verbindungen wurden kommerziell erworben. Lediglich die Azido-Eisenkomplexe wurden im Arbeitskreis Vöhringer durch Torres-Alacan *et al.* nach einer in der Literatur beschriebenen Syntheseroute hergestellt.^{41,42}

Versuchsreihe	Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
Lösungen von N_3^- und SCN^-	KSCN	Sigma-Aldrich	>98%
	NaN_3	Sigma-Aldrich	>98%
	H_2O	-	doubly deionized (18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)
	D_2O	Deutero	99%
Azid-markierte Nucleoside	3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin	Jena Bioscience	>98%
	2-Azidoadenosin	Jena Bioscience	>98%
	H_2O	-	doubly deionized (18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)
	D_2O	Deutero	99%
	MeOH	Sigma-Aldrich	99.5%
Azido-Eisenkomplexe in Acetonitril	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3)_2\text{cyclam}]\text{PF}_6$	intern	99.5%
	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3)\text{cyclam-ac}]\text{PF}_6$	intern	99.5%
	$[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{N}_3$	Sigma-Aldrich	99%
	ACN	Chromasolv Plus	>99.9%

Tabelle 3.1: Chemikalien mit Reinheitsgrad und Hersteller, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden.

Die verwendeten Lösungen wurden unter allgemeinen Laborbedingungen angesetzt. Die Konzentrationen betrugen für die wässrigen Lösungen der Pseudoohalogenidionen $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ im Fall von KSCN und $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ im Fall von NaN_3 . Organische

Azide wurden bis zur Sättigung gelöst. Hier beliefen sich die Konzentrationen auf $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ für das Thymidin basierte Nucleosid und etwa $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ für 2-Azidoadenosin. Lösungen der Eisenkomplexe in Acetonitril wurden mit Konzentrationen von etwa $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ angesetzt, gleiches gilt für das Tetra-*n*-butylammoniumazid.

3.4 Quantenchemische Rechnungen und Simulationen

Die Eisenkomplexe wurden neben den bereits vorgestellten experimentellen Methoden auch durch quantenchemische Rechnungen mit dem Programm ORCA¹²⁷ (Version 3.02) untersucht. Zuvor mussten auf der Suche nach den globalen Minimumstrukturen verschiedene in Frage kommende Geometrien durch molekularmechanische Rechnungen mit dem Programm Hyperchem 7.1 auf Basis des AMBER-Kraftfeldes¹²⁸ voroptimiert werden. Hierbei werden die Atome in einem klassisch-mechanischen Ansatz als massebehaftete Punkte angesehen, welche durch Federn miteinander verbunden sind. Durch vorgegebene Kraftkonstanten für Bindungen, Winkel und Diederwinkel kann so durch Variation der Atompositionen, unter zusätzlicher Berücksichtigung von Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen, ein Potentialminimum gefunden werden.

Mittels des Programms ORCA konnten dann Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt werden. Dabei wurde, wenn nicht anders vermerkt, das Hybridfunktional B3LYP¹²⁹ benutzt. Als Basissatz diente der Triple- ζ Basissatz TZVP^{130,131} jeweils für das Eisenatom, die Stickstoffatome, sowie, falls vorhanden, die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der Acetatogruppe (nur für **(2)PF₆**) im Rahmen der RICOSX-Näherung zusammen mit dem Hilfsbasissatz TZVP/J¹³². Alle anderen Atome des Liganden wurden mit dem niedrigeren Basissatz SVP^{130,131} sowie zugehörigem Hilfsbasissatz SVP/J¹³² behandelt. Lösungsmittelleffekte fanden im Rahmen des COSMO-Modells Berücksichtigung. Für Acetonitril sind die relevanten Parameter sein Brechungsindex $n = 1.344$ und seine relative Permittivität von $\epsilon_r = 36.6$. Die durchgeführten Geometrieeoptimierungen und numerischen Frequenzrechnungen wurden durch das TightOpt-Konvergenzkriterium von ORCA beendet. Die aus den numerischen Frequenzrechnungen erhaltenen Ergebnisse mussten aufgrund der in ORCA implementierten harmonischen Näherung mit einem Faktor skaliert werden, um Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen.

Simulationen von 2D-IR-Spektren auf Basis der nicht-linearen Antworttheorie konnten im Rahmen dieser Arbeit mittels in der Arbeitsgruppe Vöhringer selbst konzipierter Routinen in Matlab 7.4 realisiert. Die verwendeten Eingabeparameter sind für die

einzelnen Simulationen jeweils im Anhang vermerkt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit samt Diskussion gliedert sich in drei Abschnitte. Zunächst soll auf die Hochdruck- und Hochtemperaturuntersuchung der Pseudohalogenid-Ionen SCN^- und N_3^- in wässriger Lösung eingegangen werden. Anschließend wird die Benutzung der asymmetrischen Stretschwingerung der Azid-Gruppe als spektrale Sonde in chemischen Verbindungen beschrieben. Dabei wird zunächst eine Studie vorgestellt, in der die in Tabelle 3.1 genannten Azid-markierten Nucleoside untersucht werden, ehe abschließend Untersuchungen der Azido-Eisenkomplexe (1) und (2) (siehe Abbildung 1.1) präsentiert werden.

4.1 IR-Spektroskopie von Pseudohalogenid-Ionen in flüssigem bis überkritischem Wasser

Wie in der Einleitung dargelegt, konnte der Schwingungsrelaxationsmechanismus der dreiatomigen Pseudohalogenide in wässriger Lösung bisher nicht eindeutig beschrieben werden. Daher war es Ziel dieser Arbeit, wässrige Lösungen der genannten Pseudohalogenide SCN^- und N_3^- bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen in IR-Pump-Probe-Spektroskopie zu vermessen. Um Schwierigkeiten bei der Interpretation durch eine intramolekulare Umverteilung der Schwingungsanregungsenergie (IVR, intramolecular vibrational energy redistribution, IVR) zu vermeiden, soll zunächst auf wässrige Lösungen des Thiocyanats eingegangen werden. Aufgrund dessen Schwingungsmannigfaltigkeit ist hier im Gegensatz zum Azid ein IVR-Prozess unwahrscheinlicher, da in einem solchen, wie in Abbildung 2.3 ersichtlich, im Vergleich eine größere Anzahl an Schwingungsquanten geändert werden müsste und zudem für die Umverteilung in Frage kommende Kombinationstöne spektral weiter entfernt liegen.^{31,52} Für das Azid-Ion hingegen ist eine Umverteilung der Anregungsenergie auf den Kombinationston aus Biegeschwingerung und symmetrischer Stretschwingerung ($\nu_1 + \nu_2$) wahrscheinlich und wird in der Literatur häufig diskutiert.^{46,58,59}

Neben der Schwingungsrelaxation wurde auch die Temperaturabhängigkeit der spektralen Diffusion innerhalb der Schwingungsbande für das System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ untersucht. Auf die Ergebnisse soll im zweiten Teil dieses Abschnitts eingegangen werden.

4.1.1 Schwingungsrelaxation von Thiocyanat- und Azid-Ionen in wässriger Lösung - Fermis Goldene Regel

Lösungen von Kaliumthiocyanat in gewöhnlichem und schwerem Wasser wurden mittels IR-Pump-Probe-Spektroskopie und statischer FTIR-Spektroskopie bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit realisierte Zustände sind zur Übersicht in Abbildung 4.1 im Phasendiagramm von reinem Wasser dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Phasendiagramme von H_2O und D_2O nur unwesentlich unterscheiden, sodass das für H_2O für alle temperaturabhängigen Messungen dieses Abschnitts verwendet werden kann.¹³³

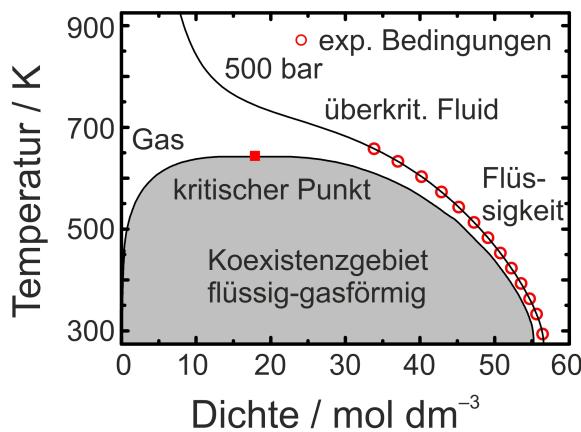


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von Wasser, basierend auf dem Propath Package.¹³⁴ Die eingezeichneten Kreise definieren thermodynamische Zustände, die im Rahmen dieser Arbeit realisiert wurden. Für H_2O liegt der kritische Punkt bei $p_c = 221$ bar und $T_c = 647$ K, für D_2O sind diese Werte mit $p_c = 217$ bar und $T_c = 644$ K sehr ähnlich.^{133,134}

Es zeigt sich, dass durch isobare Temperaturerhöhung bei 500 bar ein weiter Dichtebereich der flüssigen Phase bis in den überkritischen Zustand des Lösungsmittels hinein realisiert werden konnte. Dabei ist anzumerken, dass der überkritische Bereich nur im Rahmen der statischen Absorptionsspektroskopie realisiert wurde. Für die zeitaufgelösten Messungen war im Fall von H_2O ab 573 K und im Fall von D_2O ab 603 K kein ausreichend großes Signal-zu-Rausch-Verhältnis mehr zu erzielen. Dies kann damit begründet werden, dass zum einen die Löslichkeit von KSCN bei hohen Temperaturen geringer wird, da die relative Permittivität des Lösungsmittels sinkt¹³⁵ und dass zum anderen die Teilchendichte im Probevolumen ohnehin geringer wird, da die Dichte der Lösung bei der isobaren Temperaturerhöhung abnimmt.

Die Abbildungen 4.2a und c zeigen die Absorptionsspektren wässriger Lösungen von KSCN für ausgewählte thermodynamische Bedingungen. Im Fall von gewöhnlichem

Wasser (a) findet sich die Bande der ν_3 -Streckschwingung, welche im Wesentlichen C–N-Streckschwingungscharakter besitzt, bei 2065 cm^{-1} lokalisiert auf einem breiten Untergrund, der durch eine Kombinationsanregung des Lösungsmittels zustande kommt. Bei dieser handelt es sich konkret um den Kombinationston aus Biegeschwingung und Libration $\nu_B + \nu_L$.

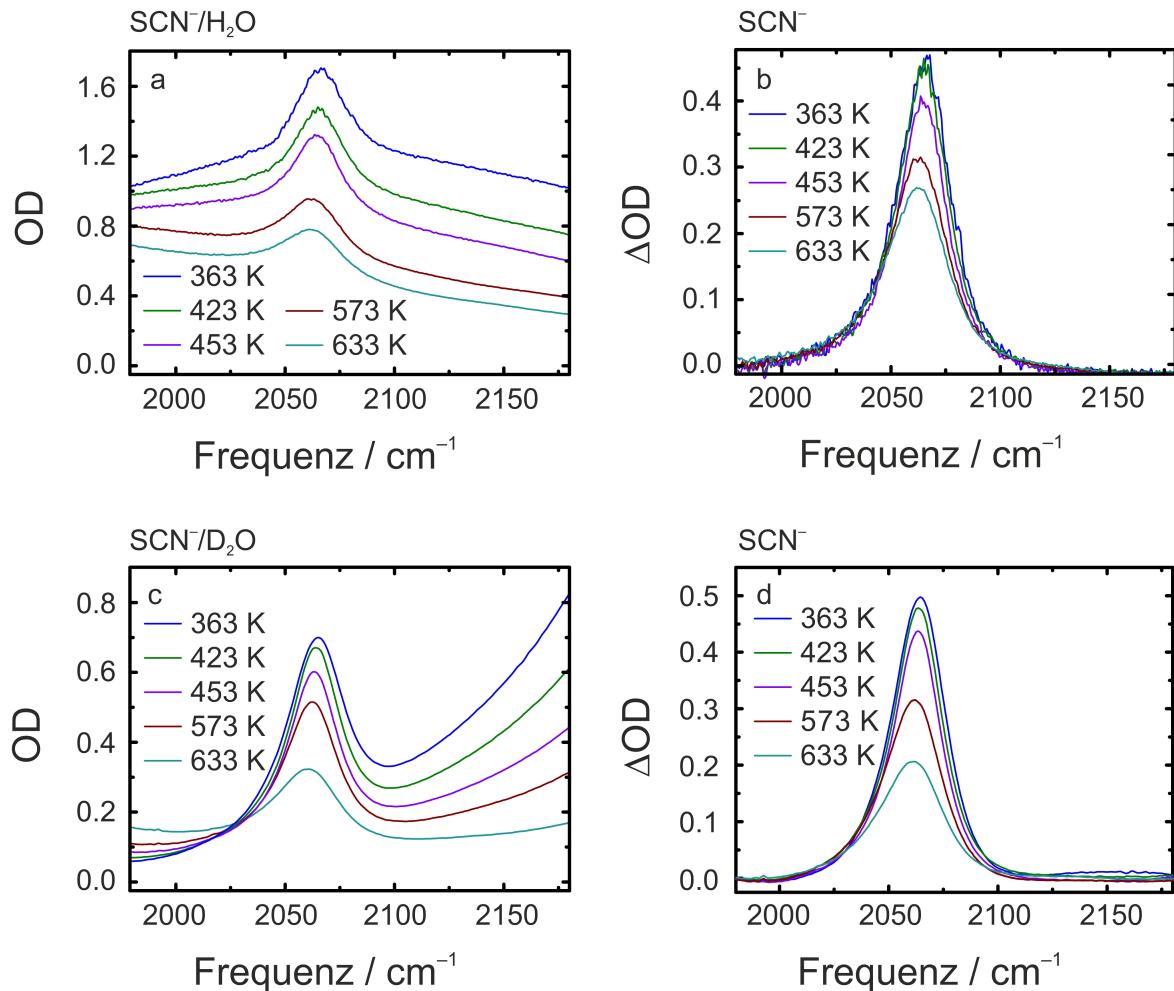


Abbildung 4.2: Optische Dichten wässriger Lösungen von 0.15M KSCN in H₂O (a) und D₂O (c) für verschiedene Temperaturen bei 500 bar. (b) und (d) zeigen Differenzspektren nach Subtraktion des entsprechenden Lösungsmittelhintergrunds von H₂O beziehungsweise D₂O.

Bei Temperaturerhöhung ist Folgendes zu beobachten: Die Bande des SCN⁻ bleibt nahezu unabhängig von den eingestellten thermodynamischen Bedingungen bei etwa 2065 cm^{-1} lokalisiert. Der aus den Daten ermittelte Verschiebungskoeffizient beträgt lediglich $1.5 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und ist damit deutlich kleiner als der anderer dreiatomiger Pseudohalogenide.⁶⁴ Die optische Dichte im Maximum der Bande nimmt jedoch kon-

tinuierlich ab, da, wie zuvor beschrieben, die Dichte der Lösung sowie die Löslichkeit stetig kleiner werden. Dies wird besonders deutlich beim Betrachten der Differenzspektren in Abbildung 4.2b, bei denen der Hintergrund des Lösungsmittels subtrahiert wurde, nachdem er zuvor für diese thermodynamischen Bedingungen in Abwesenheit des Salzes vermessen wurde. In Abbildung 4.2a ist weiterhin zu sehen, dass, bei steigender Temperatur, der Kombinationston aus Biegeschwingung und Libration $\nu_B + \nu_L$ des Lösungsmittels unter der Bande des Thiocyanats hindurch zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Diese Verschiebung ist in der Literatur bereits bekannt und kann im Wesentlichen auf die Rotverschiebung des Librationsanteils zurückgeführt werden, während die spektrale Position der Biegeschwingung dagegen als temperaturunabhängig beschrieben wird.^{136–138} Die Rotverschiebung der Libration wird dabei wiederum mit abnehmender intermolekularer Wechselwirkung bei Temperaturerhöhung und gleichzeitiger Verringerung der Dichte begründet.

Wie in Abbildung 4.2c zu sehen, zeigt sich im Fall des Systems $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ ein deutlich veränderter Lösungsmittelhintergrund, während die ν_3 -Bande des Thiocyanats wiederum bei etwa 2065 cm^{-1} lokalisiert ist. Die Banden des Lösungsmittels sind aufgrund des Austausches der leichten Wasserstoffatome gegen die schwereren Deuteriumatome zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Der im System $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ mit der Bande des Thiocyanats in Resonanz stehende Kombinationston $\nu_B + \nu_L$ ist hier als breite Bande bei 1650 cm^{-1} zu finden.¹³⁹ Stattdessen ist nun der Randbereich der starken Resonanz der OD-Streckschwingung ν_S im Bereich der Bande des Gelösten lokalisiert. Dieser verschiebt bei Erhöhung der Temperatur und abnehmender Lösungsmitteldichte zu höheren Wellenzahlen, wie ebenfalls in Abbildung 4.2c ersichtlich. Dies wird in der Literatur damit erklärt, dass der mittlere Abstand zwischen den Wassermolekülen bei abnehmender Dichte steigt, die Wasserstoffbrückenbindungen im Mittel schwächer werden und der Anteil von OD-Bindungen, die überhaupt in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind, sinkt. Insgesamt führt dies zu einer Schwächung der intermolekularen Kräfte und damit zu einer Stärkung der intramolekularen OD-Bindung, was die Blauverschiebung erklärt.³³

Auch im Fall der Studien in schwerem Wasser gilt jedoch für die Bande des Thiocyanats, dass deren spektrale Lage nahezu unbeeinflusst von Änderungen der thermodynamischen Bedingungen bleibt (Verschiebungskoeffizient $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), was wiederum beim Betrachten der Differenzspektren in Abbildung 4.2d besonders deutlich wird. Erneut können Effekte der abnehmenden optischen Dichte mit der abnehmenden Dichte der Lösung sowie Änderungen der Löslichkeit erklärt werden.

Die Tatsache, dass sich die spektrale Lage der Nitrilstreckschwingung des Thiocyanats in beiden Fällen kaum mit der Temperatur verändert, steht in Einklang mit Ergeb-

nissen von Owrtusky und Mitarbeitern, die bereits in Arbeiten zur IR-Spektroskopie in reversen Mizellen für diese Bande keine signifikante spektrale Verschiebung bei Änderung der Umgebung feststellten.⁵⁶ Beim Vergleich mit der spektralen Lage in der Gasphase scheint die Bande in wässriger Lösung zudem nicht durch Solvatochromie verschoben,^{62,63} was weiterhin erwarten lässt, dass sich ihre Übergangsfrequenz bei der beschriebenen Temperaturerhöhung nicht wesentlich verändert. Stellt man die isovalenzelektronischen Pseudohalogenide N_3^- und OCN^- demgegenüber, fällt aber auf, dass das SCN^- dasjenige der drei ist, welches die kleinste Solvatochromie aufweist. Dies lässt sich damit begründen, dass für die anderen beiden Ionen in Lösung mesomere Grenzstrukturen gegenüber der Gasphase relativ an Beitrag gewinnen. So wird beispielsweise für das Azid-Ion berichtet, dass hier eine Grenzstruktur mit asymmetrischer Ladungsverteilung $\text{N}^2-\text{N}^+\equiv\text{N}$ relativ an Beitrag gegenüber der Gasphase gewinnt und es so zu einer Frequenzerhöhung der ν_3 -Streckschwingung bei Solvatation kommt.⁶⁴ Im Fall von SCN^- scheint dies nicht der Fall zu sein, vielmehr sollte hier die Form $\text{S}^--\text{C}\equiv\text{N}$ in der Gasphase sowie in wässriger Umgebung in nahezu gleicher Weise dominieren.¹⁴⁰ Von den beschriebenen Systemen $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ wurden für verschiedene Temperaturen entlang einer Isobaren von 500 bar auch IR-Pump-Probe-Spektren aufgenommen. Die transienten Spektren nach Pumpen der ν_3 -Bande zu verschiedenen Verzögerungszeiten sind bei einer ausgewählten Temperatur von 453 K für beide Systeme in Abbildung 4.3 gezeigt. Man erkennt in beiden Fällen ein negatives transientes Signal, in etwa bei der Frequenz der IR-Resonanz der ν_3 -Bande, welches einem Grundzustandsausbleichen/einer stimulierten Emission vom ersten angeregten Schwingungsniveau in den Grundzustand zugeschrieben werden kann. Ferner ist jeweils eine rotverschobene transiente Absorption bei etwa 2039 cm^{-1} zu sehen, die von der Absorption vom ersten, durch den Pumppuls populierten Schwingungszustand in den zweiten angeregten Schwingungszustand herröhrt. Die aus den Spektren ermittelten Anharmonizitäten betragen etwa 30 cm^{-1} in H_2O und 28 cm^{-1} in D_2O . Dabei wurde, sofern das eigentliche Maximum/Minimum zwischen zwei Pixeln lag, die ungefähre Lage aus den Nachbarpixeln abgeschätzt. Es konnte ferner keine Temperaturabhängigkeit der Schwingungsanharmonizität gefunden werden. Die beobachteten Anharmonizitäten stehen außerdem in Einklang mit Messungen von Lian und Mitarbeitern, die die beschriebenen Systeme bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur untersuchten.³¹ Bereits in den gezeigten transienten Spektren in Abbildung 4.3 kann man aufgrund der dargestellten Verzögerungszeiten erkennen, dass die Schwingungsenergierelaxation in deuteriertem Wasser langsamer verläuft als in gewöhnlichem Wasser. Auch dieser Umstand wurde bereits für SCN^- und weitere dreiatomige Pseudohalogenide in der Literatur berichtet und im Wesentlichen durch eine Veränderung des Lösungsmittel-

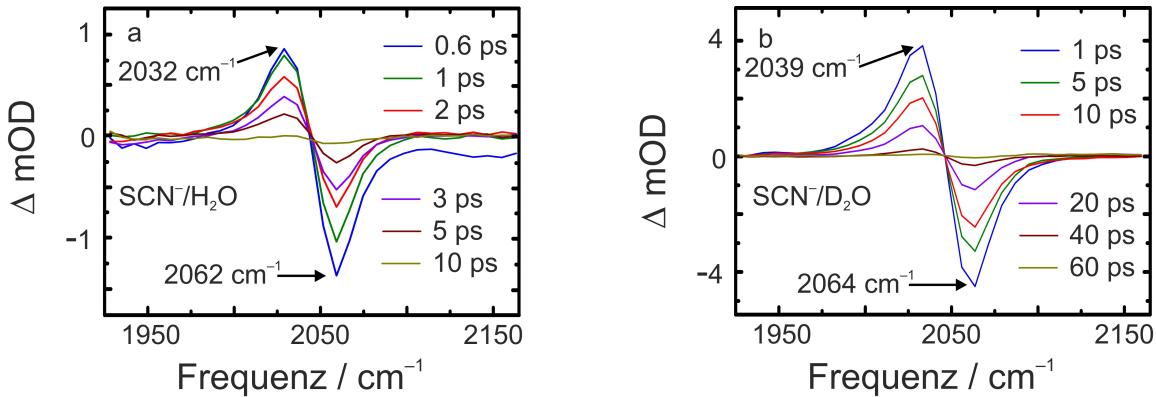


Abbildung 4.3: Transiente Spektren 0.15M Lösungen von KSCN nach Anregung der ν_3 -Bande in H₂O (a) und D₂O (b) für verschiedene Verzögerungszeiten jeweils bei einer Temperatur von 453K. Pfeile markieren die Pixel mit maximalem negativem beziehungsweise positivem Signal.

hintergrunds begründet.^{31,44} Dieser scheint damit für die Schwingungsenergierelaxation und den zugrunde liegenden Mechanismus eine entscheidende Rolle zu spielen.

Um diesen Mechanismus genauer zu ergründen, wurde für alle untersuchten Temperaturen jeweils die zeitliche Entwicklung des Maximums der transienten Absorption und des Grundzustandsausbleichens näher untersucht. Beispielhaft ist dies in Abbildung 4.4 für die untersuchten Lösungen von Thiocyanat in gewöhnlichem und schwerem Wasser erneut für die Temperatur von 453K gezeigt. Man erkennt zum einen, dass die Relaxation, wie oben bereits erwähnt, in gewöhnlichem Wasser (Abbildung 4.4a) um nahezu eine Größenordnung schneller verläuft als in schwerem Wasser (Abbildung 4.4b). Man erkennt weiterhin für beide Lösungsmittel, dass das Abklingen der transienten Absorption spiegelbildlich zur Wiederbevölkerung des Grundzustands verläuft. Dies gilt auch für die hier nicht gezeigten Temperaturen und kann insgesamt als Hinweis darauf gedeutet werden, dass die Relaxation der Schwingungsenergie direkt in den Grundzustand erfolgt.

In der Abbildung deutet sich weiterhin bereits an, dass die Relaxation monoexponentiell zu verlaufen scheint. Dies wird besonders deutlich, wenn die zeitlichen Entwicklungen in einer logarithmischen Darstellung aufgetragen werden. Dies erfolgte in Abbildung 4.5 für beide Lösungsmittel und jeweils drei ausgewählte Temperaturen anhand des Abklingens der transienten Absorptionen. An die Verläufe $\Delta OD(t)$ lassen sich für vom kohärenten Artefakts deutlich getrennte Zeiten Geraden anpassen, deren Steigungen die Zeitkonstanten für die monoexponentiellen Zerfälle der Signale angeben. Da, wie bereits erwähnt, das Signal des Grundzustandsausbleichens stets spiegelbildlich zu dem der transienten Absorption verläuft, ergeben sich hier im Rahmen der zu

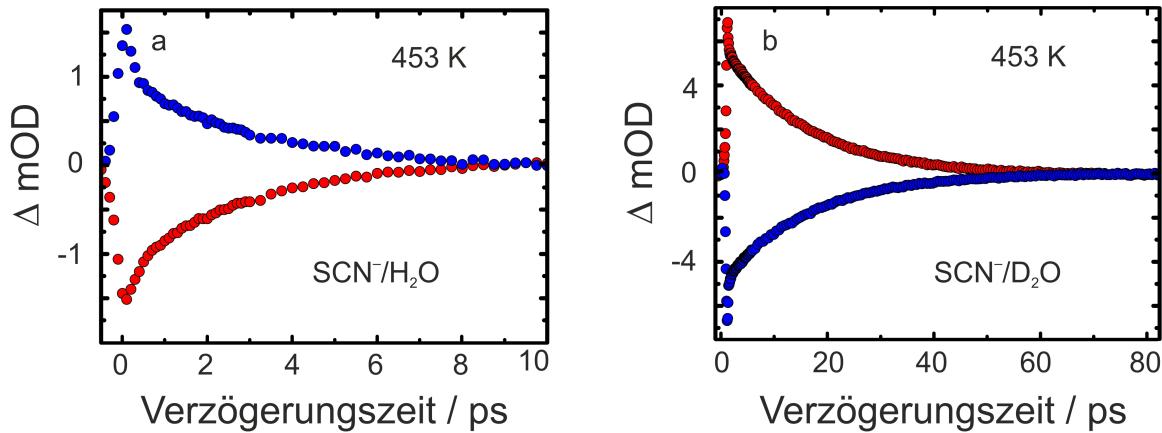


Abbildung 4.4: Zeitliche Entwicklung im Maximum der transienten Absorption und im Minimum des Grundzustandsausbleichens für 0.15M Lösungen von KSCN nach Anregung der ν_3 -Bande in H_2O (a) und D_2O (b) bei einer Temperatur von 453 K.

erwartenden Fehler, ähnliche Werte für die Zeitkonstanten. Für die weitere Auswertung werden im Folgenden aber stets die Werte aus der Analyse des Abklingens der transienten Absorption verwendet.

Es fällt in Abbildung 4.5 bereits ein Trend auf, der so in Literatur noch unbekannt ist: Während sich in leichtem Wasser die Schwingungsrelaxation mit steigender Temperatur verlangsamt (Abbildung 4.5a), ist dieser Trend in schwerem Wasser genau umgekehrt (Abbildung 4.5b). Dies verdeutlicht sich jeweils durch eine entsprechende Änderung der Geradensteigungen mit steigender Temperatur.

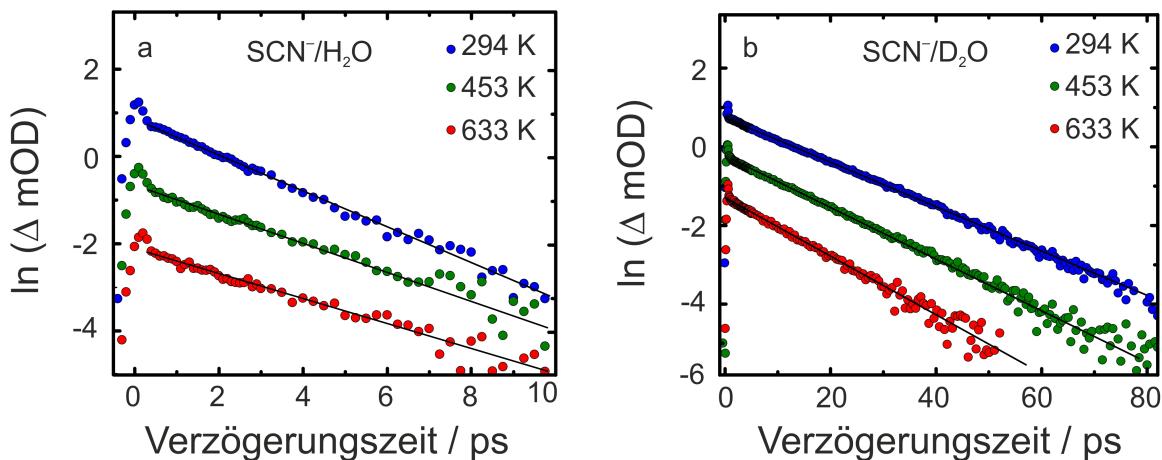


Abbildung 4.5: Logarithmische Darstellung des Zerfalls der transienten Absorption jeweils für drei ausgewählte Temperaturen in H_2O (a) und D_2O (b). Zur besseren Übersicht wurden die Daten für verschiedene Temperaturen vertikal verschoben.

Die auf die beschriebene Art und Weise gewonnenen Zeitkonstanten liefern direkt die

Lebensdauer des ersten angeregten Schwingungszustands. Diese sind für beide Lösungsmittel für alle vermessenen Temperaturen in Abbildung 4.6 gezeigt. Eindeutig zu erkennen ist der sich bereits in Abbildung 4.5 abzeichnende Trend: Während die Lebensdauern in gewöhnlichem Wasser von 2.3 ps bei Umgebungstemperatur auf 3.4 ps bei 573 K durch isobare Temperaturerhöhung bei 500 bar zunehmen, nehmen sie in einem vergleichbaren Intervall für schweres Wasser von 19 ps auf 13 ps ab. Die beobachteten Lebensdauern für Umgebungstemperatur und 500 bar sind ähnlich zu Werten, die für die entsprechenden Systeme ($\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ beziehungsweise $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$) bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur gemessen wurden.^{31,44,56} Kleinere Abweichungen können dabei gegebenenfalls durch die vorliegende Kompression der Flüssigkeit erklärt werden, wenngleich diese bei Umgebungstemperatur nur eine kleine Änderung der Dichte bewirkt (siehe Abbildung 4.1).

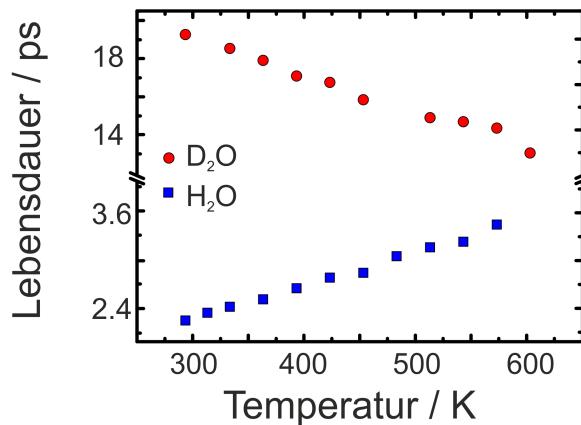


Abbildung 4.6: Temperaturabhängige Lebensdauern des ersten angeregten Schwingungsniveaus der ν_3 -Resonanz des Thiocyanats in H_2O (blaue Quadrate) und D_2O (rote Kreise). Für die isotopologen Lösungsmittel sind gegenläufige Trends erkennbar. Eine Wertetabelle zur Abbildung findet sich in Tabelle A.1 im Anhang A.1.

Die bisher hier vorgestellten Ergebnisse legen nahe, dass das Lösungsmittel die Schwingungsenergierelaxation in entscheidender Weise beeinflusst. Das Ziel soll im Folgenden nun sein, einen Relaxationmechanismus zu finden, der diese Ergebnisse qualitativ und möglichst auch quantitativ erklärt.

Dazu muss noch einmal Abbildung 4.4 betrachtet werden. Der gegenläufige Trend beider Kurven und das komplette Verschwinden der transienten Signale bei ausreichender Verzögerungszeit legen eine direkte Relaxation in den Grundzustand nahe. Um eine solche direkte Relaxation zu ermöglichen, muss das Lösungsmittel geeignete Akzeptormoden anbieten, um die überschüssige Schwingungsenergie direkt aufzunehmen. In gewöhnlichem Wasser ist es leicht, eine solche Akzeptormode auszumachen. Für die

Aufnahme der Energie steht der in Resonanz befindliche breite Lösungsmittelhintergrund, der aus der Kombinationsanregung aus Libration und Biegeschwingung ($\nu_B + \nu_L$) resultiert, zur Verfügung. Energie, die auf diese Weise einmal an das Lösungsmittel abgegeben wurde, wird dann auf einer Zeitskala von etwa 50 fs im Lösungsmittel dissipiert und kann nicht mehr zum Gelösten rücktransferiert werden.¹⁴¹

Die beschriebene Situation entspricht näherungsweise der eines Oszillators, welcher in ein Kontinuum von Zuständen eingebettet ist. Die Konstante der Energierelaxation kann dann, wie in Kapitel 2.3 gezeigt, unter bestimmten Annahmen mittels Fermis Goldener Regel berechnet werden. In erster Näherung kann der Kopplungsterm als temperaturunabhängig angesehen werden, sodass eine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Schwingungsrelaxation beziehungsweise der Lebensdauer des Oszillators, wie sie gemäß den experimentellen Daten vorliegt, nur durch eine temperaturabhängige Zustandsdichte hervorgerufen werden kann. Es gilt demnach aufbauend auf Gleichung 2.35:

$$k(T) = \overline{|V|^2} \rho_{LM}(T) \frac{2\pi}{\hbar} \quad (4.1)$$

Dabei wurde hier die Zustandsdichte mit LM indiziert, um zum Ausdruck zu bringen, dass es sich um die Zustandsdichte des Lösungsmittels handelt. Der Kopplungsterm wurde nicht weiter spezifiziert, da er gemäß Kapitel 2.3 als Maß für die mittlere Kopplungsstärke des Oszillators mit dem Kontinuum, also hier für Kopplung zwischen Lösungsmittelhintergrund und ν_3 -Schwingung des Gelösten, herangezogen werden kann. Die hier relevante Zustandsdichte des Kontinuums kann aus folgenden Überlegungen abgeschätzt werden. Zunächst einmal gilt, dass die Zustandsdichte des Lösungsmittels bei jeder Frequenz proportional zum molaren Extinktionskoeffizienten des Lösungsmittels ist.⁵² Der Proportionalitätsfaktor hängt dabei natürlich von der Stärke des entsprechenden Übergangs, also dem Quadrat des Übergangsdipolmoments ab. (siehe Kapitel 2.2) Wäre die Resonanz des Thiocyanats spektral infinitesimal schmal, würde der Extinktionskoeffizient des Lösungsmittels an dieser Stelle eine Größe liefern, die proportional zur gesuchten Zustandsdichte ist. Da dies jedoch nicht der Fall ist, muss für jede Temperatur das Überlappintegral

$$\int_0^{\infty} \epsilon_{LM}(\nu, T) \epsilon_{SCN^-, \nu_3}(\nu, T) d\nu \quad (4.2)$$

berechnet werden, welches dann als der Zustandsdichte ρ_{LM} proportionale Größe ein-

gesetzt werden kann.⁵² Die für das Überlappintegral notwendigen Extinktionskoeffizienten des Lösungsmittels lassen sich nach Gleichung 2.14 leicht aus den gemessenen optischen Dichten des Lösungsmittels bestimmen. Gleches gilt für das Gelöste unter Berücksichtigung des zuvor zu subtrahierenden Lösungsmittelhintergrunds. Dabei könnte man zunächst davon ausgegangen, dass die Konzentration des Gelösten ausgehend von 0.15M bei Zimmertemperatur in gleichem Maße mit steigender Temperatur sinkt wie die des Lösungsmittels. Man nimmt also zunächst an, dass das Verhältnis zwischen Lösungsmittelmolekülen stets wie bei Umgebungstemperatur und Atmosphärendruck $55.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 370$ beträgt.

Diese Annahme ist jedoch aufgrund der sich ändernden relativen Permittivität des Lösungsmittels und der damit verbundenen sich ändernden Löslichkeit des KSCN nicht erfüllt. Um das Überlappintegral daher schließlich unabhängig von der Stärke der aufgrund der unbekannten Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit nicht exakt ermittelbaren Extinktion des Gelösten zu machen, muss es noch auf die Fläche unter der Extinktionskurve des Gelösten normiert werden. Man erhält letztlich folgende Relation:

$$\rho_{LM}(T) \propto S(T) = \frac{\int_0^\infty \epsilon_{LM}(\nu, T) \epsilon_{SCN-}(\nu, T) d\nu}{\int_0^\infty \epsilon_{SCN-}(\nu, T) d\nu} \quad (4.3)$$

Durch die Normierung wird also sichergestellt, dass nur Änderungen des Lösungsmittelhintergrunds unter der ν_3 -Resonanz für eine Änderung der Zustandsdichte des Kontinuums in Betracht kommen. Prinzipiell wäre ohnehin zu erwarten, dass die Oszillatiorstärke des Gelösten unabhängig von der Temperatur ist, sodass für das Gelöste temperaturunabhängig eine konstante Fläche unterhalb der Extinktionskurve ermittelt werden müsste. Da sich jedoch zeigte, dass dies so aus den experimentellen Daten nicht hervorgeht, erscheint die durchgeführte Normierung sinnvoll.

Um die Veränderung des Überlappintegrals S mit steigender Temperatur zu verstehen, zeigt Abbildung 4.7a zunächst die Veränderung der frequenzabhängigen Extinktion von H_2O mit steigender Temperatur im Bereich des Kombinationstons $\nu_B + \nu_L$, ermittelt aus den optischen Dichten der Spektren des reinen Lösungsmittels. Zusätzlich ist die temperaturunabhängige ν_3 -Bande des Thiocyanats gezeigt. Man erkennt eine stetige Abnahme des Extinktionskoeffizienten im Maximum der Schwingungsbande des Thiocyanats. Bemerkenswert ist die stetige Abnahme insbesondere unter Beachtung der Tatsache, dass die ν_3 -Resonanz zunächst rotverschoben gegenüber der maximalen Extinktion des Kombinationstons ist, dann bei 393 K in dessen Maximum zentriert und schließlich bei höheren Frequenzen lokalisiert ist. Insgesamt lässt dies darauf schließen, dass der Kombinationston sich nicht nur spektral verschiebt, sondern sich auch in sei-

ner Form ändert, da davon ausgegangen werden kann, dass auch die Oszillatorstärke des Kombinationsübergangs unabhängig von der Temperatur ist.

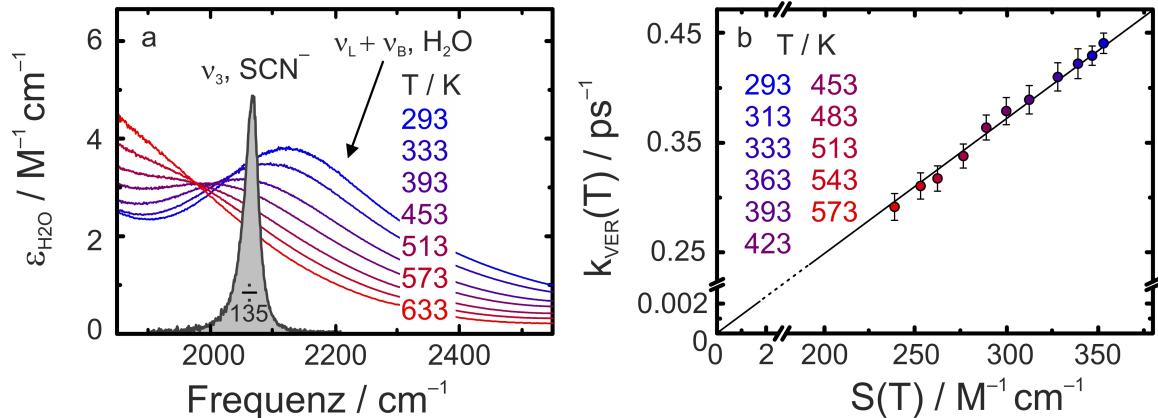


Abbildung 4.7: Temperaturabhängige Extinktionskurven von H_2O im Bereich des Kombinationsübergangs $\nu_B + \nu_L$ (a). Zur Veranschaulichung wurde auch die ν_3 -Bande des Thiocyanats eingezeichnet. Die tatsächlichen Werte wurden aber hier zur besseren Übersicht durch 135 dividiert. (b) zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Schwingungsrelaxation als Funktion des Überlappintegrals $S(T)$ gebildet gemäß Gleichung 4.3 und bestätigt die Gültigkeit von Fermis Goldener Regel.

Trägt man schließlich die experimentell bestimmten temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Schwingungsrelaxation, welche man als Kehrwert der Schwingungslaufzeiten erhält, als Funktion des gemäß Gleichung 4.3 berechneten Überlappintegrals $S(T)$ auf, erhält man, wie in Abbildung 4.7b gezeigt, einen linearen Zusammenhang. Bei Extrapolation der Geraden in Richtung des Koordinatenursprungs wird dieser durchlaufen, was nach Gleichung 4.1 bei Gültigkeit von Fermis Goldener Regel auch zu erwarten ist. Es sei an dieser Stelle aber deutlich gemacht, dass experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten bei noch höheren Temperaturen als den hier Gemessenen aufgrund von Änderungen im Relaxationsmechanismus von den hier extrapolierten Geraden abweichen können. Die Extrapolation belegt also die Gültigkeit von Fermis Goldener Regel im betrachteten Temperaturintervall. Der vorgeschlagene Mechanismus kann als Schwingungs-zu-Schwingungs-Librationsenergi transfer (V-VL-Transfer) bezeichnet werden und ist in Abbildung 4.8 schematisch gezeigt.

Die temperaturinduzierte Änderung der Zustandsdichte in den Akzeptormoden des Lösungsmittels $\nu_B + \nu_L$ bewirkt eine Verringerung der Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsrelaxation. Aus der Steigung in Abbildung 4.7b lässt sich, den Gleichungen 4.1 und 4.3 folgend, eine Größe ermitteln, die proportional zum Kopplungsmatrixelement $\overline{|V|^2}$ ist. Sie beträgt hier $1.24 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{L} \cdot \text{ps}}$ und ist als absoluter Wert nicht aussagekräftig. Sollte es jedoch gelingen, die Gültigkeit von Fermis Goldener Regel

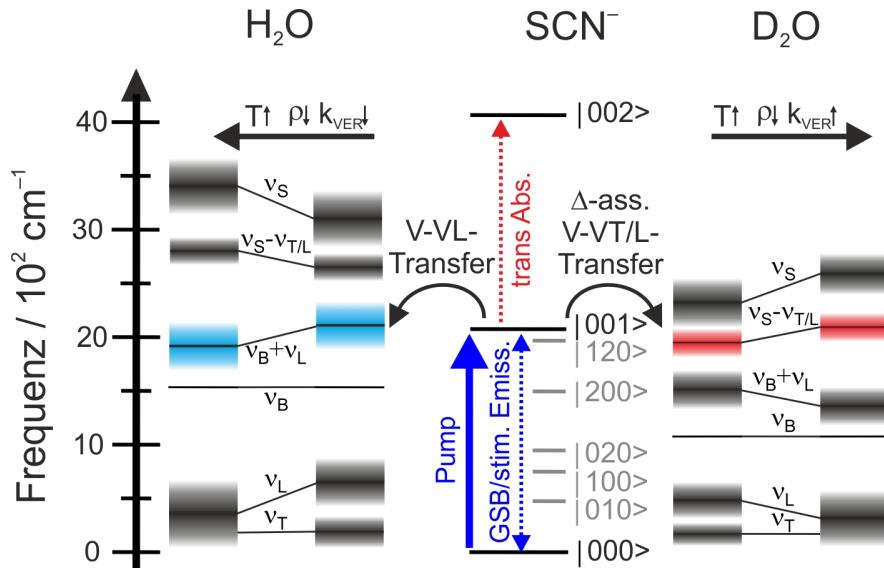


Abbildung 4.8: Schwingungsrelaxationsmechanismus für Thiocyanat-Ionen in wässriger Lösung nach Anregung der Nitrilstreckschwingung. Die Anregung wird durch einen durchgezogenen blauen Pfeil (Pump) symbolisiert. Weiterhin sind innerhalb der Schwingungsmannigfaltigkeit des Thiocyanats die in den transienten Spektren sichtbaren Übergänge durch Pfeile gekennzeichnet. In H_2O wird die überschüssige Schwingungsenergie in einem Schwingungs- zu-Schwingungs-Librationsenergietransfer (V-VL-Transfer) an den Kombinationston $\nu_B + \nu_L$ (blau) abgegeben. Dieser verschiebt bei isobarer Temperaturerhöhung zu kleineren Wellenzahlen. Angegeben sind auch die übrigen temperaturinduzierten Verschiebungen der Banden von H_2O . Bedingt durch das Verschieben der Akzeptormode $\nu_B + \nu_L$ wird die Relaxation bei isobarer Temperaturerhöhung verlangsamt. In schwerem Wasser dient ein Kombinationston aus Streckschwingung und Libration beziehungsweise Translation $\nu_S - \nu_{T/L}$ (rot) als Akzeptormode. Dieser Schwingungs- zu-Schwingungs-Librations/Translationsenergietransfer (Δ -V-VL/T-Transfer) wird bei isobarer Temperaturerhöhung aufgrund der sich verändernden spektralen Position der Akzeptormode und erhöhter thermischer Energie im System effizienter. Angegeben sind auch die übrigen temperaturinduzierten Verschiebungen der Banden von D_2O .

auch für andere Pseudohalogenid/Wasser-Systeme nachzuweisen, wäre es möglich, bei einer entsprechenden Analyse der Messdaten die Steigungen miteinander zu vergleichen und so eine Aussage über das Verhältnis der beiden Kopplungsmatrixelemente zu treffen. Dies bedeutet konkret, dass die gezeigte Analyse einen Weg bieten kann, die Stärke der Kopplung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem für verschiedene wässrige Pseudohalogenid-Lösungen zu vergleichen.

Betrachtet man im Weiteren die Situation in schwerem Wasser, sieht man sich mit der Frage konfrontiert, eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsrelaxation mit steigender Temperatur gemäß Abbildung 4.6 zu erklären. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass auch in D_2O eine monoexponentielle Abnahme des Signals der transienten Absorption nach Anregung der ν_3 -Bande des SCN^- erfolgt und keinerlei Hinweise für Zwischenstufen im Relaxationsmechanismus gefunden werden konnten, da auch hier das Signal der Wiederbevölkerung des Grundzustands ein Spiegelbild des Abklingens der transienten Absorption ist und ähnliche Lebensdauern beziehungsweise Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden. (Abbildung 4.4b)

Es gibt nur wenige Möglichkeiten, in denen eine solche zeitliche Entwicklung zu beobachten ist und trotzdem keine direkte Relaxation in den Schwingungsgrundzustand stattfindet. Dies wäre einerseits der Fall, wenn gegebenenfalls während der Relaxation durchlaufene Zustände deutlich kurzlebiger sind als der ursprünglich durch den Pumppuls bevölkerte Zustand. Dann könnte in diesen durchlaufenen Zuständen keine Population aufgebaut werden. Sie wären dann für die Relaxationskinetik nicht relevant und es käme zu einem Zerfall der transienten Signale, der ausschließlich durch die Lebensdauern des ursprünglich angeregten Niveaus bestimmt wird. Möglich wäre auch, dass Anregungen von während des Relaxationsprozesses bevölkerten Niveaus spektroskopisch nicht unterscheidbar vom Grundton der ν_3 -Mode sind. Beispielsweise könnte im Laufe des Relaxationsprozesses das Niveau einer anderen Normalmode (z.B. die ν_1 -Mode, S-C-Streckschwingung) bevölkert werden und der Probepuls dann den Übergang in den Kombinationston $\nu_1 + \nu_3$ proben, der nur bei Vorhandensein einer Nicht-Diagonalanharmonizität spektroskopisch unterscheidbar vom Grundton der ν_3 -Mode wäre. Da ein Fehlen von Letzterer jedoch unwahrscheinlich ist und weil extrem kurzlebige Zwischenstufen nicht zu erwarten sind,⁵² muss man hier davon ausgehen, dass tatsächlich eine direkte Relaxation in den Grundzustand vorliegt.

Folglich ist eine Möglichkeit zu suchen, die auch in schwerem Wasser eine direkte Relaxation der überschüssigen Schwingungsenergie möglich macht. Entscheidend ist wiederum, geeignete Akzeptormoden innerhalb des Lösungsmittels zu finden. Zunächst scheint sich hierzu der Bereich der OD-Streckschwingung anzubieten, mit dem die ν_3 -Bande des Thiocyanats zumindest einen schwachen Überlapp hat, wie in Abbildung

4.2c zu sehen. Dieser verschiebt sich jedoch, wie bereits beschrieben, mit steigender Temperatur zu höheren Wellenzahlen, sodass ein Überlapp tendenziell geringer werden müsste und damit die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsrelaxation nicht erkläbar wäre. Betrachtet man jedoch ganz pragmatisch die Frequenzabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten für D_2O für verschiedene Temperaturen im Bereich von 2000 cm^{-1} , wie in Abbildung 4.9a gezeigt, stellt man fest, dass die Extinktion im Bereich der Resonanz des Gelösten tatsächlich mit steigender Temperatur ansteigt.

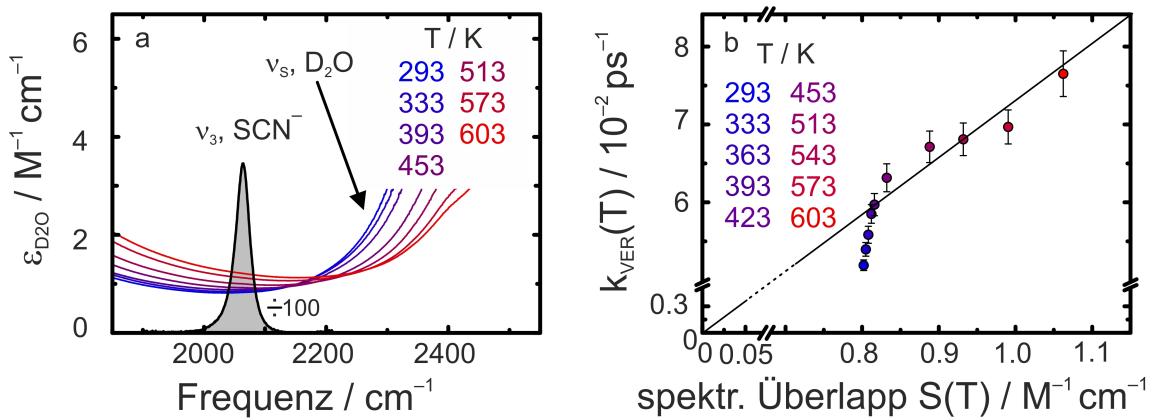


Abbildung 4.9: (a) Temperaturabhängige Extinktionskurven von D_2O im Bereich der ν_3 -Bande des Thiocyanats. Zur Veranschaulichung wurde auch die ν_3 -Bande des Thiocyanats eingezeichnet. Die tatsächlichen Werte wurden aber hier zur besseren Übersicht durch 100 dividiert. (b) Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsrelaxation als Funktion des Überlappintegrals $S(T)$, berechnet gemäß Gleichung 4.3.

Dieser Anstieg ist in der Literatur bekannt und wird mit den Kombinationstönen $\nu_S - \nu_L$ beziehungsweise $\nu_S - \nu_T$ aus Strettschwingung und Libration beziehungsweise Translation in D_2O assoziiert.^{52,139} Bei diesem Übergang wird zum einen die Strettschwingung angeregt, während gleichzeitig eine Abregung innerhalb der Libration beziehungsweise Translation stattfindet. Die Zunahme des Extinktionskoeffizienten dieser Bande mit steigender Temperatur ist damit zu erklären, dass sie an die Population von Librationsbeziehungsweise Translationsmoden geknüpft ist, da bei diesem Übergang ein Schwingungsquant in diesen Moden verloren geht. Mit steigender Temperatur wird die Besetzung der Librationsniveaus größer, was zu einer erhöhten Absorption der Kombinationstöne $\nu_S - \nu_L$ und $\nu_S - \nu_T$ bei Temperaturerhöhung führt. Bestimmt man gemäß Gleichung 4.3 das temperaturabhängige Überlappintegral auch für deuteriertes Wasser und trägt dagegen die experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Schwingungsrelaxation auf, erhält man den in Abbildung 4.9b gezeigten Verlauf. Man

erkennt, dass für hohe Temperaturen die Annahme eines linearen Verlaufs berechtigt erscheint. Die Regressionsgerade verläuft wiederum durch den Ursprung, was den Schluss nahe legt, dass Fermis Goldene Regel zumindest bei hohen Temperaturen auch hier anzuwenden ist. Bei tiefen Temperaturen scheint jedoch möglicherweise ein anderer Relaxationsmechanismus zu existieren, der nicht Fermis Goldener Regel folgt. Es ist jedoch anzumerken, dass im Bereich tiefer Temperaturen die Extinktion der Kombinationstöne $\nu_S - \nu_L$ und $\nu_S - \nu_T$ nicht mehr gut bestimmbar ist, da diese hier kleiner und zunehmend mit dem Stretschwingsbereich überlagert ist. Der vorgeschlagene Mechanismus, der zumindest bei höherer Temperatur gültig zu sein scheint, kann als thermisch (Δ) assistierter Schwingungs-zu-Schwingungs-Librations/Translationsenergietransfer (Δ -V-VL/T-Transfer) bezeichnet werden. Er ist in Abbildung 4.8 schematisch gezeigt. Die Änderung der spektralen Lage der Kombinationstöne $\nu_S - \nu_L$ und $\nu_S - \nu_T$ mit steigender Temperatur kann zwar nur abgeschätzt werden. Aufgrund der thermischen Veränderung der Librations- und Stretschwingsbande scheint eine Blauverschiebung in Richtung der Resonanz des Thiocyanats aber plausibel. Da ferner eine Erhöhung der Temperatur zu höheren Besetzungszahlen der Librationsmoden führt, ist die beobachtbare Beschleunigung der Schwingungsrelaxation also erklärbar. Aus Abbildung 4.9b lässt sich eine Steigung von $7.32 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{L} \cdot \text{ps}}$ ablesen, die bis auf einen konstanten Faktor den Kopplungsterm in Fermis Goldener Regel wieder gibt. Vergleicht man die Steigungen für die Systeme $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 4.7b) und $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ (Abbildung 4.9b) miteinander, so ist die für das letztgenannte System um einen Faktor 60 größer. Eine direkte Aussage zur relativen Kopplungsstärke in den beiden isotopologen Lösungsmitteln ist schwierig, weil die IR-Aktivitäten der Akzeptormoden das Überlappintegral beeinflussen. Da aber der ermittelte Faktor des Quotienten der Steigungen um ein Vielfaches höher ist als das Verhältnis der IR-Aktivitäten der Streck- und Biegeschwingung von Wasser⁵², kommt man zu dem Ergebnis, dass die ν_3 -Bande des Gelösten stärker mit dem Kombinationston $\nu_S - \nu_L$ in schwerem Wasser koppeln muss, als mit dem Kombinationston $\nu_B + \nu_L$ in gewöhnlichem Wasser. Dies scheint plausibel, da das Anion über Wasserstoffbrückenbindungen in das Lösungsmittelnetzwerk integriert wird ($\text{HO}-\text{H} \cdots \text{S}-\text{C}\equiv\text{N} \longleftrightarrow \text{S}-\text{C}\equiv\text{N} \cdots \text{H}-\text{OH}$) und dadurch eine Kopplung der Stretschwingschwingung von Wasser mit der Nitrilschwingung des Thiocyanats erleichtert wird, während die Kopplung an die Biegeschwingung von Wasser aufgrund der jeweiligen Schwingungstrajektorien schwächer ist. Diese Überlegung wird gestützt durch theoretische Betrachtungen in der Literatur¹⁴².

Wie bereits beschrieben, ist aber nicht nur der Vergleich desselben Pseudohalogenid-Ions in unterschiedlichen isotopologen Lösungsmitteln interessant, sondern insbesondere der

Vergleich unterschiedlicher Pseudohalogenide im selben Lösungsmittel. Daher sollen im Folgenden kurz Studien von Azid-Ionen in wässriger Lösung betrachtet werden und mit den obigen Ergebnissen verglichen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse im System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Teilabbildung a zeigt zunächst die statischen Absorptionsspektren der Azid-Ionen nach Subtraktion des Lösungsmittelhintergrunds. Man erkennt, im Gegensatz zu den Spektren des Thiocyanats in Abbildung 4.2c und d, eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Temperatur von 2042 cm^{-1} bei 333 K auf 2030 cm^{-1} bei 573 K . Diese wurde auch von Olschewski *et al.* in einer Studie zur temperaturabhängigen Schwingungsspektroskopie von Azid-Ionen in gewöhnlichem Wasser berichtet und kann auf die abnehmende Lösungsmitteldichte zurückgeführt werden.⁴⁶ Allgemein stabilisieren Lösungsmittelumgebungen asymmetrische Ladungsverteilungen mit anteiligem Dreifachbindungscharakter für das Azid-Ion und sorgen so für eine je nach Lösungsmittel mehr oder weniger stark ausgeprägte hypsochrome Verschiebung der Schwingungsfrequenz der asymmetrischen Strettschwingung.^{61,143} Bei isobarer Temperaturerhöhung nimmt die Lösungsmitteldichte und damit die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ab, was zu einem geringeren Einfluss des Lösungsmittels auf die elektronische Struktur des Gelösten führt und die beobachtete Abnahme der Schwingungsfrequenz in Richtung des Wertes der Gasphase zur Folge hat.

Abbildung 4.10b zeigt beispielhaft eine Reihe von transienten Spektren im System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ bei 513 K und 500 bar . Man erkennt die bereits für die Systeme $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ in Abbildung 4.3 gezeigten und diskutierten spektralen Merkmale. Die zeitliche Entwicklung der transienten Absorption kann wieder verwendet werden, um die Lebensdauer des ersten angeregten Schwingungszustands zu ermitteln. Allerdings zeigte sich, dass zur vollständigen Beschreibung der Schwingungsrelaxation zu frühen Verzögerungszeiten unmittelbar nach Abklingen des kohärenten Artefakts ein biexponentieller Ansatz mit einer schnellen Komponente in der Größenordnung der Zeitauflösung des Experiments von 300 fs gewählt werden musste. Ein solches Verhalten ist bereits in der Studie von Olschewski *et al.* berichtet worden. Der Ursprung der schnellen Komponente könnte, zumal sie in beiden Lösungsmitteln auftritt, ein IVR-Prozess sein, an dem der Kombinationston aus symmetrischer Strettschwingung und Biegeschwingung $\nu_1 + \nu_2$ des Azids beteiligt ist. (siehe hierzu Abbildung 2.3) Voraussetzung dafür, dass der IVR-Prozess im zeitlichen Verlauf der transienten Absorption sichtbar wird, ist eine entsprechende Nicht-Diagonalanharmonizität. Ein solcher Prozess müsste ferner auch in Form einer Verschiebung der transienten Spektren zu frühen Verzögerungszeiten sichtbar sein. Hier reicht die spektrale Auflösung des Experiments

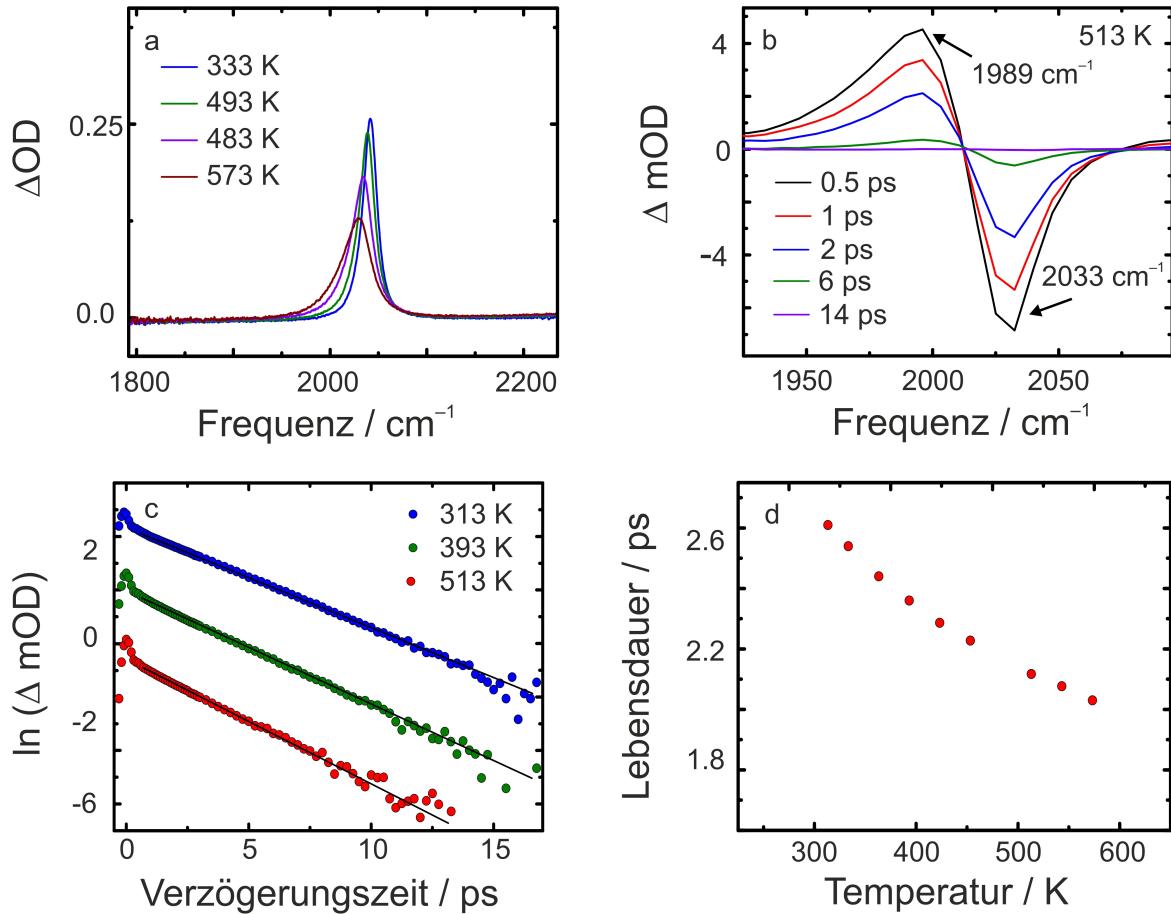


Abbildung 4.10: Temperaturabhängige stationäre Absorptionsspektren einer 0.05M Lösung von NaN_3 in D_2O im Bereich der asymmetrischen Strettschwingung des Azid-Ions nach Subtraktion der optischen Dichte des Lösungsmittels (a). Transiente Spektren nach Anregung der ν_3 -Bande des Azids bei 513 K und 500 bar (b). (c) Logarithmische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der transienten Absorption für verschiedene Temperaturen mit monoexponentieller Anpassung des Verlaufs für Verzögerungszeiten $T > 0.9 \text{ ps}$. Temperaturabhängigkeit der Schwingungslbensdauer des ersten angeregten Schwingungszustands der asymmetrischen Strettschwingung (d). Die Werte zu Abbildung 4.10 finden sich in Tabelle A.2 im Anhang A.1.

jedoch scheinbar nicht aus, um einen solchen Prozess eindeutig zu identifizieren. (Abbildung 4.10b) Ein vergleichbarer IVR-Prozess tritt bei der Relaxation des Thiocyanats nicht auf, da die Schwingungsmannigfaltigkeiten beider Ionen sich stark unterscheiden. Die Zeitkonstante der eigentlichen Energierelaxation ins Lösungsmittel ergibt sich dann für das System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ aus der langsamen Komponente der biexponentiellen Anpassung an den zeitlichen Verlauf der transienten Absorption. Für Verzögerungszeiten $T > 0.9 \text{ ps}$ ergab sich, dass der Verlauf der transienten Absorption nur noch durch die langsame Komponente bestimmt wird. Zur Verdeutlichung ist deren Abklingen in Abbildung 4.10c für drei unterschiedliche Temperaturen in logarithmischer Darstellung zusammen mit einem monoexponentiellen Fit für Verzögerungszeiten $T > 0.9 \text{ ps}$ gezeigt. Man erkennt eine Abnahme der Zeitkonstante der langsamen Komponente bei steigender Temperatur. Abbildung 4.10d zeigt ihre Temperaturabhängigkeit. Da sich die schnelle Komponente innerhalb der Zeitauflösung des Experiments befindet, ist eine genaue Bestimmung für sie schwierig. Auf ihre Ermittlung sowie deren Veränderung mit steigender Temperatur soll daher verzichtet werden.

Aus Abbildung 4.10d ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Energierelaxation ins Lösungsmittel im System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ ein qualitativ analoges Verhalten wie im System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$. Auch hier kann man nun versuchen, die Temperaturabhängigkeit durch einen thermisch unterstützten V-VL/T-Transfer in die Kombinationstöne $\nu_S - \nu_L$ und $\nu_S - \nu_T$ des Lösungsmittels zu erklären. Den damit für das System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ zugrunde gelegten Relaxationsmechanismus unter Einbeziehung des IVR-Prozesses zeigt Abbildung 4.11.

Um zu testen ob der Energieübertrag ins Lösungsmittel gemäß Fermis Goldener Regel verläuft, ist auch hier wiederum eine genaue Analyse des spektralen Überlapps zwischen Lösungsmittel und Gelöstem notwendig. Problematisch ist aber die fehlende Information über die genaue spektrale Lage sowie die Gestalt des Kombinationstons $\nu_1 + \nu_2$ des Gelösten, da die Relaxation ins Lösungsmittel von beiden in den IVR-Prozess involvierten Niveaus aus stattfindet. Ignoriert man in einer Näherung die Existenz dieses Kombinationstons und ermittelt temperaturabhängig den spektralen Überlapp gemäß Gleichung 4.3, wobei statt der ν_3 -Resonanz des Thiocyanats nun die des Azids auf Basis der in Abbildung 4.10a auszugsweise gezeigten Spektren des Gelösten eingesetzt werden muss, kann man diese gegen die aus den zeitaufgelösten Messungen als Kehrwert der Zeitkonstante der langsamen Komponente erhaltene Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsrelaxation auftragen.

Eine solche Auftragung zeigt Abbildung 4.12. In guter Näherung kann auch hier eine Ursprungsgerade einen Zusammenhang zwischen den beiden Größen herstellen. Damit scheint auch für dieses System Fermis Goldene Regel erfüllt.

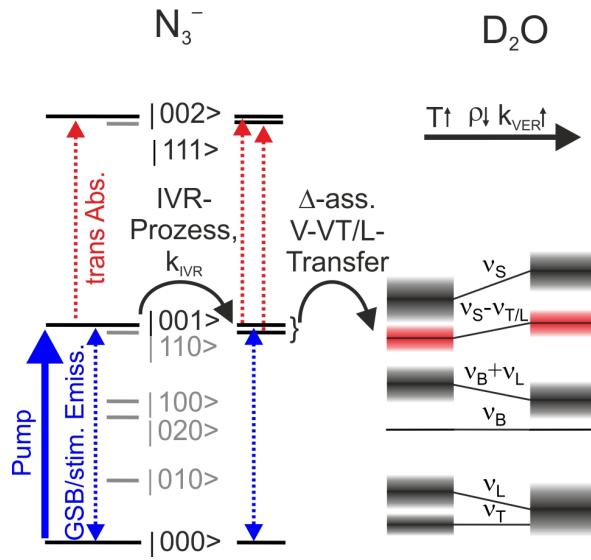


Abbildung 4.11: Relaxationsmechanismus von Azid-Ionen in schwerem Wasser. Der Energietausch ins Lösungsmittel nach Anregung der asymmetrischen Stretschwingerung erfolgt wie schon im Fall des Thiocyanats (Abbildung 4.8) in einem thermisch unterstützten V-VL/T-Transfer. Für das Azid-Ion ist aber ein IVR-Prozess vorgelagert, bei dem Anregungsenergie auf einen Kombinationston aus symmetrischer Stretschwingerung und Biegeschwingerung $\nu_1 + \nu_2$ umverteilt wird. Die Banden des Lösungsmittels verschieben bei steigender Temperatur analog Abbildung 4.8. Die Temperaturabhängigkeiten innerhalb der Schwingungsmannigfaltigkeit des Azids wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt.

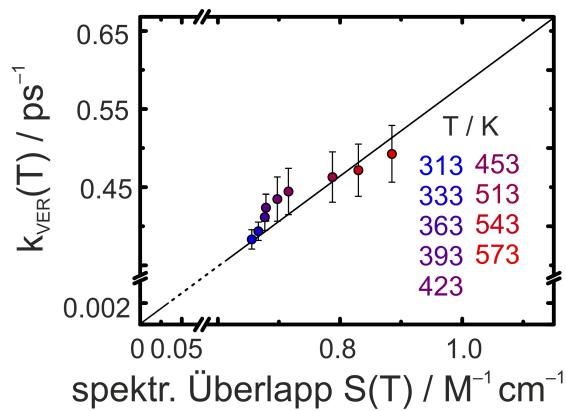


Abbildung 4.12: Auftragung der Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsrelaxation als Funktion des spektralen Überlapps zwischen Lösungsmittel und Gelöstem im System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$.

Tabelle 4.1 zeigt zusammenfassend einen Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Pseudohalogenid/Wasser-Systeme. Auffällig ist die für das System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ eine im Vergleich zum System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ um einen Faktor 8 größere Steigung, die gemäß Fermis Goldener Regel eine stärkere Kopplung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem impliziert. Da hier Pseudohalogenide im selben Lösungsmittel verglichen wurden, entfällt auch eine Relativierung dieser Zahl aufgrund unbekannter IR-Aktivität beteiligten Zustände des Lösungsmittels, wie zuvor bei Vergleich der Systeme $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ beschrieben. Die im Verhältnis zu den Thiocyanat-Ionen stärkere Kopplung der ν_3 -Schwingung der Azid-Ionen an das wässrige Lösungsmittelnetzwerk entspricht qualitativ den Erwartungen, da das SCN^- -Anion aufgrund des Schwefel-Atoms polarisierbarer und damit chemisch weicher ist und so letztlich schlechter mit dem wässrigen Lösungsmittelnetzwerk wechselwirken kann. Ebenfalls dafür spricht die bereits beschriebene im Fall des Azids stärker ausgeprägte Solvatochromie in wässriger Lösung.

System	$k_{VER}(T)/S(T)$ / $\frac{\text{mol}\cdot\text{cm}}{\text{L}\cdot\text{ps}}$
$\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$
$\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$	$7.32 \cdot 10^{-2}$
$\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$	0.58

Tabelle 4.1: Proportionalitätsfaktor zwischen dem temperaturabhängigen Überlappintegral S in den genannten Systemen gebildet gemäß Gleichung 4.3 und der ermittelten temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsrelaxation nach Anregung der ν_3 -Schwingung.

Abschließend sollen schließlich kurz die Ergebnisse der Studie von Olschewski *et al.* zu Lösungen des Azid-Ions in gewöhnlichem Wasser auf Grundlage von Fermis Goldener Regel diskutiert werden. Hier wird insgesamt eine Verlangsamung des Schwingungsenergietransfers ins Lösungsmittel berichtet.⁴⁶ Auch diese könnte analog zum ausführlich untersuchten System $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ durch die Verschiebung des Lösungsmittelhintergrunds $\nu_B + \nu_L$ in einem zugrunde liegenden V-VL-Transfer verursacht werden. Allerdings ist zu sagen, dass für die Relaxationskinetik ebenfalls kein monoexponentieller Zerfall berichtet wurde. Stattdessen wird, analog zum System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$, ein biexponentieller Zerfall beschrieben, wobei die langsamere Komponente mit der Lebensdauer des angeregten Zustands und damit mit dem eigentlichen Prozess des Schwingungsenergietransfers ins Lösungsmittel assoziiert wird. Für die schnellere Komponente wird auch hier ein vorgeschalteter IVR-Prozess unter der Beteiligung des Kombinationstons aus symmetrischer Streckschwingung und Biegeschwingung $\nu_1 + \nu_2$ diskutiert. Die

eigentliche Energierelaxation ins Lösungsmittel verlangsamt sich, im Gegensatz zum System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ und in Einklang mit dem System $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$, nach Olschewski *et al.* durch isobare Temperaturerhöhung.⁴⁶ Dies ist für einen dem System $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ analogen V-VL-Transfer auch zu erwarten, da die Zustandsdichte des Lösungsmittels bei Temperaturerhöhung tendenziell abnimmt. Für eine quantitative Analyse und zum Vergleich der Kopplungen in den Systemen $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}_3^-/\text{H}_2\text{O}$ müssten aber auch hier die relevanten Überlappintegrale unter Berücksichtigung des am IVR-Prozess beteiligten Kombinationstons berechnet werden. Dies ist jedoch schwierig, da die nötigen Extinktionskoeffizienten nicht einfach ermittelbar sind.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der spektralen Diffusion innerhalb der ν_3 -Resonanz von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser

Um spektrale Fluktuationen innerhalb der IR-Resonanz der Nitrilstreckschwingung von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser zu untersuchen, wurde dieses System mittels absorptiver 2D-IR-Spektroskopie untersucht. Zwar existieren solche Untersuchungen für verschiedene Pseudohalogenid-Wasser-Systeme bereits, allerdings beschränken sich diese auf Experimente bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur.^{45,49,50,54,55}. Einzig Experimente von Tominaga und Mitarbeitern im System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ beschäftigen sich mit der Temperaturabhängigkeit, beschränken sich dabei aber auf einen Messbereich zwischen 283 K und 353 K. Hier soll die Dynamik der spektralen Diffusion erstmals über einen weiten Temperatur- und Dichtebereich der Lösung oberhalb des kritischen Drucks untersucht werden.

In Abbildung 4.13 ist in diesem Zusammenhang jedoch zunächst temperaturunabhängig eine Serie von 2D-IR-Spektren des Systems $\text{SCN}/\text{D}_2\text{O}$ bei 294 K und 500 bar gezeigt. Man erkennt für alle Spektren, unabhängig von der Verzögerungszeit, an den erwarteten Positionen die Signale von Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission sowie transienter Absorption, welche wie schon in den IR-Pump-Probe-Experimenten dem Übergang vom ersten in das zweite angeregte Schwingungsniveau zugeordnet wird.

Ein Vergleich der Spektren zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten zeigt eindeutig Veränderungen, die auf spektrale Diffusion zurückzuführen sind. Bei frühen Verzögerungszeiten sind die beschriebenen Signale entlang der eingezeichneten Diagonalen in Abbildung 4.13 gestreckt und besitzen demnach eine elliptische Signalform. Aufgrund der spektralen Nähe der positiven und negativen Signalbeiträge zueinander existiert zwischen beiden zudem ein definierter Bereich, in welchem sie sich gegenseitig aufhe-

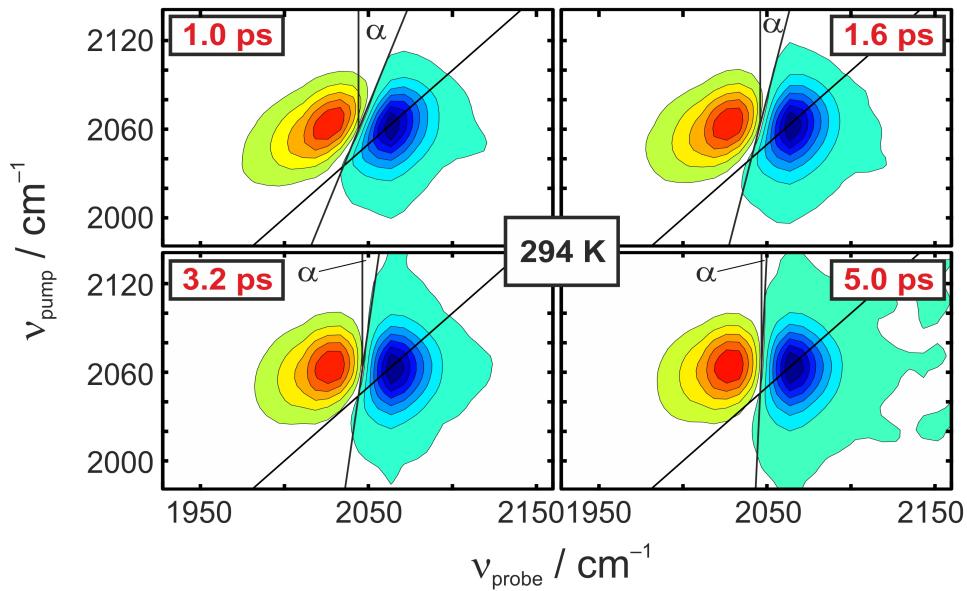


Abbildung 4.13: Vier 2D-IR-Spektren des Systems $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten jeweils bei 294 K und 500 bar. α beschreibt die spektrale Diffusion. Es handelt sich dabei um den Winkel der Nulllinie zwischen transiente Absorption und Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission mit einer Senkrechten zur Probefrequenzachse. α nimmt durch den Verlust an spektraler Information mit zunehmender Verzögerungszeit ab. Die Spektren wurden normiert. Eine Konturlinie entspricht einer Signalabnahme von 10%.

ben. Die Punkte, an denen dadurch effektiv kein Signal gemessen wird, können als Gerade genähert werden, welche häufig als Nodallinie bezeichnet wird. Bei frühen Verzögerungszeiten besitzt diese Gerade eine endliche Steigung $NLS > 1$, welche durch den Winkel α definiert ist. Betrachtet man nun größere Verzögerungszeiten, verändert sich das Aussehen der Signale. Je größer die Verzögerungszeit, desto runder werden die Signale. Infolgedessen erscheint die Nodallinie nun zunehmend als Senkrechte zur x-Achse. Die Steigung vergrößert sich und der Winkel α wird stetig kleiner.

Um die beschriebenen Dynamik zunächst phänomenologisch zu charakterisieren, wird, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, häufig die inverse Steigung der Nulllinie als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt. Der Zusammenhang zwischen dem in Abbildung 4.13 jeweils angegebenen Winkel α und der inversen Steigung kann folgendermaßen formuliert werden:

$$NLS^{-1} = \tan \alpha \quad (4.4)$$

Ermittelt man zunächst für alle bei 294 K und 500 bar gemessenen 2D-IR-Spektren den Winkel α und daraus mittels Gleichung 4.4 die inverse Steigung der Nulllinie als Funktion der Verzögerungszeit, so ergibt sich daraus die in Abbildung 4.14 gezeigte Kurve.

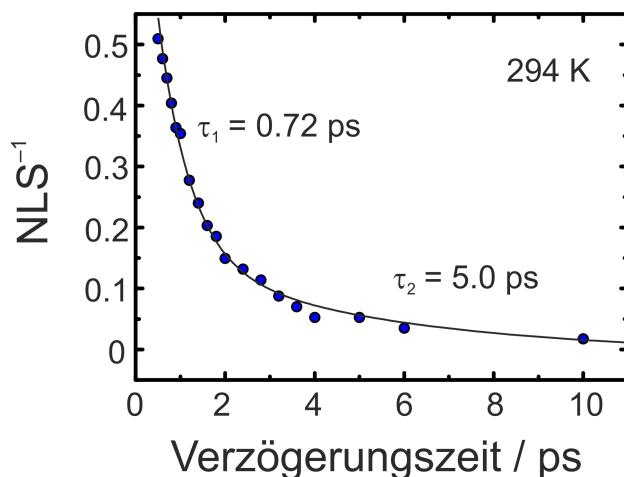


Abbildung 4.14: Dynamik der spektralen Diffusion für das System SCN^-/D_2O bei 294 K und 500 bar, extrahiert aus einer Serie von 2D-IR-Spektren durch eine Nodallinienanalyse. Die Dynamik lässt sich durch einen biexponentiellen Fit gemäß Gleichung 4.5 mit Zeitkonstanten von 0.72 ps und 5.0 ps beschreiben.

Sie kann phänomenologisch in guter Näherung durch eine biexponentielle Funktion gemäß

$$NLS^{-1}(T) = C_1 \exp\left(-\frac{T}{\tau_{C,1}}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{T}{\tau_{C,2}}\right) \quad (4.5)$$

beschrieben werden, deren Verlauf nach Anpassung an die experimentellen Daten ebenfalls in Abbildung 4.14 gezeigt ist. Die Zeitkonstante der schnellen Komponente beträgt 0.72 ps. Die langsamere Komponente mit einer Zeitkonstanten von 5.0 ps ist im Wesentlichen der endlichen aber stets größer werdenden Nodalliniensteigung in den experimentellen Spektren bei hohen Verzögerungszeiten geschuldet. Sie besitzt eine relative Amplitude von 18%.

Das Abklingen von NLS^{-1} in Abbildung 4.14 spiegelt den Verlauf der im Grundlagenkapitel 2.2.3 eingeführten FFCF wieder.^{109,110} Das hier beobachtete Verbleiben einer Korrelation zu späten Verzögerungszeiten, hier modelliert durch die langsame Komponente der Anpassungsfunktion in Abbildung 4.14, wurde bereits in frühen Experimenten von Hamm *et al.* bei Arbeiten an wässrigen Azid-Lösungen berichtet. Für den Verlauf der FFCF für die untersuchte Resonanz im hier betrachteten System bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur wird in der Literatur ein biexponentieller Ansatz berichtet.⁵⁰ Für die schnelle Zeitkonstante berichten Tominaga und Mitarbeiter dabei eine Zeitkonstante von 80 fs. Dies liegt unterhalb der Zeitauflösung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten 2DIR-Experimente, was bedeutet, dass eine solch schnelle Komponente der FFCF hier nicht zugänglich war. Die Zeitkonstante der langsameren Komponente in der Literatur beträgt 1.3 ps und wird in der Studie mit dem Knüpfen und Brechen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in Verbindung gebracht, wobei klassische molekulardynamische (MD) Simulationen dies zu bestätigen scheinen.⁵⁷

Kombinierte quantenmechanische molekularmechanische Rechnungen (QM/MM) im System N_3^-/D_2O zeigen jedoch, dass das Abklingen einer Korrelationsfunktion, welche die Fluktuationen der Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem beschreibt, schneller verläuft, als die von Tominaga und Mitarbeitern experimentell ermittelte Zerfallszeit annehmen lässt.⁶⁰ Aus der Studie lässt sich eine Zeitkonstante von 0.7 ps abschätzen, was in guter Näherung mit der hier ermittelten schnellen Zeitkonstante übereinstimmt. Da die verschiedenen Pseudohalogenide in einem bestimmten Lösungsmittel ähnlich mit der sie umgebenden Solvathülle wechselwirken, kann davon ausgegangen werden, dass die von Skinner und Mitarbeitern berechnete Korrelationsfunktion in ähnlicher Weise auch im System SCN^-/D_2O gültig ist. Dies wird unterstützt durch Studien, die für die Systeme N_3^-/D_2O und SCN^-/D_2O ähnliche Verläufe für die FFCF bei Atmosphärendruck und Umgebung-

stemperatur berichten.^{45,48,50,55} Aufgrund der langen Schwingungslebensdauer und der hohen Oszillatiorstärke der Nitrilstreckschwingung des Pseudohalogenids im System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ eignet sich dieses von allen Pseudohalogenid-Wasser-Systemen jedoch besonders gut für die Untersuchung der spektralen Diffusion innerhalb der Resonanz der ν_3 -Streckschwingung. Daher wurden die im Folgenden präsentierten Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der spektralen Diffusion und damit der FFCF in besagtem System durchgeführt.

Abbildung 4.15 zeigt dazu vier 2D-IR-Spektren des untersuchten Systems im Bereich der Nitrilstreckschwingung. Im Gegensatz zu Abbildung 4.13 beträgt hier die Verzögerungszeit konstant 1 ps, während sich die vier Spektren hinsichtlich ihrer Temperatur unterscheiden.

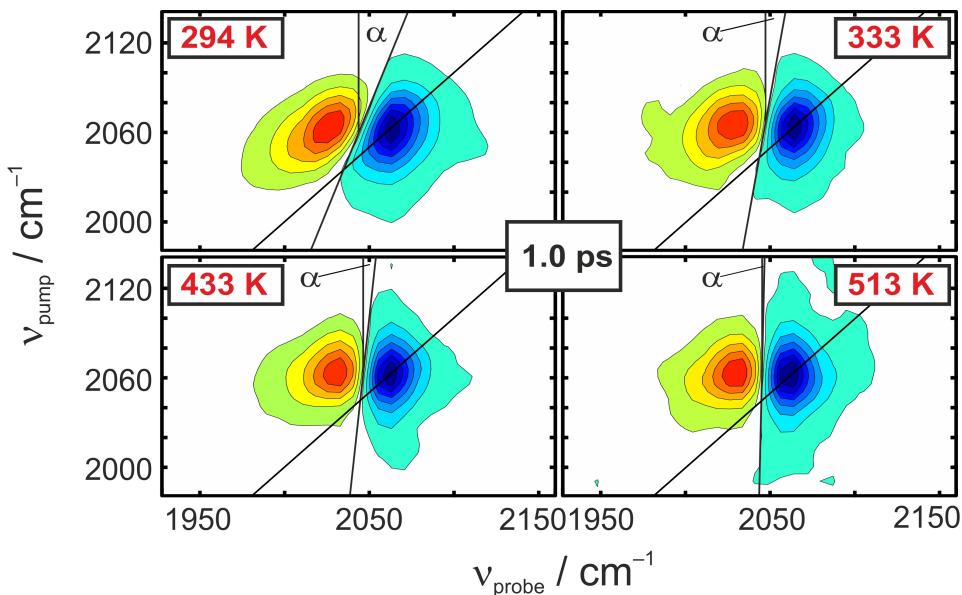


Abbildung 4.15: Vier 2D-IR-Spektren des Systems $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Verzögerungszeit beträgt jeweils 1 ps, der Druck wie zuvor 500 bar. Nähere Erläuterungen sind identisch mit denen zu Abbildung 4.13.

Die Spektren zeigen die bereits erklärten positiven und negativen Signalbeiträge. Die spektrale Diffusion wird wiederum durch den Winkel α illustriert. Man erkennt, dass der Prozess der Randomisierung der durch den Pumppuls vermittelten spektralen Information mit steigender Temperatur bei gleicher Verzögerungszeit fortgeschritten ist. So ist beispielsweise bei einer Temperatur von 513 K der Winkel α bei der dargestellten Verzögerungszeit bereits auf nahezu 0° abgeklungen, während er bei Umgebungstemperatur noch 22° beträgt. Dies impliziert eine Beschleunigung der Dynamik der spektralen Diffusion.

Die beobachtete Erhöhung der Fluktuationen in der Solvathülle bei Temperaturerhöhung kann aufgrund der höheren kinetischen Energie im System durchaus erwartet werden. Um die Beobachtung weiter zu quantifizieren, wurden für alle vermessenen Temperaturen Nodallinienanalysen, wie bereits zuvor für Umgebungstemperatur erläutert, durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.16. Um sowohl die bereits bei Umgebungstemperatur berichtete biexponentielle Zerfallscharakteristik als auch die Abnahme von NLS^{-1} mit steigender Temperatur bei gleicher Verzögerungszeit zu illustrieren, wurde eine doppellogarithmischer Maßstab gewählt.

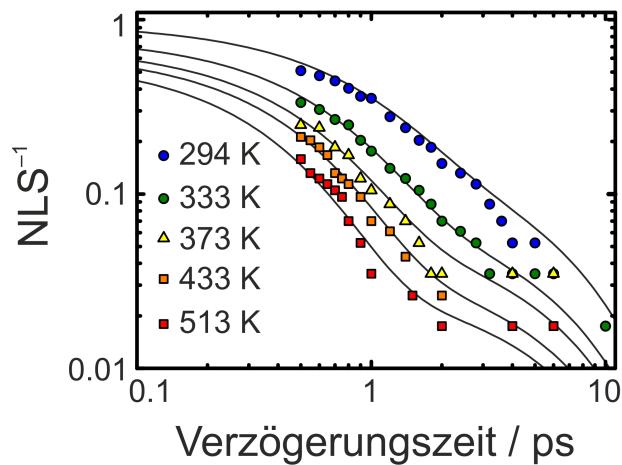


Abbildung 4.16: Ergebnisse der Nodallinienanalysen der 2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen gelöst in D_2O im Bereich der ν_3 -Streckschwingung für verschiedene Temperaturen bei 500 bar. Die Ergebnisse werden durch biexponentielle Fitfunktionen beschrieben. Zur besseren Übersicht wurde eine doppellogarithmische Darstellung gewählt.

Biexponentielle Anpassungen gemäß Gleichung 4.5, wie sie ebenfalls in Abbildung 4.16 gezeigt sind, liefern für die jeweilige Temperatur den phänomenologischen Verlauf der FFCF. Um die Anzahl an freien Fitparametern zu reduzieren und den biexponentiellen Fit zu stabilisieren, wurde die Zeitkonstante der langsamen Komponente dabei auf 5.0 ps festgesetzt. Variiert wurden die Amplituden der beiden Komponenten sowie die Zeitkonstante der schnellen Komponente, welche bei Umgebungstemperatur mit der Korrelationszeit für die Fluktuation von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem assoziiert wurde. Die Ergebnisse der biexponentiellen Anpassungen für alle vermessenen Temperaturen zeigt Tabelle 4.2. Die entsprechenden Fitkurven finden sich in Abbildung 4.16

Man erkennt eine Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante der schnellen Komponente. Sie nimmt von 0.72 ps bei Umgebungstemperatur über 0.40 ps bei 433 K auf 0.32 ps bei 513 K ab. Eine über eine Temperatur von 513 K hinausgehende Beobachtung der

Temperatur / K	C_1	$\tau_{C,1}/\text{ps}$	C_2
294	0.78	0.72	0.17
333	0.72	0.55	0.08
373	0.65	0.45	0.06
433	0.62	0.40	0.04
513	0.57	0.32	0.03

Tabelle 4.2: Ergebnisse der biexponentiellen Anpassungen an Ergebnisse von NLS-Analysen der 2D-IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Streckschwingung von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen und 500 bar gemäß Gleichung 4.5. Die Zeitkonstante der langsamen Komponente wurde auf 5.0 ps festgesetzt.

spektralen Diffusion war nicht möglich, da sich ihre Dynamik derart beschleunigt, dass die spektrale Diffusion gänzlich innerhalb der Zeitauflösung des Experiments abläuft. Außerdem zeigt sich in Tabelle 4.2, dass die relative Amplitude der langsamen Komponente von 18% bei Umgebungstemperatur auf etwa 3% bei 513 K abnimmt, was eindeutig impliziert, dass sie lediglich der Nachbildung der Messdaten in Abbildung 4.16 bei hohen Verzögerungszeiten dient und damit für die Modellierung der FFCF bei frühen hier gemessenen Verzögerungszeiten eine untergeordnete Rolle spielt.

Die gefundene Temperaturabhängigkeit der dominanten schnelleren Komponente soll im Folgenden genutzt werden, um die ihr zugrunde liegende strukturelle Umwandlung in der Solvathülle näher zu ergründen. Da die Komponente wie bereits oben beschrieben mit den chemischen Prozessen des Knüpfens und Brechens von Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sein könnte, ist es legitim, ihren Reziprokwert als Geschwindigkeitskonstante aufzufassen und die Temperaturabhängigkeit in einer Arrhenius-Auftragung gemäß⁹³

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{C,1}} &= A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \\ \Leftrightarrow \ln \frac{1}{\tau_{C,1}} &= \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot T^{-1} \end{aligned} \quad (4.6)$$

darzustellen. Abbildung 4.17 zeigt das Ergebnis und offenbart einen linearen Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten und der inversen Temperatur. Die entsprechende Anpassung gemäß Gleichung 4.6 liefert eine Aktivierungsenergie E_A von $4.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sowie einen präexponentiellen Faktor A von etwa 9.0 ps^{-1} . Erstere liegt dabei im Bereich schwacher Wasserstoffbrückenbindungen.¹¹⁸

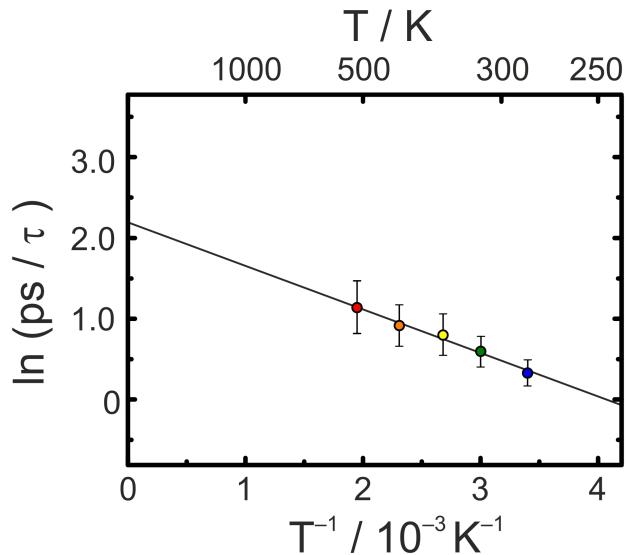


Abbildung 4.17: Arrhenius-Auftragung der aus den NLS-Analysen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten im System SCN⁻/D₂O. Eine lineare Regression ergibt $E_A = 4.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $A = 9.0 \text{ ps}^{-1}$ für die Parameter in Gleichung 4.6.

Interessanterweise liegt der präexponentielle Faktor A in Wellenzahlen umgerechnet bei etwa 300 cm⁻¹. Da der Faktor die maximal mögliche Rate für den Prozess darstellt, auf dem die Arrhenius-Auftragung basiert, bedeutet dies, dass der Prozess der spektralen Diffusion entlang eines entsprechenden internen Freiheitsgrades der Lösung abläuft. Die gefundene Aktivierungsenergie würde dann die dafür benötigte Energiebarriere beschreiben.

Im Folgenden soll nun versucht werden, den internen Freiheitsgrad zu finden, der die spektrale Diffusion bestimmt. Die niederfrequentesten Moden des Systems stellen gehinderte Translationen dar. Diese sind mittels Terahertzspektroskopie zugänglich und wurden für verschiedene wässrige Salzlösungen untersucht.¹⁴⁴ Die ermittelten Werte für die gehinderten Translationen der untersuchten Halogenid-Anionen liegen bei kleineren Werten, als dem hier durch die Arrhenius-Auftragung in Abbildung 4.17 ermittelten Wert von 300 cm⁻¹. Auch gehinderte Translationsmoden des reinen Lösungsmittels haben eine zu geringe Frequenz, um hier weiter in Betracht gezogen zu werden.^{136,139}

Wendet man sich aber den gehinderten Rotationen, also den sogenannten Librationen des Lösungsmittels zu, stellt man fest, dass diese durchaus im gesuchten Frequenzbereich liegen. Für die spektrale Lage der Librationsmoden in schwerem Wasser lässt sich aus der spektralen Lage der Biegeschwingung bei 1209 cm⁻¹ sowie aus dem Kombinationston von Biegeschwingung und Libration bei 1555 cm⁻¹ eine spektrale Position von 346 cm⁻¹ mit einer Breite von 100 cm⁻¹ ermitteln.^{52,139} Dieser Wert kommt den er-

mittelten 300 cm^{-1} der Arrhenius-Auftragung schon recht nahe, ist aber dennoch etwa 50 cm^{-1} zu hoch. Die Überlegungen gelten jedoch für reines D_2O und berücksichtigen nicht, dass sich die Librationsfrequenzen lokal aufgrund des gelösten Thiocyanats ändern können. Ramanspektroskopische Untersuchungen des Kombinationstons aus Biegeschwingung und Libration für wässrige Lösungen von Metallhalogeniden geben durchaus Anlass zu der Vermutung, dass sich die Librationsfrequenzen in Gegenwart von Halogeniden zu kleineren Frequenzen verschieben.¹⁴⁵ Demnach sind Librationsmodelle scheinbar tatsächlich entscheidend für die untersuchte spektrale Diffusion.

Um ihren Einfluss auf den betrachteten Randomisierungsprozess genauer zu beleuchten und damit die bisher gemachten Vermutungen zu untermauern, wären, aufbauend auf den bisher vorgestellten experimentellen Ergebnissen, QM/MM Simulationen im System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen durchzuführen. Um die Bedeutung des Bildens und Brechens von Wasserstoffbrückenbindungen für die spektrale Diffusion zu beleuchten, sollte in diesen versucht werden, eine Wasserstoffbrückenbindungs korrelationsfunktion $C_{HB}(t) = \langle h(0)h(t) \rangle$ zwischen Lösungsmittel und Gelöstem bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen zu berechnen. Dabei müsste unter Auswahl geeigneter Kriterien eine Wasserstoffbrückenbindung als vorhanden ($h = 1$) beziehungsweise nicht vorhanden ($h = 0$) betrachtet und für jeden Zeitpunkt der MD-Simulation ein Ensemblemittelwert berechnet werden. Für das betrachtete System ist zu beachten, dass sowohl Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Stickstoffatom des Thiocyanats und einem Lösungsmittelmolekül ($\text{DO}-\text{D}\cdots\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$), als auch zwischen dem Schwefelatom des Thiocyanats und einem Lösungsmittelmolekül ($\text{DO}-\text{D}\cdots\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$) vorhanden sein können. Es ergäben sich also aus den MD-Simulationen zwei Wasserstoffbrückenbindungs korrelationsfunktionen, eine, die eine nicht-kovalente Bindung zum Lösungsmittel über das N-Atom des Gelösten und eine, die eine nicht-kovalente Bindung zum Lösungsmittel über das S-Atom des Gelösten berücksichtigt. Aus den Funktionsverläufen könnten charakteristische Korrelationszeiten für die entsprechenden nicht-kovalenten Wechselwirkung ermittelt und diese als Lebenszeit einer Wasserstoffbrücke interpretiert werden.⁶⁰ Die für verschiedene Temperaturen ermittelten Werte sollten anschließend mit den experimentellen Werten zur Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante der schnellen Komponente der FFCF verglichen werden. Außerdem wäre es sinnvoll die lokalen Librationsfrequenzen innerhalb der Solvathülle zu berechnen und mit dem gefundenen präexponentiellen Faktor der Arrhenius-Auftragung von etwa 300 cm^{-1} zu vergleichen. In erweiterten Rechnungen wäre es zudem von Interesse, die Zeitabhängigkeit der hier untersuchten Schwingungsfrequenz im System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ in um Frequenzanalysen des Anions ergänzten MD-Simulationen zu ermitteln.

Zum Schluss dieses Abschnitts soll nun versucht werden, die experimentell erhaltenen 2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck von 500 bar zu simulieren. Dies gelingt mittels der in Abschnitt 2.2.5 vorgestellten Theorie, die es mit den dort dargestellten Gleichungen erlaubt, einfache 2D-IR-Spektren bestehend aus Grundzustandsausbleichen und transienter Absorption nachzuahmen. Im Folgenden sollen also die Gleichungen 2.17 bis 2.20 dazu verwendet werden.

Das Verhältnis der Übergangsdipolmomente wird in harmonischer Näherung gemäß Gleichung 2.24 genähert. Die Übergangsfrequenzen ω_{01} und ω_{12} werden den statischen Absorptionsspektren beziehungsweise den transienten Spektren der Pump-Probe-Messungen bei der jeweiligen Temperatur entnommen. Sie betragen bei 500 bar und Umgebungstemperatur $\omega_{01} = 2065.2 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{12} = 2037.2 \text{ cm}^{-1}$. Die Lebensdauern der ersten angeregten Schwingungszustände zur Bestimmung der zusätzlichen Linienverbreiterungsfaktoren γ und γ' gemäß Gleichung 2.23 ergeben sich für jede Temperatur jeweils aus den Pump-Probe-Messungen. Für Umgebungstemperatur beträgt dieser Wert 19.26 ps. Alle weiteren aus früheren Messungen entnommenen Werte, die den Simulationen zugrunde liegen, finden sich im Anhang A.2 in Tabelle A.3.

Entscheidend ist im Folgenden die Wahl einer geeigneten FFCF zur Beschreibung der Frequenzfluktuationen gemäß Gleichung 2.15 und 2.16, die dann gemäß Gleichung 2.21 in eine Linienverbreiterungsfunktion umgewandelt werden kann. Im einfachsten Fall wählt man für die FFCF einen Ansatz nach Kubo, der einen monoexponentiellen Verlauf gemäß

$$C(t) = \Delta^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{FFCF}}\right) \quad (4.7)$$

für diese vorgibt.¹¹¹ Daraus ergibt sich für die zugehörige Linienverbreiterungsfunktion $g(t)$ nach Gleichung 2.21:

$$g(t) = \Delta^2 \tau_{FFCF}^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_{FFCF}}\right) + \frac{t}{\tau_{FFCF}} - 1 \right] \quad (4.8)$$

In dem Modell nach Kubo lassen sich zwei Grenzwerte diskutieren. Einer davon liegt für den Fall vor, dass gilt $\Delta \cdot \tau_{FFCF} \ll 1$. Die betrachtete Resonanz befindet sich dann im homogenen Limit und man beobachtet eine lorentzförmige Bande im statischen Absorptionsspektrum.¹⁹ Im 2D-IR-Spektrum sind die Banden von Grundzustandsausbleichen und stimulierter Emission demzufolge nicht elliptisch und es gilt

stets $NLS^{-1} = 0$.

Der andere Grenzfall liegt vor wenn gilt $\Delta \cdot \tau_{FFCF} \gg 1$. Hier beobachtet man inhomogen verbreiterte gaußförmige Banden im statischen Absorptionsspektrum und im 2D-IR-Spektrum erhält man Banden elliptischer Gestalt, die ihre Form jedoch nicht ändern.¹⁹ Zwischen diesen beiden Extremen im Kubo-Modell liegt spektrale Diffusion vor. Das Kubo-Modell ist aber in der Praxis häufig nicht anwendbar, da Ermittlungen der Korrelationsfunktion aus experimentellen Messungen häufig modifizierte Funktionsverläufe erfordern.

Im vorliegenden System SCN^-/D_2O legt der biexponentielle Zerfall von NLS^{-1} bei Betrachten einer Serie von 2D-IR-Banden im Bereich der ν_3 -Schwingung nahe, einen biexponentiellen Ansatz für die FFCF zu wählen. Als Zeitkonstanten dienen dabei die Werte, welche auch durch Anpassung der Funktion aus Gleichung 4.5 an die zeitlichen Entwicklungen von NLS^{-1} für jede Temperatur gefunden wurden. Es ergibt sich mit der konstant gehaltenen Zeitkonstante $\tau_{C,2} = 5$ ps sowie mit der temperaturabhängigen Zeitkonstante $\tau_{C,1}$:

$$C_{SCN^-/D_2O}(t) = \Delta_1^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{C,1}}\right) + \Delta_2^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{C,2}}\right) \quad (4.9)$$

Daraus folgt eine Linienvbreiterungsfunktion

$$g_{SCN^-/D_2O}(t) = \Delta_1^2 \tau_{C,1}^2 [\exp\left(-\frac{t}{\tau_{C,1}}\right) + \frac{t}{\tau_{C,1}} - 1] + \Delta_2^2 \tau_{C,2}^2 [\exp\left(-\frac{t}{\tau_{C,2}}\right) + \frac{t}{\tau_{C,2}} - 1], \quad (4.10)$$

welche zur Simulation in die Gleichungen 2.17 bis 2.20 eingesetzt werden muss. Eine noch schnellere Komponente innerhalb des homogenen Limits mit einer Zeitkonstante von 0.08 ps, wie sie für das vorliegende System von Tominaga und Mitarbeitern gefunden wurde,^{45,50} fand keine Berücksichtigung, da davon ausgegangen werden kann, dass diese die zeitliche Entwicklung und die beobachtete Temperaturabhängigkeit der zweidimensionalen Spektren bei den untersuchten Verzögerungszeiten zwischen 0.4 ps und 10 ps nicht beeinflusst.

Die Zeitkonstanten $\tau_{C,1}$ für jede Temperatur können Tabelle 4.2 entnommen werden. Die Amplituden Δ_1 und Δ_2 wurden den experimentellen Daten angepasst, wobei zu berücksichtigen war, dass ihr Verhältnis für jede Temperatur demjenigen entspricht, welches für die Amplituden der Funktion $NLS^{-1}(T)$ in Gleichung 4.5 durch Anpassung an experimentelle Werte gefunden wurde.

Ein Vergleich zwischen den erhaltenen simulierten und experimentellen Spektren soll ausführlich bei zwei Temperaturen gegeben werden. Tabelle 4.3 zeigt die Simulationsparameter bei Umgebungstemperatur und 500 bar. Die Amplituden ergeben sich durch Anpassung an das experimentelle Spektrum unter Berücksichtigung eines Verhältnisses von $\Delta_2/\Delta_1 = 0.22$ gemäß Tabelle 4.2.

294 K	$\omega_{01}/\text{cm}^{-1}$	$\omega_{12}/\text{cm}^{-1}$	τ_{LT}/ps	$\tau_{C,1}/\text{ps}$	Δ_1/ps^{-1}	$\tau_{C,2}/\text{ps}$	Δ_2/ps^{-1}
	2065.2	2037.2	19.26	0.72	3.77	5.0	0.83

Tabelle 4.3: Parameter zur Simulation der 2D-IR-Spektren der ν_3 -Streckschwingung von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser bei Umgebungstemperatur und 500 bar.

Damit ergeben sich nach den Gleichungen 2.17 bis 2.20 die beispielhaft in Abbildung 4.18 für Verzögerungszeiten von 0.55 ps, 0.9 ps beziehungsweise 6.0 ps im direkten Vergleich mit den experimentellen Daten gezeigten 2D-IR-Spektren.

Mit Hilfe der simulierten Spektren lassen sich die experimentellen Daten qualitativ reproduzieren. Auch das zeitliche Verhalten der Nulllinie kann durch die Simulation gut wiedergegeben werden, wenngleich es so scheint, als ob die Simulation die Steigung der Nulllinie stets leicht überschätzt. Das ermittelte Δ_1 von 3.77 ps^{-1} stimmt näherungsweise mit Ergebnissen von Ohta *et al.* überein, die für Umgebungstemperatur und Atmosphärendruck einen Wert von 4.3 ps^{-1} für die Amplitude der Komponente der FF-CCF berichten, mit der sie das Knüpfen und Brechen von Wasserstoffbrückenbindungen assoziieren.⁵⁰ Wie jedoch bereits erwähnt, ist die ermittelte Zeitkonstante dieser Komponente hier mit 0.72 ps gegenüber 1.3 ps deutlich kleiner. Beim direkten Vergleich von Experiment und Simulation in Abbildung 4.18 fällt weiterhin auf, dass sich die Spektren hinsichtlich der Form der Banden vor allem im Bereich der transienten Absorption systematisch von den gemessenen Spektren unterscheiden. Dies liegt aber keineswegs an der Annahme einer falschen FFCCF, sondern ist den Näherungen geschuldet, die den Gleichungen 2.17 bis 2.20 zu Grunde liegen. Hier wesentlich ist die Annahme, dass die Fluktuationen für die Übergangsfrequenzen ω_{01} und ω_{12} korrelieren, sodass die Anharmonizität eines einzelnen Oszillators sich nicht durch die Frequenzfluktuationen ändert.¹⁹ Als Folge kann dann eine FFCCF für das gesamte System angenommen werden. Dass dies für das betrachtete System im Detail nicht gegeben ist, lässt sich daran erkennen, dass sich die Einzelsignale des Ausbleichens beziehungsweise der transienten Absorption hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung ihrer Elliptizität leicht unterscheiden. So erscheint beispielsweise im experimentellen Spektrum von Abbildung 4.18b der innere Teil des Signals des Ausbleichens stärker gegenüber der Hauptdiagonalen ver-

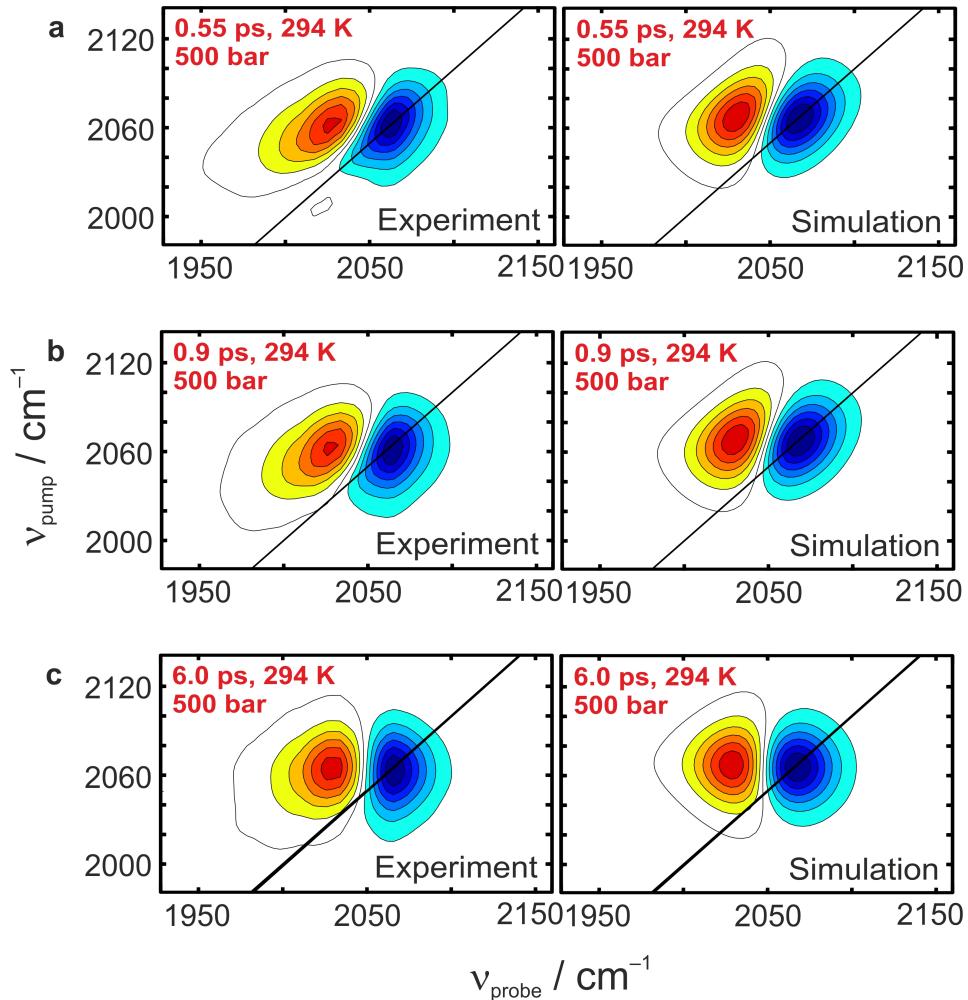


Abbildung 4.18: Vergleich zwischen Messung und Simulation für die 2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser im Bereich der ν_3 -Streckschwingung bei 294 K und 500 bar für Verzögerungszeiten von 0.55 ps (a), 0.9 ps (b) und 6.0 ps (c). Die Simulationen erfolgen gemäß den Gleichungen 2.17 bis 2.20. Die Simulationsparameter sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Die Spektren wurden normiert. Eine Konturlinie entspricht einer Signalabnahme von 10%.

dreht als der der transienten Absorption. Dieses Phänomen ist bereits in der Literatur beschrieben und lässt sich bei einem Simulationsansatz gemäß der Gleichungen 2.17 bis 2.20 auch unter Verwendung komplizierterer FFCFs nicht verändern.^{19,48} Stattdessen müssten andere Simulationsansätze verwendet werden.¹⁰⁷ In Einklang mit der häufigen Herangehensweise in der Literatur soll aber darauf verzichtet werden.^{36,45,48,50}

Die Simulationen der gemessenen 2D-IR-Spektren wurden also, wie für Umgebungstemperatur beschrieben, auch für die weiteren Temperaturen nach den Gleichungen 2.17 bis 2.20 unter Verwendung einer FFCF gemäß Gleichung 4.9 beziehungsweise einer der darauf basierenden Linienverbreiterungsfunktion in Gleichung 4.10 durchgeführt. Die Simulationsparameter können Tabelle A.3 im Anhang A.2 entnommen werden. Stets ergibt sich, dass die experimentellen Spektren in zufriedenstellender Weise wiedergegeben werden, wenngleich die genannten Diskrepanzen erhalten bleiben. Beispielhaft ist in Abbildung 4.19 der Vergleich zwischen Simulation und Experiment für die höchste vermessene Temperatur von 513 K gezeigt.

Sowohl in der Simulation als auch im Experiment ist die spektrale Diffusion bereits bei einer Verzögerungszeit von 0.6 ps weit fortgeschritten. Bei Verzögerungszeiten von 0.9 ps ist sie im Gegensatz zu den Messungen bei Umgebungstemperatur nahezu abgeschlossen, sodass sich für spätere Verzögerungszeiten das Aussehen der Signale nicht weiter verändert.

4.1.3 Zusammenfassung I

Für die Schwingungsenergierelaxation nach Anregung der Nitrilstreckschwingung von Thiocyanat-Ionen in wässriger Lösung konnte ein Mechanismus nach Fermis Goldener Regel etabliert werden. Mit diesem lässt sich die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Schwingungsrelaxation in einem V-VL-Transfer (H_2O) und einem V-VL/T-Transfer (D_2O) als direkte Relaxation der überschüssigen Schwingungsenergie ins Lösungsmittel erklären. Das Modell erlaubt ferner den Vergleich der Kopplungsstärke zwischen der ν_3 -Mode des Gelösten und dem Lösungsmittelhintergrund in verschiedenen Pseudo-halogenid/Wasser-Systemen, sofern der Mechanismus dort Anwendung findet. Es ist anzunehmen, dass das vorgeschlagene Modell auch für wässrige Azid-Lösungen anwendbar ist. Allerdings ist eine quantitative Auswertung der Messdaten in Azid-Systemen schwierig, da hier durch einen vorgelagerten IVR-Prozess das für den Energieübertrag ins Lösungsmittel relevante Überlappintegral schwer zu berechnen ist.

Zur weiteren Überprüfung der Gültigkeit des vorgeschlagenen Modells für Pseudo-halogenid/Wasser Systeme sind daher vor allem Studien zur temperaturabhängigen Schwingungsspektroskopie von Selenocyanaten interessant, da hier wie im Thiocyanat

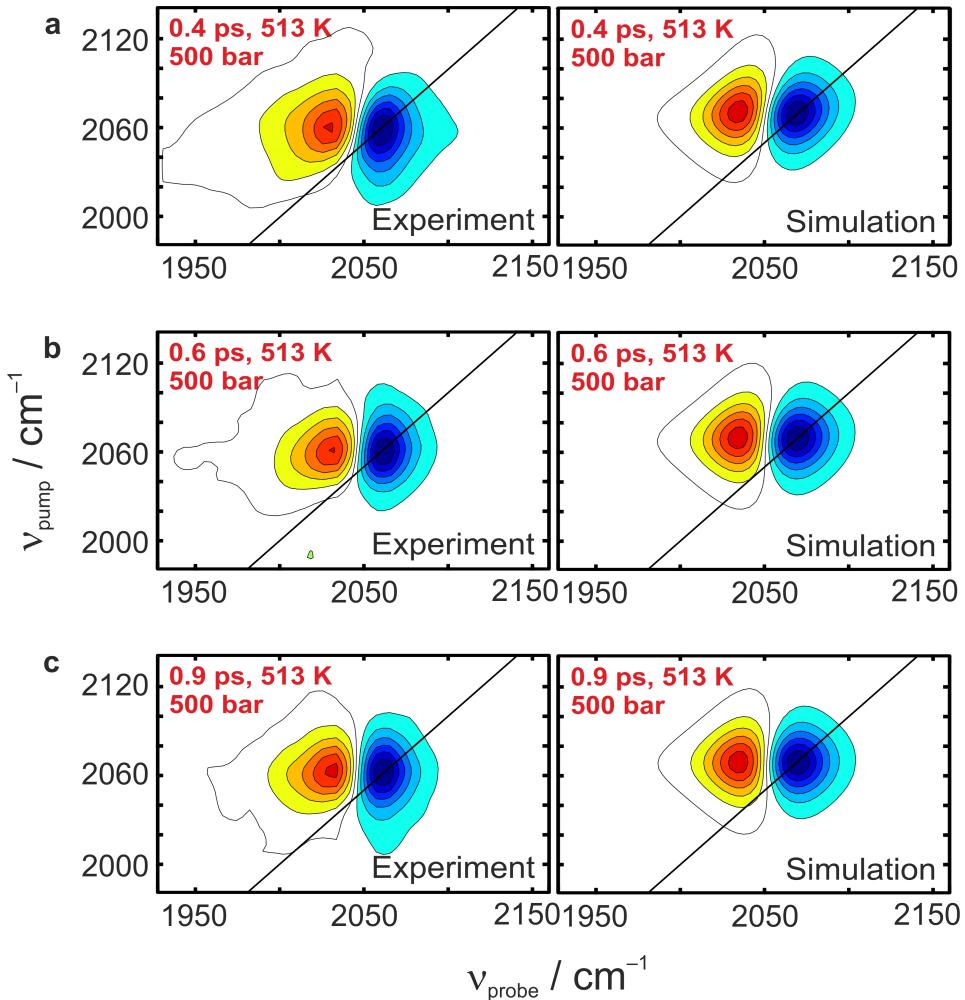


Abbildung 4.19: Vergleich zwischen Messung und Simulation für die 2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser im Bereich der ν_3 -Streckschwingung bei 513 K und 500 bar für Verzögerungszeiten von 0.4 ps (a) 0.6 ps (b) und 0.9 ps (c). Die Simulationen erfolgen gemäß Gleichungen 2.17 bis 2.20. Die Simulationsparameter sind in Tabelle A.3 im Anhang A.2 angegeben. Weitere Erläuterungen zur Abbildung erfolgen gemäß Abbildung fig:sim294K.

aufgrund der spektralen Lage der Normalmoden nicht mit einem IVR-Prozess gerechnet werden muss. Ferner würden auch Messungen von isotopenmarkiertem Thiocyanat in wässriger Lösung weitere Informationen liefern. Erste Arbeiten hierzu sind vielversprechend.¹⁴⁶

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ferner erstmals temperaturabhängige absorptive 2D-IR-Spektren im System SCN⁻/D₂O aufgenommen. Dadurch konnte die Dynamik der spektralen Diffusion nach Anregung der Nitrilstreckschwingung ermittelt werden. Die Daten erlauben die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der FFCF im betrachteten System. Dabei wurde ein biexponentieller Verlauf mit einer Zeitkonstante von $\tau_{C,1} < 1.0$ ps und einer Zeitkonstanten von 5.0 ps identifiziert, wobei die schnellere Komponente für die gefundene Temperaturabhängigkeit verantwortlich gemacht wurde. Eine Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstante des Randomisierungsprozesses erlaubte dessen nähere Charakterisierung. Dabei wurde herausgefunden, dass der interne Freiheitsgrad, auf dem die spektrale Diffusion beruht, ein Freiheitsgrad der Libration von Lösungsmittelmolekülen innerhalb der Solvathülle ist. Auf Basis der gefundenen Temperaturabhängigkeit der FFCF wurden ferner Simulationen von 2D-IR-Spektren im Rahmen der nicht-linearen Antworttheorie durchgeführt.

Da sich die spektrale Lage der Libration in Wasser im Vergleich zu schwerem Wasser aufgrund des Isotopeneffekts unterscheidet, wären für die Zukunft Studien wünschenswert, die die spektrale Diffusion von Thiocyanat-Ionen in Wasser über einen ähnlichen Temperatur- und Dichtebereich untersuchen. Da sich die spektrale Lage der Librationsmoden beim Übergang von schwerem zu gewöhnlichem Wasser zu höheren Frequenzen verschiebt, müsste ein entsprechender Effekt bei einer analogen Analyse der Daten von Experimenten in gewöhnlichem Wasser zu finden sein. Wie geschildert, sind zudem MD-Simulationen bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen notwendig, um die Ergebnisse weiter zu untermauern. Experimente mit höherer Zeitauflösung sind ferner anzustreben, da sie in der Lage wären, schnellere, hier nicht zugängliche Komponenten der FFCF sowie gegebenenfalls deren Temperaturabhängigkeit aufzudecken.

4.2 Femtosekunden-IR-Spektroskopie von Nucleosiden

In diesem Kapitel soll zunächst auf Untersuchungen von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in wässriger Lösung eingegangen werden, ehe anschließend Ergebnisse von Experimenten an 2-Azidoadenosin präsentiert werden. Diese wurden in methanolischer Lösung durchgeführt, da aufgrund der geringen Löslichkeit keine Studien in wässriger Umgebung möglich waren.

4.2.1 Untersuchungen an 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin

Abbildung 4.20a zeigt zunächst die Strukturformel des untersuchten Nucleosids. Abbildung 4.21a zeigt das zugehörige lineare Absorptionsspektrum einer 20 mM Lösung der Substanz in gewöhnlichem Wasser zusammen mit der Absorption des reinen Lösungsmittels. Man erkennt nach Subtraktion der Lösungsmittelanteile eine Bande bei 2120 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 30 cm^{-1} , wie in Abbildung 4.21b gezeigt. Der Lösungsmittelhintergrund wird dabei, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, durch die Kombinationsanregung aus Biegeschwingung und Libration ($\nu_B + \nu_L$) verursacht.

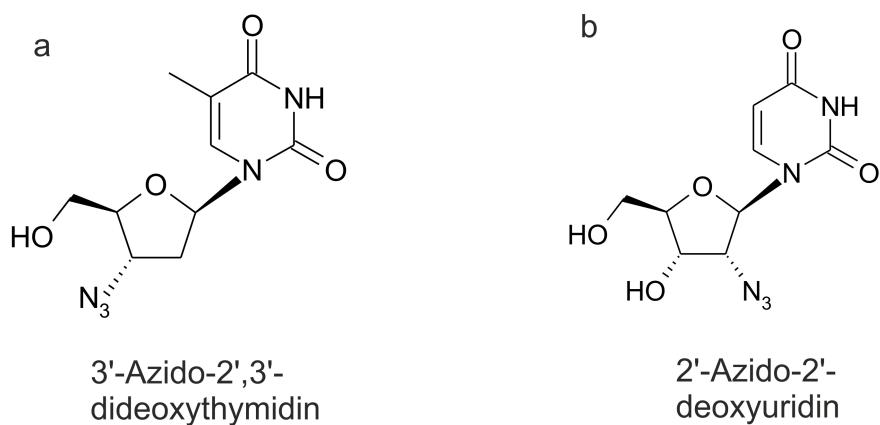


Abbildung 4.20: Strukturformel von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin (a) und 2'-Azido-2'-deoxyuridin (b).

Das Pump-Probe-Spektrum dieses Systems bei einer Verzögerungszeit von 0.6 ps findet sich in Abbildung 4.22a. Das Spektrum zeigt ein Ausbleichen an der Position der Resonanz im linearen Absorptionsspektrum in Abbildung 4.21b, sowie eine um etwa 33 cm^{-1} rotverschobene transiente Absorption bedingt durch einen Übergang vom ersten in das zweite angeregte Schwingungsniveau. Der zeitliche Verlauf des Zerfalls der

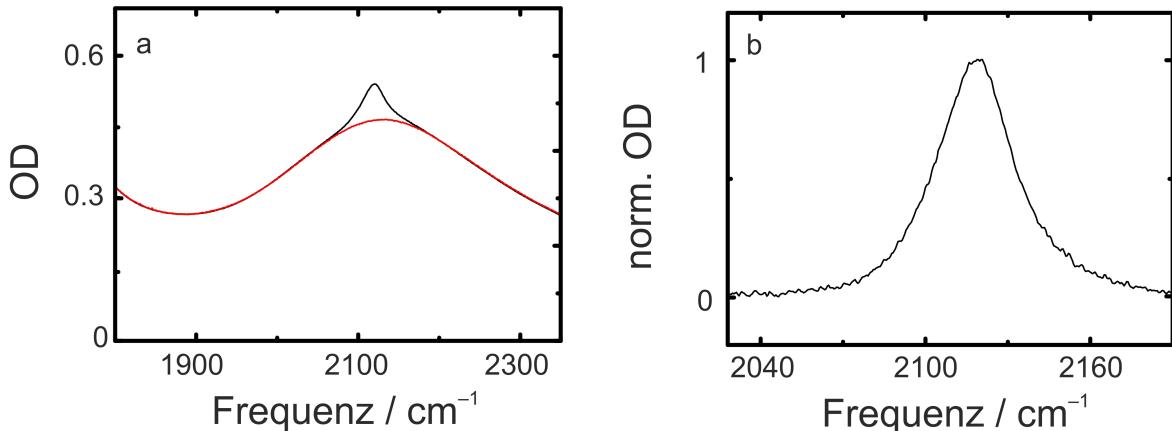


Abbildung 4.21: (a) IR-Absorptionsspektrum einer 20 mM Lösung von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in gewöhnlichem Wasser bei einer Schichtdicke von 25 µm (schwarze Kurve) mit entsprechendem Spektrum des Lösungsmittels (rote Kurve). (b) Aus den beiden Kurven errechnete normierte optische Dichte des Gelösten.

transienten Absorption ist in Abbildung 4.22b gezeigt. In einem monoexponentiellen Fit, für vom kohärenten Artefakt separierte Zeiten, ergibt sich eine Zeitkonstante von 0.97 ps. Dieser Wert kann mit der Schwingungslbensdauer des angeregten Zustands assoziiert werden.

Eine Serie von 2D-IR-Spektren, wie sie auszugsweise in Abbildung 4.23 gezeigt ist, erlaubt die Bestimmung der spektralen Diffusion innerhalb der IR-Resonanz für Lösungen von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in H₂O. Aus den Spektren ergibt sich zunächst eine zeitliche Entwicklung des Winkels α , der gemäß Gleichung 4.4 die inverse Steigung der Nulllinie zwischen transienter Absorption und Ausbleichen liefert. Letztere ist in Abbildung 4.24 als Funktion der Verzögerungszeit gezeigt. Es ergibt sich in einem monoexponentiellen Fit eine Zeitkonstante von 1.17 ps. Sie dient gemäß Abschnitt 4.1.2 als Maß für die Dynamik der spektralen Diffusion und liefert die Zeitkonstante der zu Grunde liegenden FFCF.

Die experimentellen Werte stehen in Einklang mit Ergebnissen von Hochstrasser und Mitarbeitern zu Arbeiten an dem ähnlichen Nucleosid 2'-Azido-2'-deoxyuridin in Wasser.³⁶ Dieses ist zum Vergleich in Abbildung 4.20b gezeigt. Hier wird von einer spektralen Lage der Resonanz bei 2124 cm⁻¹ berichtet. Die Zeitkonstante für den Zerfall der transienten Absorption geben die Autoren mit 1.1 ps an. Sie stimmt damit in guter Näherung mit der hier für 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in H₂O Gefundenen überein. Die Zeitkonstanten für die spektralen Diffusionen beider Moleküle sind ebenfalls ähnlich.

Die berichteten Übereinstimmungen sind zu erwarten, da die für die Azid-Gruppe re-

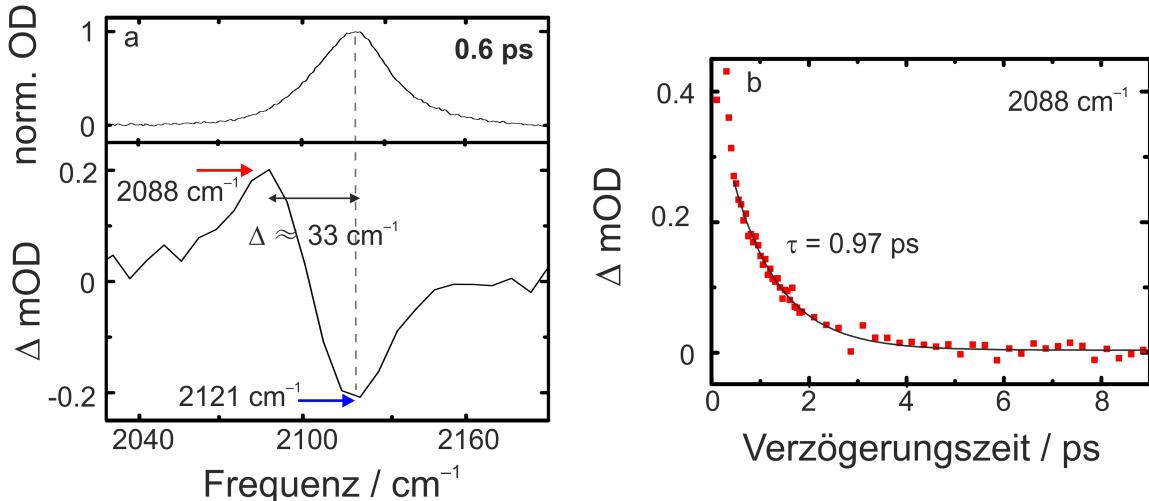


Abbildung 4.22: (a) Transientes Spektrum nach Anregung der asymmetrischen Streckschwingung der Azid-Gruppe in 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin gelöst in H_2O bei 0.6 ps Verzögerungszeit. Zum Vergleich ist oberhalb das lineare Absorptionsspektrum dargestellt. (b) Zeitliche Entwicklung des Signals im Bereich der transienten Absorption bei 2088 cm^{-1} .

levanten Unterschiede zwischen dem hier vermessenen 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin und dem von Tucker *et al.* untersuchten 2'-Azido-2'-deoxyuridin gering sind.³⁶ Zwar besitzen beide Moleküle eine unterschiedliche Nucleobase, doch deren Einfluss auf die ultraschnelle Schwingungsdynamik in der Azid-Gruppe ist aufgrund der räumlichen Separierung nicht von Bedeutung. Die Zucker der beiden Nucleoside, an denen die Azid-Oszillatoren lokalisiert sind, unterscheiden sich dagegen nur geringfügig durch das Fehlen einer OH-Gruppe, was die Ähnlichkeiten der Ergebnisse für die Nucleoside im gleichen Lösungsmittel erklärt.

In ihrer Studie berichten Tucker *et al.* weiterhin von einem signifikanten Einfluss des Lösungsmittels insbesondere auf die spektrale Lage der Resonanz sowie die Dynamik der spektralen Diffusion, wie anhand von zusätzlichen Messungen in THF gezeigt wurde.³⁶ Allerdings unterbleibt eine genaue Untersuchung der Rolle des wässrigen Lösungsmittels durch vergleichende Messungen in schwerem Wasser. Diese sollen hier für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin präsentiert werden, um die Rolle von Wasser als Lösungsmittel genauer zu beleuchten.

Abbildung 4.25a zeigt dafür zunächst wiederum das lineare Absorptionsspektrum einer 20 mM Lösung der Substanz diesmal in schwerem Wasser. Man erkennt nach Subtraktion der optischen Dichte des Lösungsmittels eine Bande bei 2120 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 27 cm^{-1} , wie in Abbildung 4.25b gezeigt. Der Lösungsmittelhintergrund wird im Fall des D_2O dem Bereich der Stretcheschwingungen des Lösungsmittels (ν_S) zugeschrieben, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 beschrieben.

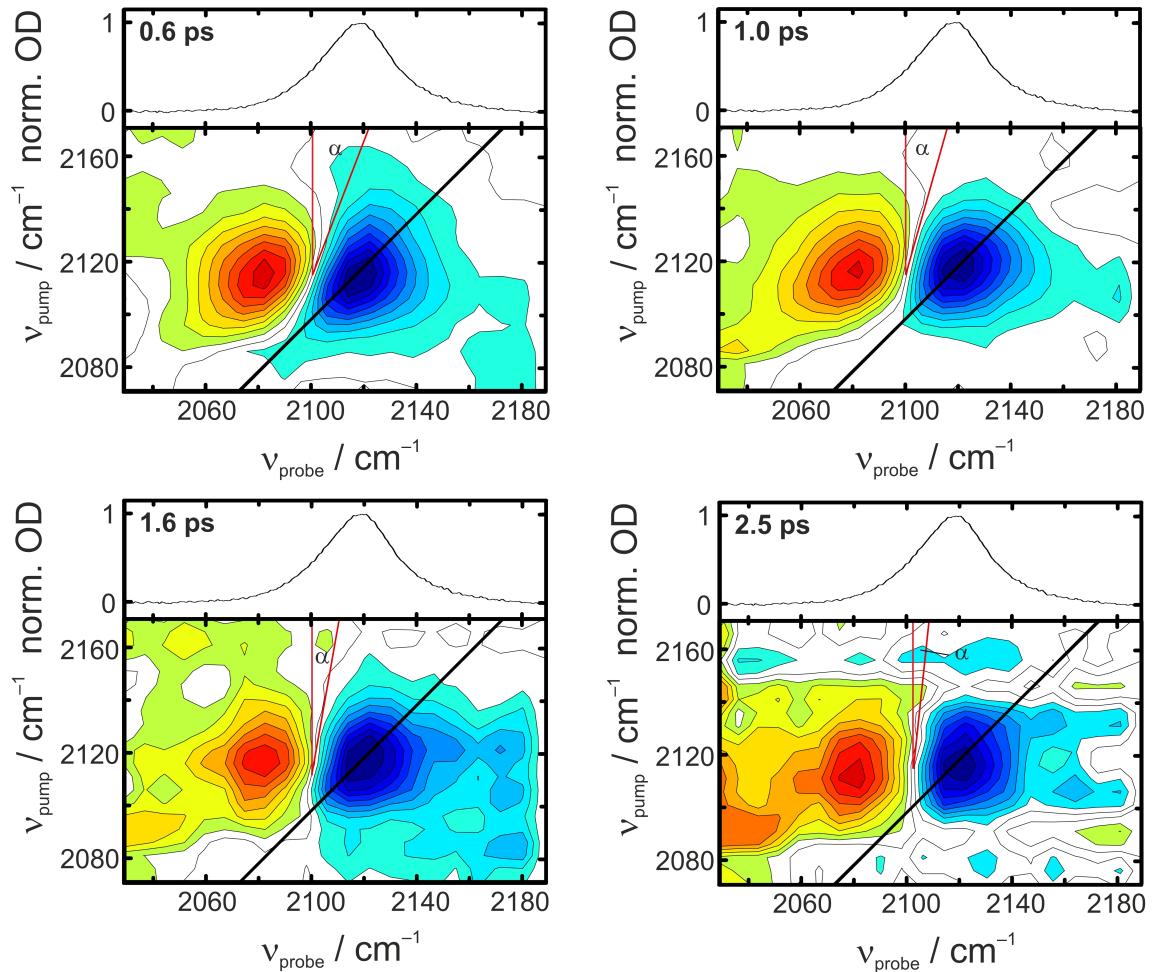


Abbildung 4.23: 2D-IR-Spektren einer 20 mM Lösung von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in gewöhnlichem Wasser bei vier verschiedenen Verzögerungszeiten nach Anregung der asymmetrischen Streckschwingung der Azid-Gruppe. α illustriert jeweils den Prozess der spektralen Diffusion. Die Spektren wurden normiert. Eine Konturlinie entspricht einer Signalabnahme von 10%.

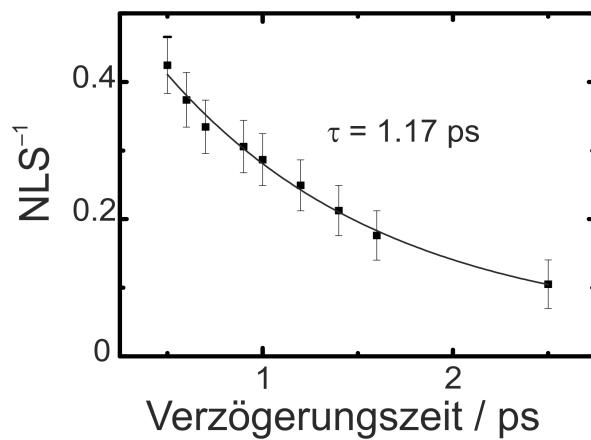


Abbildung 4.24: Aus einer Serie von 2D-IR-Spektren ermitteltes zeitliches Verhalten der Nulllinie zwischen transienter Absorption und Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission im Bereich der asymmetrischen Strettschwingung der Azid-Gruppe von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin gelöst in H_2O . Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion.

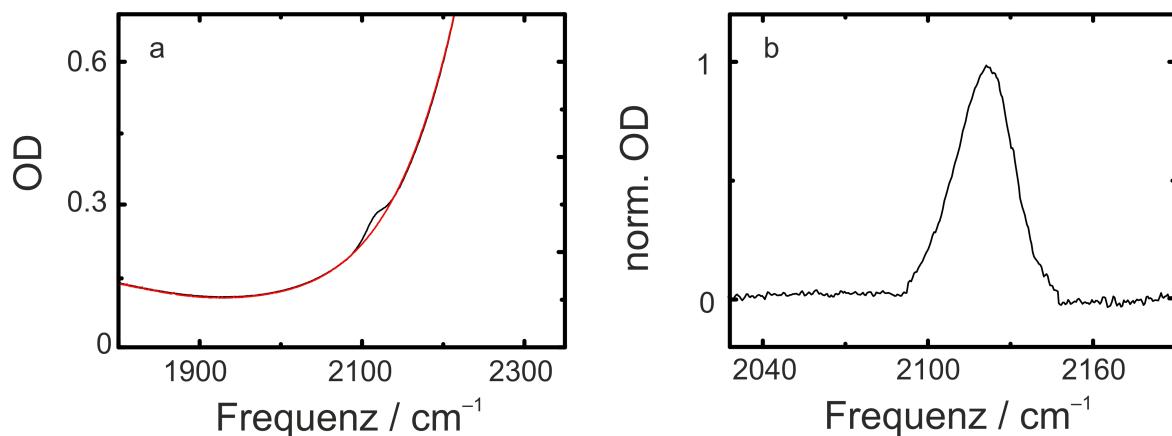


Abbildung 4.25: (a) IR-Absorptionsspektrum einer 20 mM Lösung von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser bei einer Schichtdicke von 25 μm (schwarze Kurve) und entsprechendes Spektrum des reinen Lösungsmittels (rote Kurve). (b) zeigt die normierte optische Dichte des Gelösten.

Abbildung 4.26a zeigt ein Pump-Probe-Spektrum von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser bei einer Verzögerungszeit von 1.0 ps. Man erkennt die erwarteten Signalbeiträge, aus denen eine Anharmonizität von etwa 35 cm^{-1} abgeschätzt werden kann. Das Abklingen der transienten Absorption kann, wie in Abbildung 4.26b gezeigt, durch einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von 1.0 ps beschrieben werden. Dabei wurden erneut lediglich Datenpunkte berücksichtigt, die eindeutig vom kohärenten Artefakt getrennt sind. Die ermittelte Zeitkonstante entspricht im Rahmen der Genauigkeit dem für 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in gewöhnlichem Wasser ermittelten Wert. Da sich die Schwingungsmannigfaltigkeiten der beiden untersuchten Lösungsmittel deutlich voneinander unterscheiden, kann damit davon ausgegangen werden, dass der zugrunde liegende Relaxationsmechanismus durch intramolekulare Prozesse geprägt ist. Eine genaue Analyse, welche Freiheitsgrade innerhalb des Moleküls eine Rolle spielen, ist aber auf Basis der vorliegenden Daten nicht möglich. Denkbar wären sowohl Schwingungen der Azid-Gruppe (vgl. hierzu die Schwingungsmannigfaltigkeit des Azids in Abbildung 2.3a), als auch Schwingungen innerhalb des die Azid-Gruppe bindenden zyklischen Zuckergerüsts.

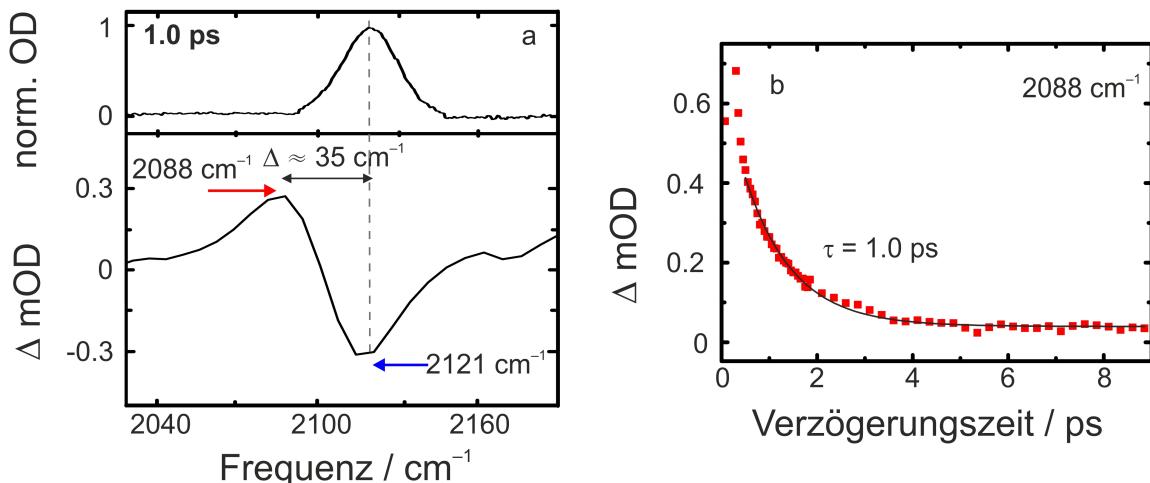


Abbildung 4.26: (a) Transientes Spektrum nach Anregung der asymmetrischen Streckschwingung der Azid-Gruppe in 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin gelöst in schwerem Wasser bei einer Verzögerungszeit von 1.0 ps. Zum Vergleich ist auch das lineare Absorptionsspektrum noch einmal dargestellt. (b) zeigt die zeitliche Entwicklung des Signals im Bereich der transienten Absorption bei 2088 cm^{-1} und den zugehörigen monoexponentiellen Fit.

Zum Vergleich der spektralen Diffusionsprozesse wurden auch 2D-IR-Spektren von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser aufgenommen. Abbildung 4.27 zeigt ausgewählte Spektren bei vier verschiedenen Verzögerungszeiten. Aus den Spektren ergibt sich in Analogie zu Abbildung 4.23 bei Ermittlung des Winkels α und unter Be-

nutzung von Gleichung 4.4 mit NLS^{-1} das bekannte Maß für die spektrale Diffusion innerhalb der Schwingungsbande. Die Abhängigkeit von NLS^{-1} als Funktion der Verzögerungszeit für 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser zeigt Abbildung 4.28. Es ergibt sich aus einer monoexponentiellen Anpassung eine Zeitkonstante von 0.9 ps.

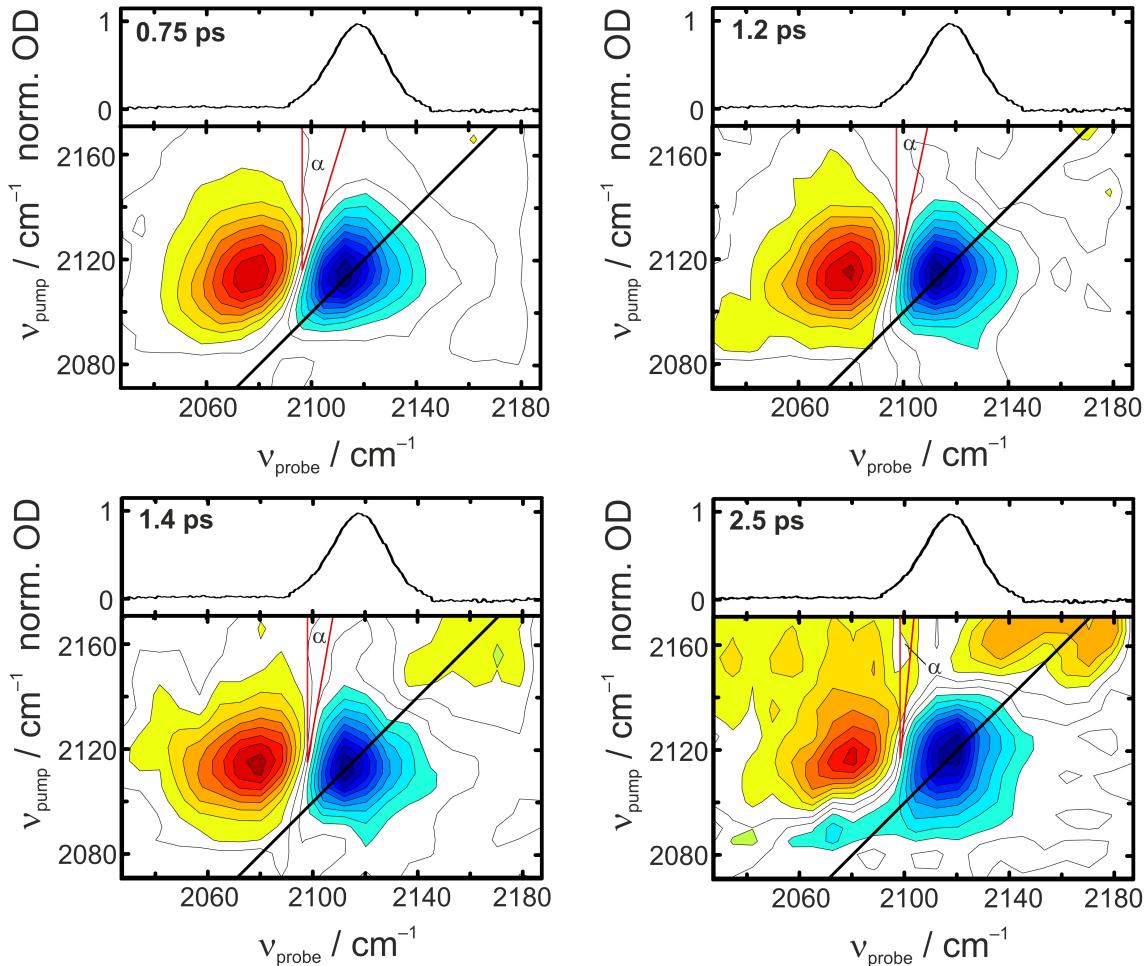


Abbildung 4.27: 2D-IR-Spektren einer 20 mM Lösung von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser bei vier verschiedenen Verzögerungszeiten nach Anregung der asymmetrischen Strettschwingung der Azid-Gruppe. Zum Vergleich ist oberhalb jeweils das lineare Absorptionsspektrum dargestellt. α illustriert erneut die spektrale Diffusion. Die Spektren wurden normiert. Eine Konturlinie entspricht einer Signalabnahme von 10%.

Der gefundene Unterschied für die Dynamik der spektralen Diffusion von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in gewöhnlichem und schwerem Wasser ist mit 1.17 ps gegenüber 0.93 ps gering. Zusammen mit den Ergebnissen von Tucker *et al.* kann aber weiterhin davon ausgegangen werden, dass die spektrale Diffusion im Gegensatz zur Schwingungsrelaxation durch intermolekulare Wechselwirkungen, wie Fluktuationen in der

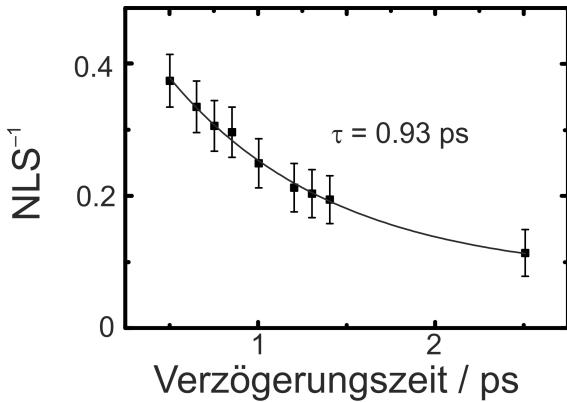


Abbildung 4.28: Aus einer Serie von 2D-IR-Spektren ermitteltes zeitliches Verhalten der Nulllinie zwischen transienter Absorption und Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission im Bereich der asymmetrischen Strettschwingung der Azid-Gruppe von 3'-Azido-2',3'-ideoxythymidin gelöst in D₂O. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung mit einem monoexponentiellen Zerfall.

Lösungsmittelumgebung, und nicht durch intramolekulare Prozesse bestimmt ist.³⁶ Die Dynamiken der Fluktuationen im Lösungsmittelnetzwerk in der Umgebung des Azid-Oszillators sind für H₂O und D₂O sind somit den Ergebnissen zu Folge schlichtweg sehr ähnlich, was aufgrund der in der Literatur berichteten kleinen Unterschiede der Frequenzkorrelationszeiten in den Systemen HDO:H₂O beziehungsweise HDO:D₂O für die OD, beziehungsweise OH-Strettschwingung zu erwarten ist.¹¹⁸ In Analogie zur Literatur wird auch in den hier durchgeführten Experimenten eine größere Korrelationszeit für die Fluktuationen in schwerem Wasser gefunden, was mit der veränderten Schwingungsmannigfaltigkeit erklärt werden kann.¹¹⁸ In Analogie zu den Ausführungen aus Abschnitt 4.1.2 könnte die isotopologenabhängige lokale Struktur der Librationsmoden des wässrigen Lösungsmittels in der Nähe des Gelösten entscheidend sein, sofern die spektrale Diffusion auch hier wesentlich durch Freiheitsgrade der Libration bestimmt wird. Aufschlüsse über die an der spektralen Diffusion konkret beteiligten Freiheitsgrade des Lösungsmittels könnten erneut temperaturabhängige Messungen des Prozesses liefern, die aber aufgrund des bereits bei Umgebungstemperatur schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich waren.

4.2.2 Untersuchungen von 2-Azidoadenosin in Methanol

Abbildung 4.29 zeigt die Strukturformel von 2-Azidoadenosin (a) sowie ein lineares Absorptionsspektrum des Moleküls gelöst in Methanol im Bereich der Resonanz der asymmetrischen Strettschwingung des Azids zusammen mit einem Spektrum des reinen

Lösungsmittels (b). Man erkennt beim Vergleich zwischen dem Spektrum des reinen Lösungsmittels und dem der Lösung eine Resonanz von 2-Azidoadenosin neben dominierenden Banden des Lösungsmittels bei Frequenzen von 2228 cm^{-1} und 2045 cm^{-1} . Nach Subtraktion der optischen Dichte des Lösungsmittels lässt sich die Absorption des Gelösten bei 2133 cm^{-1} lokalisieren, wie in Abbildung 4.29c gezeigt, wobei die Bande eine Halbwertsbreite von 18 cm^{-1} aufweist. Die Linienbreite der Resonanz der asymmetrischen Strettschwingung der Azid-Gruppe ist damit deutlich kleiner als die der wässrigen Lösungen von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin. Dies entspricht dem Trend, der auch für das freie Azid (N_3^-) beim Übergang von stark wasserstoffverbrückenden zu schwächer beziehungsweise nicht mehr wasserstoffverbrückenden Lösungsmitteln beobachtet wird.^{44,70,143}

Abbildung 4.30a zeigt das IR-Pump-Probe-Spektrum von 2-Azidoadenosin in Methanol 0.6 ps nach Anregung der asymmetrischen Strettschwingung der Azid-Gruppe. Man erkennt einen negativen Signalbeitrag an der Position der Absorption im linearen Spektrum entsprechend einem Grundzustandsausbleichen beziehungsweise einer stimulierten Emission vom ersten angeregten Schwingungszustand in den Grundzustand. Weiterhin ersichtlich ist eine rotverschobene transiente Absorption bei etwa 2109 cm^{-1} begründet durch den Übergang vom ersten in das zweite angeregte Schwingungsniveau. Die Anharmonizität kann zu 24 cm^{-1} abgeschätzt werden. Einen Hinweis auf die Schwingungsrelaxationszeit liefert die zeitliche Entwicklung der transienten Absorption. Diese ergibt bei einer Frequenz von 2112 cm^{-1} in einem monoexponentiellen Fit eine Zeitkonstante von 1.61 ps, wie in Abbildung 4.30b gezeigt.

Diese ist größer als die für wässrige Lösungen von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin ermittelten Zeitkonstanten. Man kann auch hier davon ausgehen, dass eine intramolekulare Schwingungsrelaxation vorliegt, da die Zeitkonstante verglichen mit intermolekularen Relaxationsprozessen verhältnismäßig kurz ist.^{36,40,70} Für eine genauere Analyse sind aber weitergehende Untersuchungen beispielsweise unter Verwendung anderer Lösungsmittel notwendig, welche jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit sowie wegen störender Lösungsmittelabsorptionen nicht möglich waren. Die Tatsache, dass die angenommene intramolekulare Schwingungsrelaxation für 2-Azidoadenosin etwas langsamer verläuft als für 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin, hängt mit der veränderten Schwingungsmannigfaltigkeit des Nucleosids sowie mit der Tatsache zusammen, dass die Azid-Gruppe nun an die Nucleobase gebunden ist und somit insgesamt andere Schwingungsmoden für die intramolekulare Relaxation zur Verfügung stehen.

Deutlich bemerkenswerter ist der Unterschied zwischen den Systemen 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in wässriger Lösung und dem in diesem Abschnitt behandelten 2-Azidoadenosin in Methanol bei Betrachten ihrer 2D-IR-Spektren. Letztere sind in Ab-

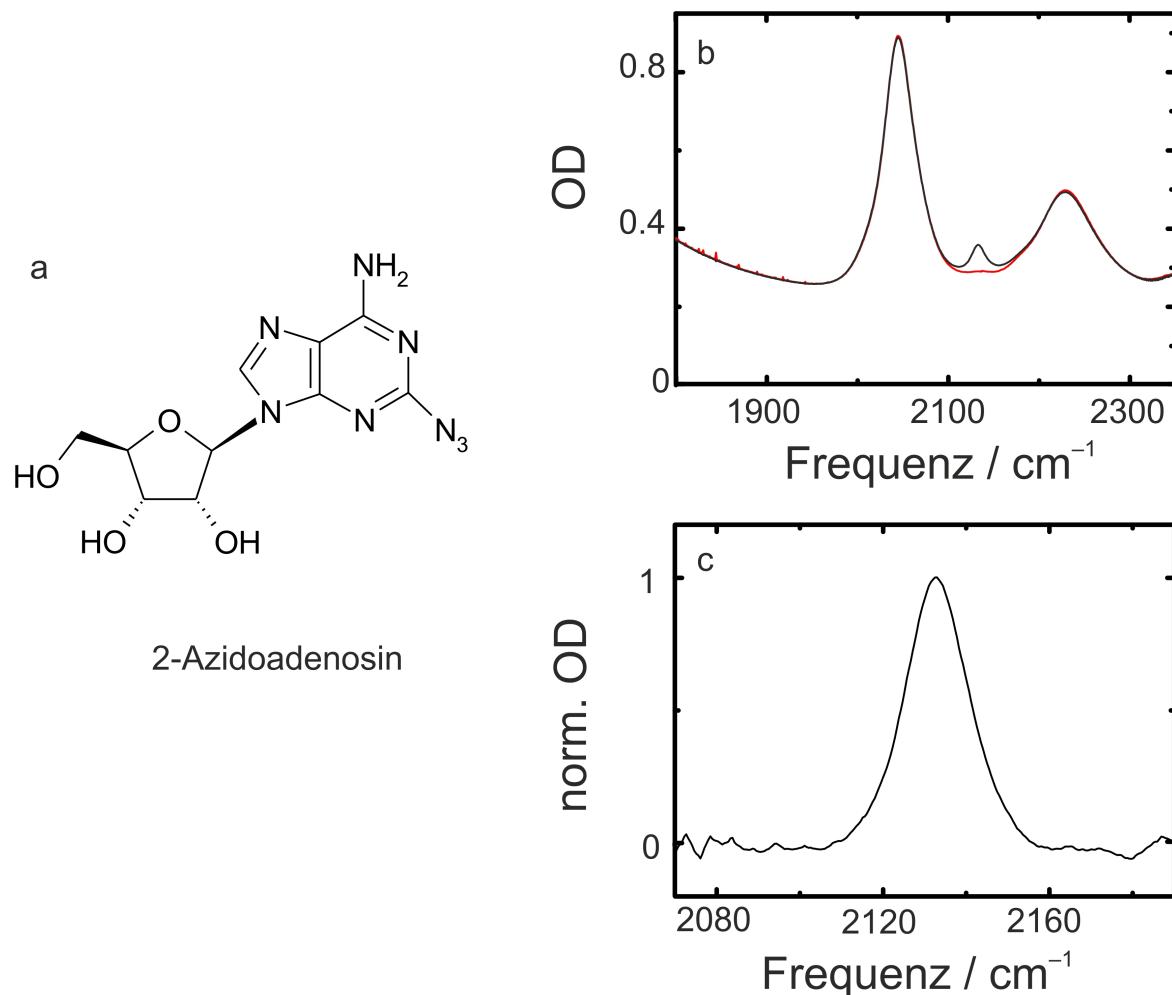


Abbildung 4.29: Strukturformel von 2-Azidoadenosin (a), sowie IR-Absorptionsspektrum einer 10 mM Lösung dieses Moleküls in Methanol bei einer Schichtdicke von 25 μm (b, schwarze Kurve) zusammen mit einem entsprechenden Ausschnitt eines Absorptionsspektrums von Methanol (b, rote Kurve). (c) zeigt die durch Subtraktion erhaltenen und anschließend normierte optische Dichte des Gelösten.

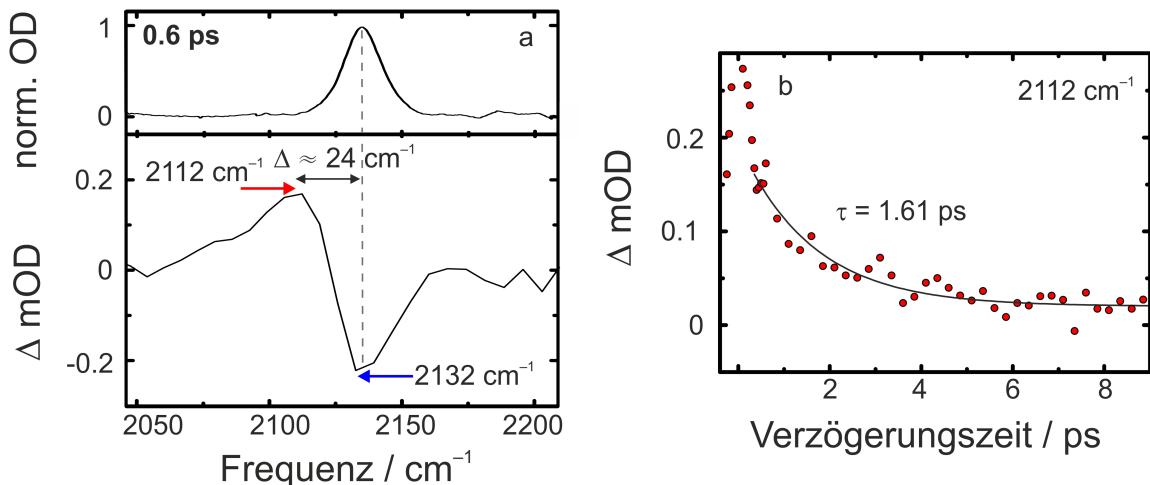


Abbildung 4.30: (a) Pump-Probe-Spektrum von 2-Azidoadenosin in Methanol bei einer Verzögerungszeit von 0.6 ps. Zum Vergleich ist auch das lineare Absorptionsspektrum noch einmal gezeigt. Maximal negative und positive Signalbeiträge sind durch Pfeile gekennzeichnet. (b) Monoexponentieller Fit an den Zerfall der transienten Absorption bei 2112 cm^{-1} nach Abklingen des kohärenten Artefakts liefert eine Zeitkonstante von 1.6 ps.

bildung 4.31 gezeigt und offenbaren, dass bereits bei geringen Verzögerungszeiten an der Zeitauflösungsgrenze des Experiments nahezu keinerlei Elliptizität für die Signale von Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission und transienter Absorption gefunden wird. Infolgedessen kann für den Winkel α für die vermessenen und hier auszugsweise präsentierten Verzögerungszeiten ein Wert von näherungsweise null angegeben werden. Dies bedeutet, dass die inverse Steigung der Nulllinie NLS^{-1} , wie in Abbildung 4.32 gezeigt, zu den hier vermessenen Verzögerungszeiten bereits abgeklungen ist. Eine Zerfallskurve kann daher lediglich, ohne nähere Angabe einer Zeitkonstante, angedeutet werden.

Für 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in wässriger Lösung konnte die spektrale Diffusion dagegen auf der Zeitskala des Experiments beobachtet und eine Zeitkonstante von etwa 1 ps gefunden werden. Dazu passend wurde für 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin im Vergleich zu 2-Azidoadenosin bei ähnlichen Schwingungslebensdauern eine breitere Absorptionsbande im linearen Absorptionsspektrum gefunden, was diesen Erkenntnissen zu Folge auf eine inhomogene Linienverbreiterung zurückgeführt werden kann.

Da für freie Azid-Oszillatoren die spektrale Diffusion beim Übergang von wässriger zu methanolischer Lösung deutlich langsamer wird^{50,55} und da wie oben beschrieben die spektrale Diffusion von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in wässriger Lösung mit Hilfe der Studie von Tucker *et al.* als Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem klassifiziert wurde,³⁶ kann davon ausgegangen werden, dass das Lösungsmittel

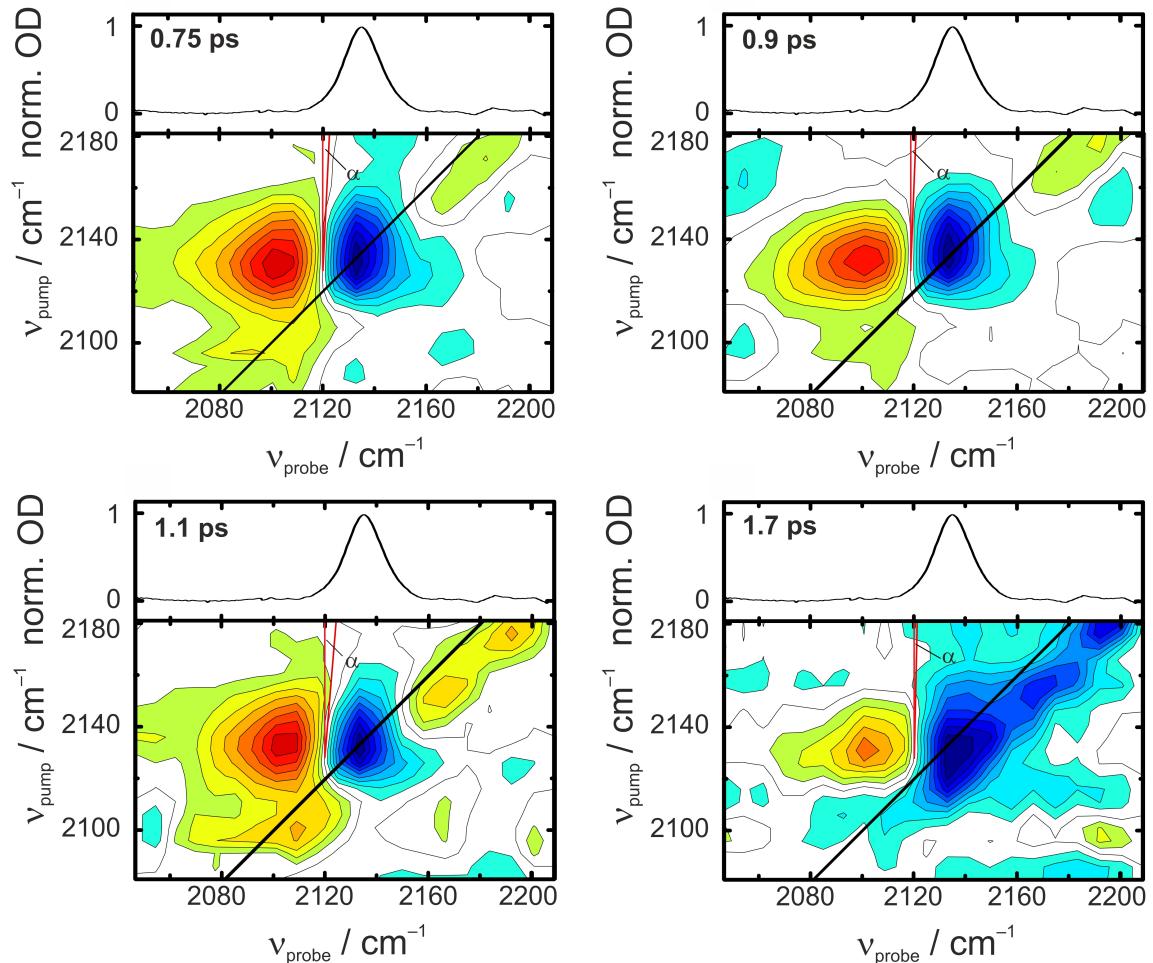


Abbildung 4.31: 2D-IR-Spektren einer 10 mM Lösung von 2-Azido-Adenosin in Methanol bei vier verschiedenen Verzögerungszeiten nach Anregung der asymmetrischen Strettschwingung des Azid-Oszillators. Zum Vergleich ist das lineare Absorptionsspektrum oberhalb jedes Spektrums dargestellt. α beschreibt wiederum die spektrale Diffusion. Die Spektren wurden normiert. Eine Konturlinie entspricht einer Signalabnahme von 10%.

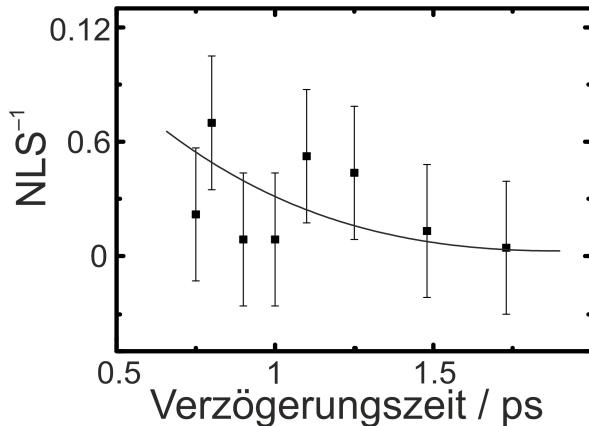


Abbildung 4.32: Ergebnisse von NLS-Analysen einer Serie von 2D-IR-Spektren nach Anregung der asymmetrischen Stretcheschwingung der Azid-Gruppe von 2-Azidoadenosin in Methanol. Die spektrale Diffusion verläuft innerhalb der Zeitauflösung des Experiments. Daher ist eine entsprechende Fitkurve nur angedeutet.

tel im vorliegenden Fall eine untergeordnete Rolle spielt. Möglich wäre eine sterische Abschirmung des Azid-Oszillators aufgrund der Molekülgeometrie, welche eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel verhindert. Dann wären intramolekulare Prozesse dafür verantwortlich zu machen, dass der Azid-Oszillator auf einer kleineren als der hier zugänglichen Zeitskala die durch den Pump-Puls vermittelte spektrale Information verliert. Dies würde demzufolge weiter bedeuten, dass die Azid-Gruppe hier nicht als spektrale Sonde fungieren kann, um Dynamiken in der Umgebung des Azids aufzuklären. Um eine solche Aussage jedoch zu bestätigen, wären wiederum Experimente von 2-Azidoadenosin in weiteren Lösungsmittelumgebungen notwendig, die aufgrund der geschilderten Problematik der Löslichkeit nicht möglich waren.

4.2.3 Zusammenfassung II

Drei verschiedene Nucleoside wurden in dieser Arbeit mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie untersucht. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammen mit denen von Tucker *et al.* dargestellt.

Für die Schwingungslebensdauer von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in gewöhnlichem und schwerem Wasser konnten Werte gefunden werden, die zu Ergebnissen von Studien am ähnlichen 2'-Azido-2'-deoxyuridin in H_2O in der Literatur passen.³⁶ Die Ähnlichkeiten deuten insgesamt auf einen intramolekularen Pfad für die Schwingungsrelaxation hin, gegebenenfalls unter Beteiligung des zyklischen Zuckergerüstes, an welches die Azid-Gruppe gebunden ist. Auch die Dynamik der Fluktuationen innerhalb der IR-Resonanz der wässrigen Lösungen beider Moleküle liegt in einer vergleichbaren Grö-

Nucleosid	Lösungsmittel	τ_{LT} / ps	τ_{FFCF} / ps
3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin	H ₂ O	0.97	1.17
	D ₂ O	1.01	0.93
2'-Azido-2'-deoxyuridin	H ₂ O	1.1 ^a	1.5 ^a
	THF	0.8 ^a	>4.8 ^a
2-Azidoadenosin	MeOH	1.61	-

^aTucker *et al.*³⁶

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Ergebnisse im Teil fs:IR-Spektroskopie von Nucleosiden. Schwingungslebensdauern wurden aus dem zeitlichen Verlauf der transienten Absorptionen nach Anregung der asymmetrischen Stretschwingerungen bestimmt. Zeitkonstanten der FFCF wurden durch eine NLS-Analyse in 2D-IR-Spektren erhalten. Für 2-Azidoadenosin war die Bestimmung aufgrund der Zeitauflösung des Experiments nicht möglich.

ßenordnung. Die Ergebnisse von Tucker *et al.* weisen auf einen großen Einfluss des Lösungsmittels auf die spektrale Diffusion hin.³⁶ In den hier durchgeföhrten Experimenten konnte nur eine geringe Veränderung bei Wechsel des Lösungsmittels von gewöhnlichem zu schwerem Wasser nachgewiesen werden, die aber möglicherweise in Analogie zu wässrigen Lösungen von Thiocyanat in D₂O auf lokale Änderungen des Librationsspektrums zurückzuföhren sind, welche den Erwartungen zu Folge gering wären.

Für 2-Azidoadenosin in Methanol wurde eine spektrale Diffusion innerhalb der Zeitauflösung des Experiments gefunden. Dies steht im Gegensatz zum Trend für freie Azid-Ionen in methanolischer Lösung und kann durch eine räumliche Abschirmung des Azid-Oszillators begründet sein. Intramolekulare Freiheitsgrade wären dann für den Verlust von spektraler Information in Betracht zu ziehen. Um dieses Phänomen jedoch genauer zu analysieren, sind zum einen Rechnungen notwendig, die die Abhängigkeit der Stretschwingerung des Azids von anderen intramolekularen Freiheitsgraden bestimmen. Des Weiteren wären Experimente mit anderen Lösungsmittelumgebungen wünschenswert, die aber bisher aufgrund des in Folge der geringen Löslichkeit schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht realisierbar waren.

4.3 IR-Spektroskopie von Azidoeisen-Präkursoren für hochvalente Eisenverbindungen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden die für die Erzeugung von hochvalentem Eisen relevanten Komplexkationen **1** und **2** (siehe Abbildung 1.1) mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie in Acetonitril untersucht. Zum Vergleich fanden ebenfalls Studien an freien Azid-Ionen im gleichen Lösungsmittel statt. Gegliedert in zwei Unterkapitel sollen im Folgenden zunächst die Ergebnisse, die im Rahmen der statischen Absorptionsspektroskopie und der Pump-Probe-Spektroskopie gewonnen wurden, vorgestellt und interpretiert werden, bevor abschließend auf die Untersuchungen der genannten Systeme mittels 2D-IR-Spektroskopie eingegangen wird. Vor der Präsentation der Ergebnisse wird aber eine Strukturbeschreibung der Eisenkomplexe auf Basis von quantenchemischen Rechnungen gegeben, da diese für das Verständnis der Ergebnisse von entscheidender Bedeutung sind.

Die theoretischen Studien ergaben für das Diazid **1** eine globale Minimumstruktur mit Zentrosymmetrie. Das Inversionszentrum liegt am Ort des Eisenatoms. Die Azid-Gruppen zeigen in unterschiedliche Richtungen (*anti*-Konformation), wobei sie zentral über den aus Cyclam-Ligand und Eisenatom gebildeten Fünfringen liegen. Die Struktur ist in Abbildung 4.33 veranschaulicht. Wichtige Parameter sind der Eisen-Stickstoff-Bindungsabstand in der äquatorialen Ebene von 2.0393 Å und in den axialen Positionen von 1.9463 Å. Weiterhin haben die Azid-Liganden annähernd lineare Gestalt ($\alpha = \angle N_\alpha N_\beta N_\gamma = 175.1^\circ$) bei exakt gegenläufiger Ausrichtung. Diese wird deutlich bei Betrachten des Dihedralwinkels $\theta = \angle N_\beta N_\alpha N_\alpha N_\beta = 180^\circ$. Die gefundene Gleichgewichtsgeometrie ist dabei in guter Übereinstimmung mit Einkristallröntgenuntersuchungen von **1PF₆**.¹⁴⁷

Für das Monoazid **2** ergibt sich eine Minimumstruktur, bei der der Azid-Ligand oberhalb einem der Fünfringe der äquatorialen Ebene liegt. Die Struktur ist in Abbildung 4.33 veranschaulicht. Die Azid-Gruppe hat auch hier annähernd lineare Gestalt ($\alpha = \angle N_\alpha N_\beta N_\gamma = 174^\circ$), der Dihedralwinkel $\theta = \angle N_\beta N_\alpha O_{ac} C_{ac}$ beträgt 205.5°, was auch hier eine überwiegend gegenläufige Ausrichtung der axialen Liganden bedeutet. Weiterhin betragen die Bindungsabstände zwischen Eisenatom und den Stickstoffatomen in der äquatorialen Ebene jeweils 2.0433 Å und in der axialen Position 1.9272 Å. Das Sauerstoffatom des Acetato-Cyclamliganden ist 1.9130 Å vom Zentralatom entfernt.

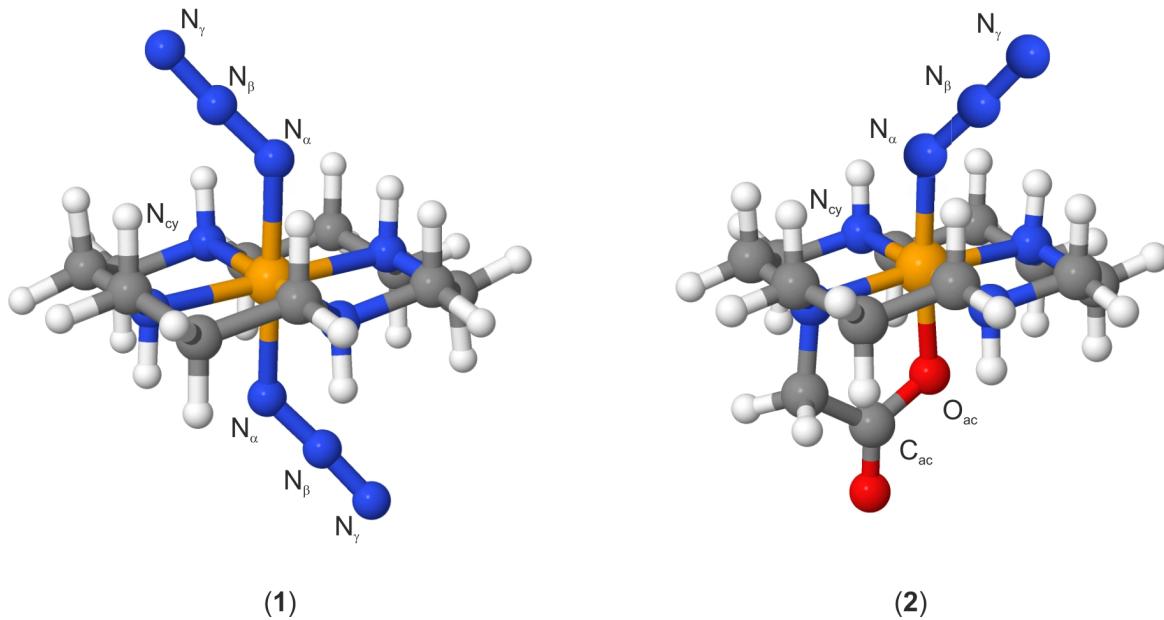


Abbildung 4.33: Mittels DFT optimierte Geometrien der Komplexkationen **1** „Diazid“ und **2** „Monoazid“. Details zu den Rechnungen finden sich in Kapitel 3.4.

4.3.1 Statische Absorptionsspektren und Pump-Probe-Spektroskopie

Abbildung 4.34 zeigt die linearen IR-Absorptionsspektren der drei untersuchten Systeme **1PF**₆, **2PF**₆ sowie $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{N}_3$ jeweils gelöst in Acetonitril im Bereich der asymmetrischen Strettschwingungen von Aziden. In den drei Systemen ist jeweils eine IR-Resonanz des Lösungsmittels bei 2069 cm^{-1} zu erkennen, welche einem Oberton der CH_3 -Deformationsschwingung zugeschrieben werden kann.¹⁴⁸ Der Lösungsmittelanteil wurde von den gemessenen Spektren subtrahiert, um die IR-Absorption des Gelösten zu erhalten.

Für den Diazidokomplex (a) kann, nach Abzug der Lösungsmittelbande, eine IR-Resonanz bei 2042 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von etwa 25 cm^{-1} gefunden werden. Die Bande zeichnet sich durch eine asymmetrische Form aus, mit einer weniger steil abfallenden Flanke im vom Maximum rotverschobenen Bereich. Zudem erkennt man eine Schulter bei 2055 cm^{-1} . Wegen der zwei vorhandenen Azid-Gruppen sind zunächst prinzipiell zwei Resonanzen in diesem Bereich zu erwarten. Aufgrund der Zentrosymmetrie des Komplexes kombinieren diese jedoch zu einer Raman-aktiven Normalmode, bei der die asymmetrischen Strettschwingungen der Azid-Gruppen in Phase verlaufen und einer IR-aktiven Normalmode, bei der die asymmetrischen Strettschwingungen außer Phase sind. Bei Ersterer bleibt die Inversionssymmetrie des Komplexes entlang

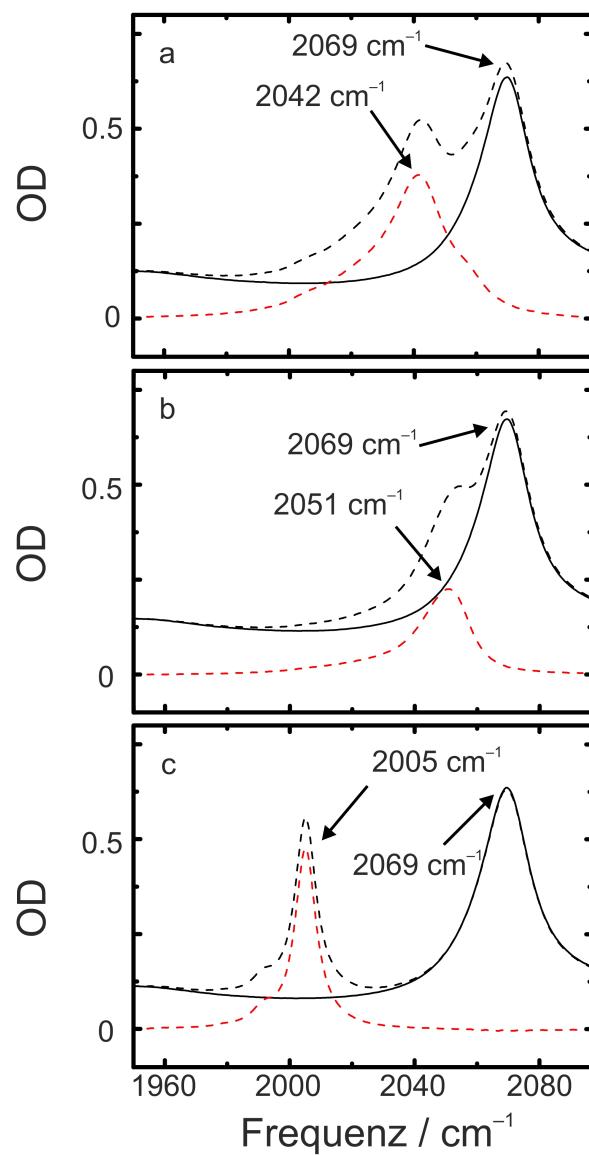


Abbildung 4.34: IR-Absorptionsspektren von **1PF₆** (a), **2PF₆** (b) sowie **[N(n-Bu)₄]N₃** (c) gelöst in Acetonitril. Spektren der Lösung sind als gestrichelte Linien wiedergegeben, Spektren des Lösungsmittels sind in schwarz und die Differenzspektren nach Abzug der Lösungsmittelbande in rot dargestellt.

der Schwingungstrajektorie erhalten, bei Letzterer nicht. Die Bande bei 2042 cm^{-1} kann also zunächst der letzteren Normalmode zugeschrieben werden. Die IR-inaktive Mode wurde mittels Raman-Spektroskopie identifiziert. Das Raman-Spektrum ist in Abbildung 4.35 gezeigt.

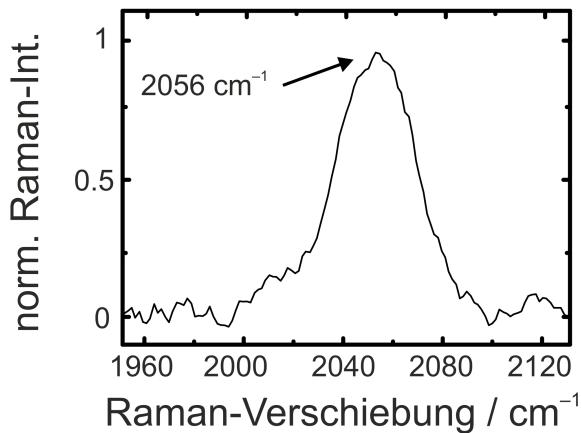


Abbildung 4.35: Normiertes Raman-Spektrum von **1** PF_6 im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung der Azid-Liganden.

Gegenüber der IR-Resonanz ist die Raman-Bande blauverschoben und liegt bei etwa 2055 cm^{-1} mit ähnlicher Breite und erneut asymmetrischer Gestalt. Die beschriebene Aufspaltung der Normalmoden in eine IR- und eine Raman-aktive Mode gilt für alle Normalmoden der Liganden gleichermaßen, also auch für die symmetrische Streckschwingung sowie für die Biegeschwingungen.

Für den Komplex **2** konnte eine IR-Resonanz bei 2051 cm^{-1} nachgewiesen werden, wie in Abbildung 4.34b zu sehen ist. Diese Bande ist mit 18 cm^{-1} Halbwertsbreite sichtbar schmäler als die IR-Resonanz von **1**. Zudem ist die Bande in ihrer maximalen optischen Dichte etwa halb so intensiv, was damit zu begründen ist, dass es sich hier um das Monoazid handelt, welches in gleicher Konzentration vermessen wurde wie das zuvor beschriebene Diazid. Auch die Bande des Monoazids zeigt eine asymmetrische Gestalt mit einer ausgeprägten roten Flanke ausgehend vom Maximum.

Zur internen Referenz wurden auch freie Azid-Ionen in Acetonitril vermessen. Die schmale Bande (FWHM 10 cm^{-1}) ist bei 2005 cm^{-1} lokalisiert und ist in Abbildung 4.34c veranschaulicht. Es zeigt sich damit die bereits im Kapitel 4.1.1 beschriebene Solvatochromie beim Übergang vom freien zum gelösten Azid.⁶¹ Die Hypsochromie ist aber, wie zu erwarten, weniger stark ausgeprägt als in protischen Lösungsmitteln.

Um die Schwingungsrelaxation nach Anregung der Azid-Resonanz zu untersuchen, wurden IR-Pump-Probe-Experimente mit den genannten drei Systemen durchgeführt. Hier

sollen zunächst die Ergebnisse für das freie Azid-Ion als Referenzsystem diskutiert werden. Eine Auswahl der gemessenen transienten Spektren zeigt Abbildung 4.36a. Es zeigen sich die bekannten Signalbeiträge aus transienter Absorption $v = 1 \rightarrow 2$ (positiv) und stimulierter Emission/Grundzustandsausbleichens $v = 0 \leftrightarrow 1$ (negativ). Letzterer Beitrag stimmt dabei in seiner spektralen Lage mit der der Bande aus dem linearen Spektrum in Abbildung 4.34c überein. Die transiente Absorption ist bei etwa 1975 cm^{-1} lokalisiert, woraus eine Anharmonizität von etwa 30 cm^{-1} abgeschätzt werden kann. Diese ist kleiner als der entsprechende Wert in den gut untersuchten wässrigen Systemen.^{45,46} Mit steigender Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls ist ein Abklingen der transienten Absorption und die Wiederbevölkerung des Grundzustands zu beobachten. Dabei kann man einen isosbestischen Punkt bei 1989 cm^{-1} erkennen. Um die Relaxation der Schwingungsenergie genauer analysieren zu können, muss die zeitliche Entwicklung der transienten Signalbeiträge näher analysiert werden. Dazu zeigt Abbildung 4.36b je eine Transiente im Maximum der transienten Absorption und im Minimum des Ausbleichens. Beide Signale nähern sich simultan der Asymptote $\Delta OD = 0$ an, was dafür spricht, dass der Komplex nach der Schwingungsanregung unter Abgabe überschüssiger Schwingungsenergie direkt in den Grundzustand übergeht, die Energie also nicht stufenweise in das Lösungsmittel dissipiert wird (siehe hierzu auch die Diskussion in Kapitel 4.1.1). Als Energieakzeptor kommt der bereits erwähnte Oberton des Lösungsmittels bei 2069 cm^{-1} in Frage, wobei die Energiediskrepanz von $2069\text{ cm}^{-1} - 2005\text{ cm}^{-1} = 64\text{ cm}^{-1}$ durch Abregung niederfrequenter Moden des Lösungsmittels aufgefangen werden würde.

Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 4.36c schließlich die zeitliche Entwicklung der transienten Absorption in semilogarithmischer Darstellung. Spätestens hier zeigt sich, dass ein biexponentieller Ansatz nötig ist, um das Abklingverhalten zu beschreiben. Dieser liefert Zeitkonstanten von 17.7 ps und 3.6 ps . Die Zeitkonstante der langsameren Komponente kann mit der Lebensdauer des angeregten Zustands assoziiert werden. Die zeitliche Analyse der Wiederbevölkerung des Grundzustands liefert ähnliche Zeitkonstanten (18.3 ps und 4.4 ps), sodass hier von einer Lebensdauer des angeregten Zustands von $18.0 \pm 0.3\text{ ps}$ ausgegangen werden kann.

Um unter den gegebenen Voraussetzungen und den gemachten Annahmen auch die schnelle Komponente der biexponentiellen Anpassung von im Mittel $4.0 \pm 0.4\text{ ps}$ erklären zu können, muss ein IVR-Prozess in Betracht gezogen werden. Ein solcher wurde für das Azid-Ion auch schon in wässriger Lösung diskutiert⁴⁶ und kann damit begründet werden, dass in der Schwingungsmannigfaltigkeit des Azid-Ions die asymmetrische Strettschwingung und der Kombinationston aus symmetrischer Strettschwingung und Biegeschwingung in ihrer spektralen Lage in etwa übereinstimmen. Etwaige energeti-

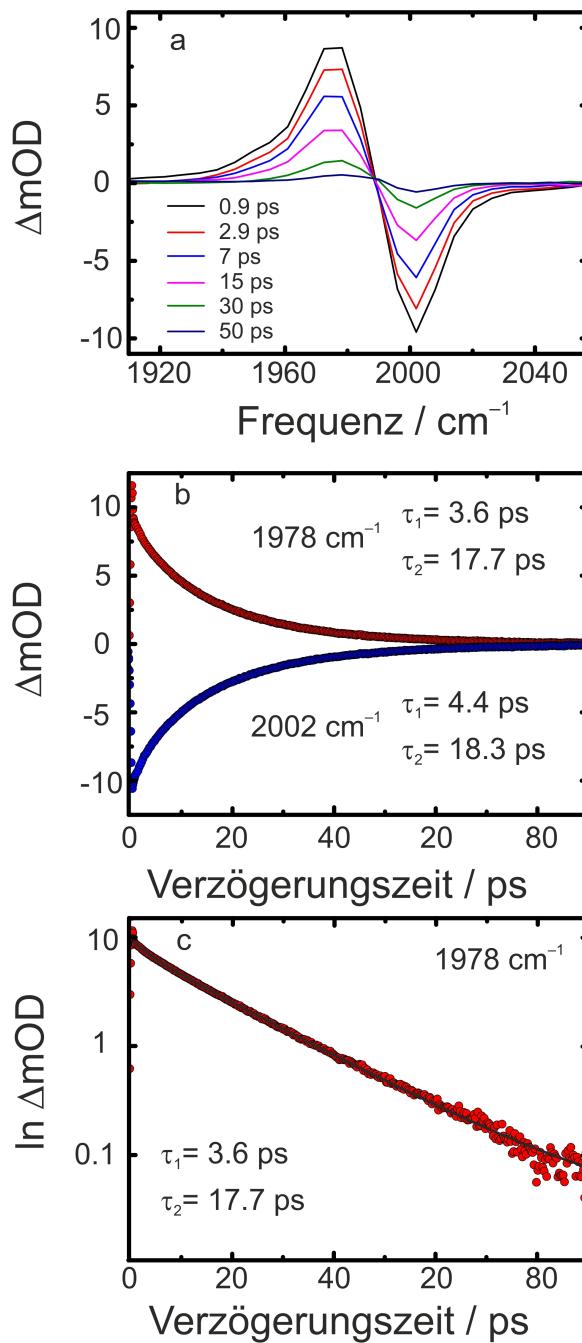


Abbildung 4.36: Transiente Spektren im Bereich der asymmetrischen Strettschwingung von Aziden nach Anregung für das System $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{N}_3/\text{Acetonitril}$ (a). Das Maximum der transienten Absorption liegt bei 1975 cm^{-1} , das Minimum des Ausbleichens bei 2005 cm^{-1} . (b) zeigt die zeitliche Entwicklung der Signale in diesen Extrempunkten, (c) das Abklingen der transienten Absorption in semilogarithmischer Darstellung.

sche Diskrepanzen, für deren genaue Abschätzung die spektrale Lage des beschriebenen Kombinationstons bekannt sein müsste, könnten durch niederfrequente Moden des Lösungsmittels aufgefangen werden. Möglicherweise zeigt sich die Kombinationsanregung in einer kleinen Schulter in Abbildung 4.34c bei etwa 1992 cm^{-1} . Bedingung dafür, dass der genannte IVR-Prozess für die beobachtete Kinetik verantwortlich sein könnte, ist aber, dass in Folge von Nicht-Diagonalanharmonizität die Übergänge $|110\rangle\rightarrow|111\rangle$ und $|000\rangle\rightarrow|001\rangle$ gegeneinander verschoben sind.

Nachdem zunächst die Pump-Probe-Spektren des freien Azids präsentiert wurden, soll nun auf die entsprechenden Messungen der Komplexkationen **1** und **2** eingegangen werden. Die Ergebnisse zeigen die Abbildungen 4.37 und 4.38. Die transienten Spektren (jeweils Abbildung a) zeigen in beiden Fällen ähnliche charakteristische spektrale Merkmale wie die Spektren des freien Azids. Die Signale sind wiederum bedingt durch stimuliertes Emission/Grundzustandsausbleichen beziehungsweise Absorption vom ersten in den zweiten angeregten Schwingungszustand. Für die Komplexe kann die Anharmonizität zu 34 cm^{-1} im Fall von **1** beziehungsweise 35 cm^{-1} im Fall von **2** ermittelt werden. Auffällig beim direkten Vergleich der zeitlichen Entwicklungen ist, dass es im Diazid keinen isosbestischen Punkt zu geben scheint, während beim Monoazid ein solcher, lokalisiert bei 2031 cm^{-1} , vorhanden ist. Diese Besonderheit kann aber an dieser Stelle nicht weiter interpretiert werden, sondern bedarf der Messung der zweidimensionalen IR-Spektren, deren Ergebnisse im weiteren Verlauf vorgestellt werden.

Zur Analyse der Schwingungsenergierelaxation müssen erneut die zeitlichen Entwicklungen der Signale ausgewertet werden. Die zugehörigen Kurven finden sich in den Abbildungen 4.37b, c und 4.38b, c. Für beide Komplexe kann ein biexponentielles Abklingen der transienten Signale beobachtet werden. Wie beim freien Azid existiert aufgrund des spiegelbildlichen Aussehens der Transienten für Ausbleichen und Absorption in den Abbildungen 4.37b und 4.38b kein Hinweis auf Zwischenstufen im Relaxationsmechanismus. Die ermittelten Zeitkonstanten betragen für das Komplexkation **1** im Mittel $4.25 \pm 0.5\text{ ps}$ beziehungsweise $1.0 \pm 0.1\text{ ps}$ und für das Komplexkation **2** $4.45 \pm 0.5\text{ ps}$ beziehungsweise $1.0 \pm 0.1\text{ ps}$. Tabelle 4.5 zeigt sie im direkten Vergleich mit den ermittelten Zeitkonstanten für das freie Azid.

Nimmt man jeweils für den Relaxationsmechanismus, der den Zeitkonstanten zugrunde liegen, im Fall der Komplexkationen denselben an wie im freien Azid, kommt man zu dem Ergebnis, dass die Lebensdauer des angeregten Schwingungszustands in den Komplexkationen, quantifiziert durch die größere Zeitkonstante, um den Faktor 4 geringer ist als beim freien Azid-Ion. Die Beschleunigung des Prozesses, in welchem Energie vom Gelösten auf einen Oberton der CH_3 -Deformationsschwingung des Lösungsmittels übertragen wird, ist plausibel, da der spektrale Überlapp der relevanten Banden

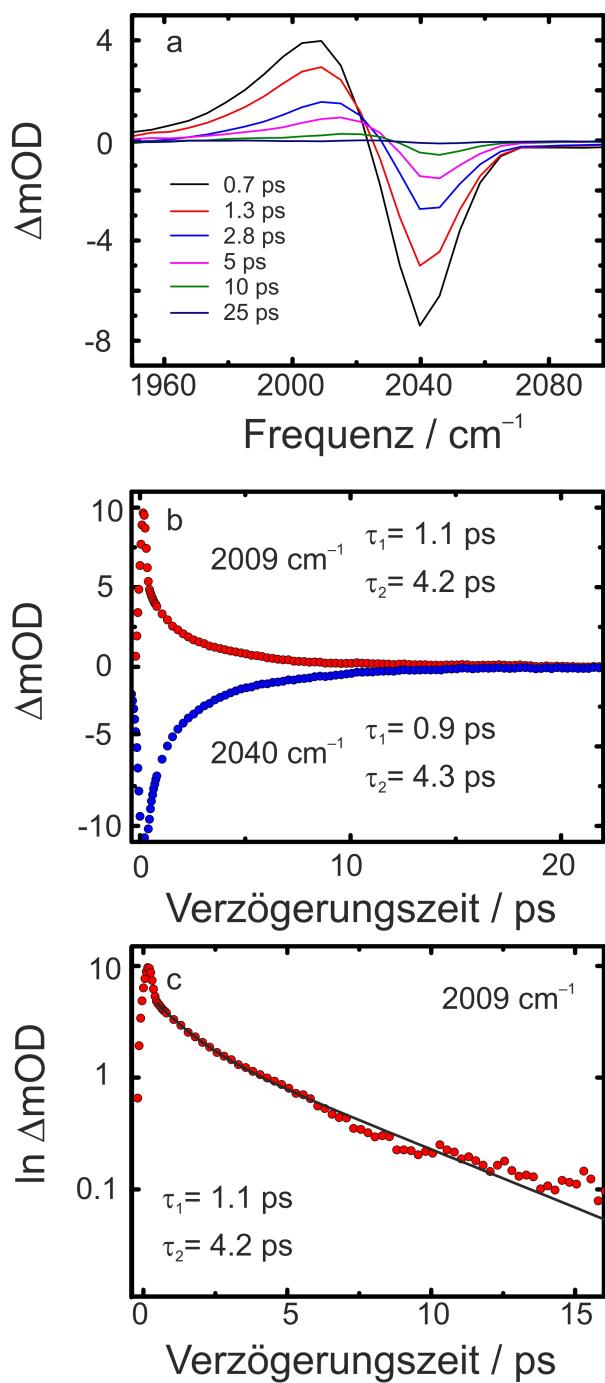


Abbildung 4.37: Transiente Spektren im Bereich von 2000 cm^{-1} nach Anregung der IR-aktiven asymmetrischen Strettschwingungen der Azid-Gruppen im Komplexkation **1** gelöst in Acetonitril (a). Maximum von transienter Absorption beziehungsweise Minimum des Ausbleichens sind bei etwa 2008 cm^{-1} und 2042 cm^{-1} lokalisiert. Die zeitliche Entwicklung bei maximal negativem beziehungsweise positivem Signal kann in (b) abgelesen werden. (c) zeigt das Abklingen der transienten Absorption in semilogarithmischer Darstellung.

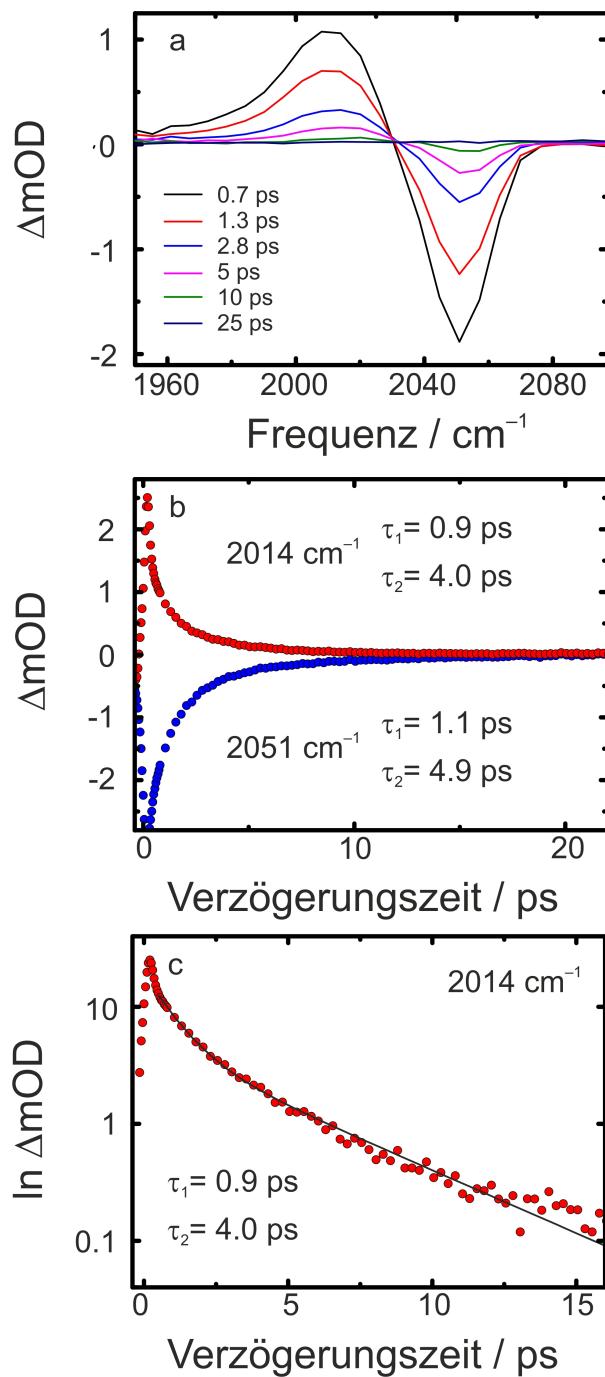


Abbildung 4.38: Transiente Spektren im Bereich der asymmetrischen Strettschwingung der Azid-Gruppe nach Anregung dieser Schwingung im Komplex **2** gelöst in Acetonitril (a). Das Minimum des Ausbleichens liegt bei 2051 cm^{-1} , das Maximum der transienten Absorption bei 2016 cm^{-1} . (b) und (c) zeigen die zeitliche Entwicklung der betragsmäßig maximalen Signalbeiträge analog zu den vorausgehenden Abbildungen.

Verbindung	τ_{IVR} / ps	τ_{LT} / ps	τ_{FFCF} / ps
N_3^-	18.0	4.0	0.5
Diazid, 1	4.25	1.0	0.9
Monoazid, 2	4.45	1.0	-

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Ergebnisse im Teil IR-Spektroskopie von Azidoeisen-Präkursoren für hochvalente Eisenverbindungen. Die Messungen fanden in Acetonitril statt. Schwingungslängslebensdauern (τ_{LT}) und Zeitkonstanten des IVR-Prozess (τ_{IVR}) wurden aus dem zeitlichen Verlauf der transienten Signale nach Anregung der asymmetrischen Stretcheschwingungen bestimmt. Zeitkonstanten der FFCF (τ_{FFCF}) wurden durch eine NLS-Analyse in 2D-IR-Spektren erhalten. Für **2** war die Bestimmung einer Zeitkonstante für die FFCF aufgrund der im Verhältnis zur Schwingungslängslebensdauer langsamen spektralen Diffusion nicht möglich.

im Fall der gebundenen Azid-Oszillatoren größer ist (vgl. Abbildung 4.34) und nun nicht zwangsweise niederfrequenten Moden des Lösungsmittels involviert sind.

Es fällt aber weiterhin auf, dass auch die kürzere der beiden Zeitkonstanten des bi-exponentiellen Zerfalls für die gebundenen Azid-Oszillatoren kleiner ist. Dies könnte einerseits darin begründet sein, dass ein zum freien Azid analoger IVR-Prozess aufgrund einer veränderten Lage der Schwingungsniveaus nun effizienter ist. Andererseits sollte aber auch in Betracht gezogen werden, dass in den Komplexkationen zusätzliche niederfrequente Schwingungsfreiheitsgrade existieren, die eine gehinderte Rotation der Azid-Liganden darstellen. Bezogen auf Abbildung 4.33 entspricht dies einer Änderung der Dihedralwinkel $N_{cy}FeN_\alpha N_\beta$. Im Fall des freien Azids sind diese Freiheitsgrade nicht vibronischer Natur, stattdessen kann das Ion hier nahezu frei, nur behindert durch Kräfte des umgebenden Lösungsmittels, rotieren. Für das Diazid **1** spalten die beschriebenen gehinderten Rotationen aufgrund der Symmetrie wiederum einerseits in eine Torsionsbewegung auf, bei der die Azid-Gruppen sich in Phase bewegen (Erhalt des Inversionszentrums) und andererseits eine Variante, bei der sie sich außer Phase bewegen (Bruch der Inversionssymmetrie). Die Frequenzen der Torsionsmoden wurden für beide Komplexe durch quantenchemische Rechnung bestimmt. Sie liegen im Bereich von 35 cm^{-1} . Damit eignen sie sich exzellent dafür, den beschriebenen IVR-Prozess zu beschleunigen, da die Energiediskrepanz für den im Azid-Ion als $|001\rangle \rightarrow |110\rangle$ formulierten IVR-Prozess nun intramolekular statt intermolekular kompensiert werden kann. Details zu den Rechnungen finden sich in Kapitel 3.4.

Prinzipiell besteht natürlich auch im freien Azid die Möglichkeit, dass ein kleiner Teil der überschüssigen Schwingungsenergie auf Rotationsfreiheitsgrade umverteilt wird. Allerdings ist die Ankopplung der asymmetrischen Stretcheschwingung an die Rotations-

freiheitsgrade schwieriger als im Fall des gebundenen Azids. In Letzterem unterstützt die kovalente Bindung mit dem Eisenatom die Kopplung zwischen asymmetrischer Stretschwiegung und der niederfrequenten Torsionsmode.

4.3.2 2D-IR-Spektroskopie

Im Folgenden sollen zur weiteren Aufklärung die 2D-IR-Spektren der untersuchten Systeme betrachtet werden. Zunächst wird dabei wiederum das freie Azid-Ion gelöst in Acetonitril betrachtet. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 4.39 gezeigt. Sie zeigen wie erwartet zwei Signale. Im Bereich der Resonanz in den linearen Spektren bei 2005 cm^{-1} erkennt man einen Beitrag, das einem Grundzustandsausbleichen beziehungsweise der stimulierten Emission vom ersten angeregten Schwingungszustand der asymmetrischen Stretschwiegung in den Grundzustand zugeschrieben werden kann. Entsprechend den Pump-Probe-Spektren existiert rotverschoben ein positiver Signalbeitrag, der einem Übergang vom ersten in den zweiten Schwingungszustand zugeordnet werden kann. Als Mehrinformation gegenüber den Pump-Probe-Spektren liefern die 2D-IR-Spektren Auskunft über die spektrale Diffusion innerhalb der IR-Resonanz. Dafür ist, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, eine zeitliche Analyse der Bandenform notwendig. Aufgrund der Anharmonizität und der damit verbundenen spektralen Nähe von transienter Absorption und Grundzustandsausbleichen ist auch, wie im Folgenden durchgeführt, eine Analyse der Veränderung der Nulllinie zwischen den genannten Signalbeiträgen möglich. Die inverse Steigung der Nulllinie NLS^{-1} als Funktion der Verzögerungszeit erlaubt dann eine Quantifizierung der Dynamik der spektralen Diffusion. Zur Veranschaulichung der Veränderung der Nulllinie ist in Abbildung 4.39 der Winkel α eingezeichnet. Er wird eingeschlossen durch die Nulllinie zwischen stimulierter Emission/Grundzustandsausbleichen und transienter Absorption und durch eine Senkrechte zur Probefrequenzachse. Die Umrechnung zwischen NLS^{-1} und α erfolgt gemäß Gleichung 4.4. Das Ergebnis der zeitlichen Analyse ist in Abbildung 4.40 dargestellt.

Wie sich aus dem Verlauf der Vertikalisierung der transienten Signale in Abbildung 4.39 andeutet, verläuft die spektrale Diffusion nahezu vollständig innerhalb der Zeitauflösung des Experiments von 300 fs. Nur bei den frühesten messbaren Verzögerungszeiten ist eine signifikante Veränderung der Nulllinie sichtbar. Ab einer Verzögerungszeit von etwa 3 ps ist die spektrale Diffusion innerhalb der Genauigkeit von Experiment und Methode gänzlich abgeschlossen. Abbildung 4.40 zeigt das Ergebnis der NLS-Analyse. Eine Quantifizierung des Prozesses ist aufgrund der für dieses Experiment fast zu schnellen Dynamik schwierig. Durch einen monoexponentiellen Fit lässt sich eine Zeit-

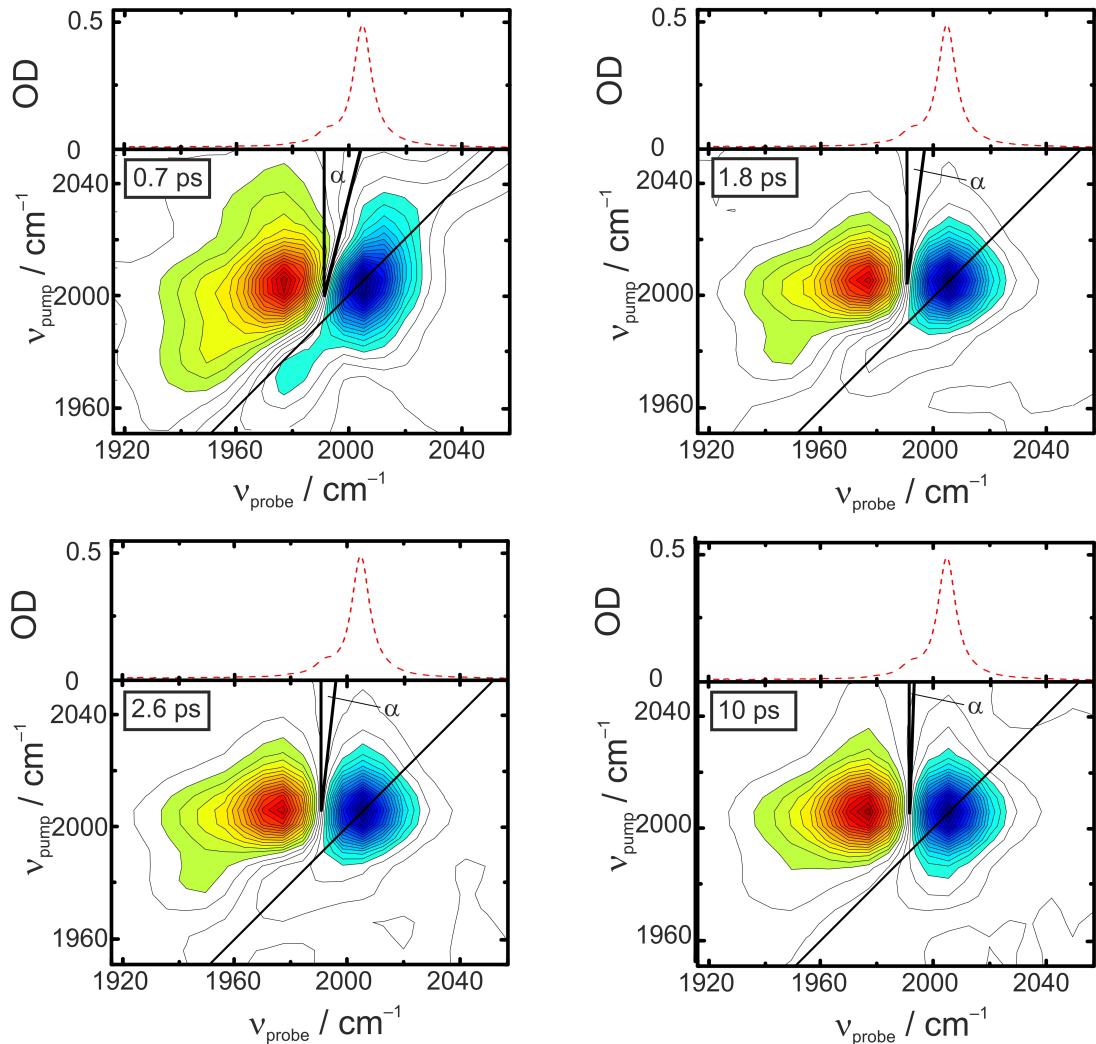


Abbildung 4.39: 2D-IR-Spektren von freien Azid-Ionen in Acetonitril für verschiedene Verzögerungszeiten. Die Spektren sind jeweils auf das Minimum des Grundzustandsausbleichens normiert. Eine Konturlinie entspricht einer Signalveränderung von 5 %. Die Dynamik der spektralen Diffusion ist durch die Veränderung der Nulllinie zwischen transienter Absorption und Grundzustandsausbleichen zu erkennen und kann durch die Zeitabhängigkeit des Winkels α quantifiziert werden. Es ist jeweils zusätzlich ein lineares Absorptionsspektrum gezeigt.

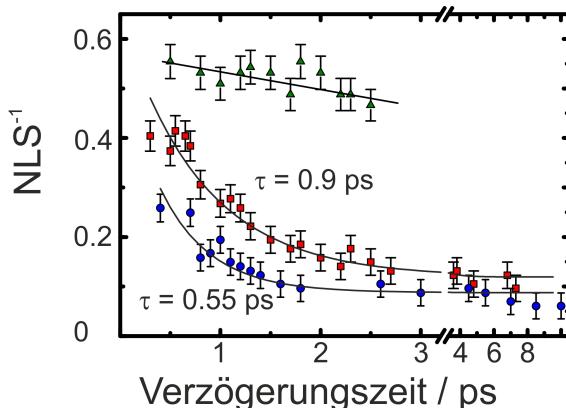


Abbildung 4.40: NLS-Analyse in den gemessenen 2D-IR-Spektren für freie Azid-Ionen (blaue Kreise) sowie für die Komplexkationen **1** (rote Vierecke) und **2** (grüne Dreiecke).

konstante von 0.5 ps zumindest abschätzen. Studien von Tominaga und Mitarbeitern an Azid-Ionen in wässriger Lösung offenbaren eine langsamere spektrale Diffusion als im hier geschilderten Fall, was für einen größeren Anteil an inhomogener Linienbreite in wässriger Lösung spricht.^{45,50} Die Halbwertsbreiten der zu Grunde liegenden Banden im statischen Spektrum in Acetonitril (10 cm^{-1}) und Wasser (22 cm^{-1})^{44,143} scheinen dies zu bestätigen.

Wendet man sich nun den 2D-IR-Spektren des Diazids **1** in Abbildung 4.41 sowie einer entsprechenden Analyse der Nulllinie (Abbildung 4.40) zu, stellt man eine Verlangsamung der Dynamik der spektralen Diffusion fest.

Es zeigen sich zwar dieselben spektralen Merkmale (stimulierte Emission/Grundzustandsausbleichen sowie transiente Absorption vom ersten in den zweiten angeregten Schwingungszustand) bei entsprechend angepasster Frequenz, die Dynamik der spektralen Diffusion ist aber nun eindeutig mittels des vorliegenden Experiments und seiner Zeitauflösung charakterisierbar. Bei kleinen Verzögerungszeiten sind die Signale elliptischer Gestalt, während sie mit zunehmender Verzögerungszeit runder werden. Es zeigen sich demnach Fluktuationen innerhalb der IR-Resonanz auf einer dem Experiment zugänglichen Zeitskala. Ergebnisse der zeitlichen Analyse finden sich in Abbildung 4.40. Eine monoexponentielle Anpassung an die experimentellen Daten liefert hierzu eine Zeitkonstante von 0.9 ps. Die bisher dargestellten Ergebnisse für das freie Azid und das Komplexkation **1** legen nahe, warum in den Pump-Probe-Spektren des Ersteren (Abbildung 4.36) ein isosbestischer Punkt erkennbar war, während er im Fall des Letzteren fehlte (Abbildung 4.37): Da Pump-Probe-Spektren gemäß dem „Projection Slice Theorem“ (vgl. Kapitel 2.2.3) durch Summation von 2D-IR-Spektren über die Pumpachse erhalten werden können, kann das Fehlen eines solchen Punkts als ein Relikt

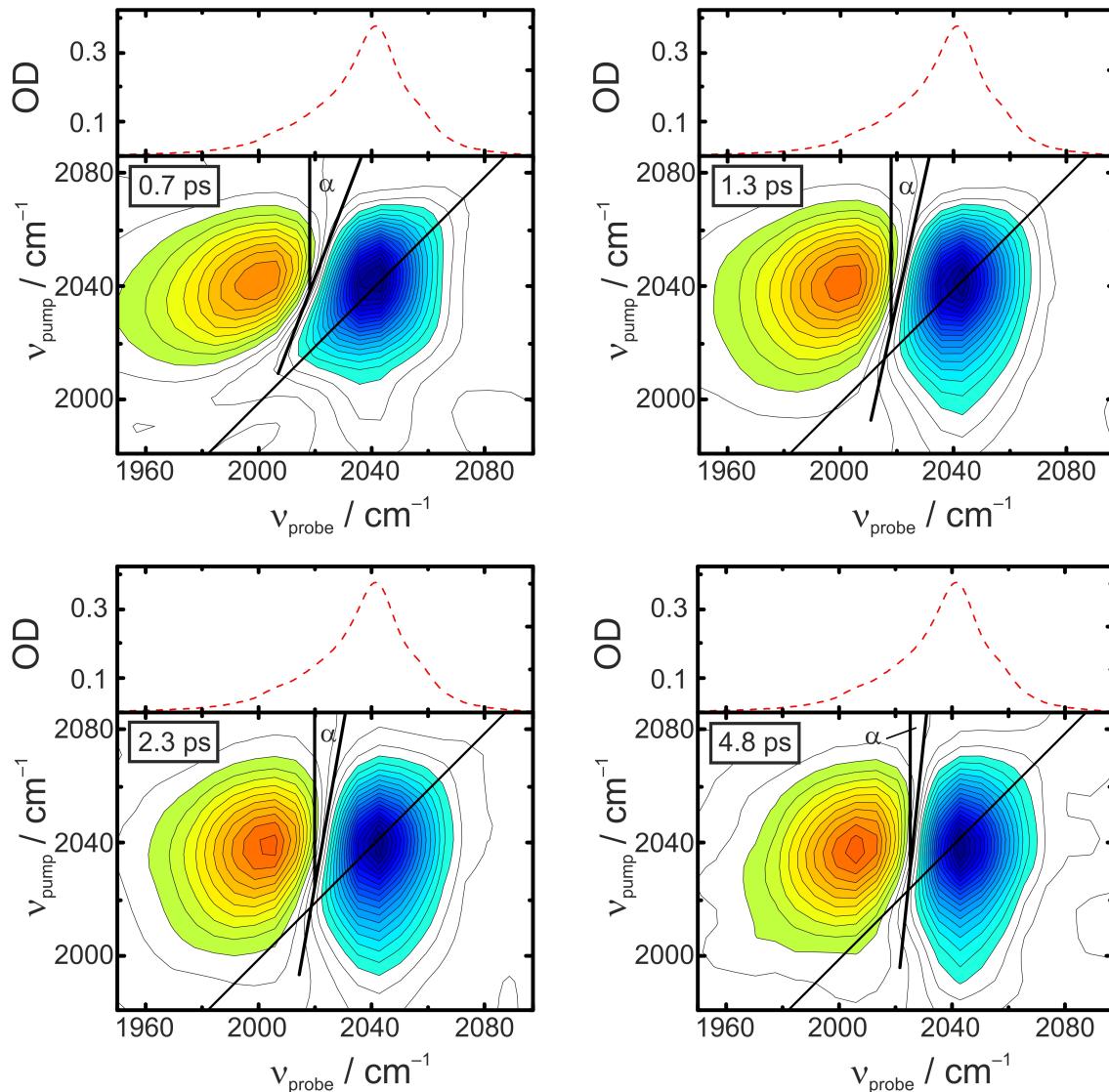


Abbildung 4.41: 2D-IR-Spektren von **1** in Acetonitril für verschiedene Verzögerungszeiten. Die weitere Spezifizierung erfolgt analog Abbildung zu 4.39. Stimulierte Emission/Grundzustandsausbleichen sowie die Absorption aus dem ersten angeregten Zustand sind entsprechend der Ergebnisse der Pump-Probe-Experimente gegenüber dem freien Azid blauverschoben.

der Dynamik der spektralen Diffusion gedeutet werden, das erst bei Betrachtung der zweidimensionalen Spektren eindeutig zugeordnet werden kann.

Bevor der beobachtete Prozess der spektralen Diffusion im Komplex **1** gedeutet und damit näher spezifiziert wird, sollen zunächst die experimentellen Ergebnisse für das Komplexkation **2** beschrieben werden. Die 2D-IR-Spektren sind in Abbildung 4.42 gezeigt. Hier ist anhand der erwarteten spektralen Merkmale eine verhältnismäßig langsame spektrale Diffusion zu erkennen. Noch bei Verzögerungszeiten von 2.5 ps ist eine eindeutige Elliptizität der Banden erkennbar, die sich damit auf der Zeitskala des Experiments kaum zeitlich zu entwickeln scheint. Eine Darstellung der Zeitabhängigkeit von NLS^{-1} für dieses System zeigt wiederum Abbildung 4.40. Aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sowie der Lebensdauer des angeregten Schwingungszustands war es jedoch nicht möglich, Verzögerungszeiten von mehr als 2.5 ps zu vermessen, sodass eine Aussage über eine Zeitkonstante für den Prozess schwierig ist, da die Dynamik über einen zu kleinen zeitlichen Bereich vermessen wurde. Festzuhalten bleibt allerdings, dass sie deutlich kleiner ist, als in den zuvor beschriebenen Systemen. Das auf der Zeitskala des Experiments hier nahezu statische Verhalten innerhalb der IR-Resonanz kann dafür herangezogen werden, um das Vorhandensein eines isosbestischen Punkts in den Pump-Probe-Spektren (Abbildung 4.38) zu erklären. Dadurch, dass die Dynamik der spektralen Diffusion für **2** eingefroren erscheint, kann kein entsprechendes Relikt in den Pump-Probe-Spektren beobachtet werden.

Die drei grundsätzlich verschiedenen Dynamiken für die spektrale Diffusion in den drei beschriebenen Systemen sind in Tabelle 4.5 vergleichend gezeigt und sollen im Folgenden gedeutet sowie analysiert werden. Die verhältnismäßig schnelle Dynamik innerhalb der IR-Resonanz des freien Azids von 0.5 ps kann, analog zu Studien von wässrigen Lösungen von Aziden, als lösungsmittelinduziert angesehen werden.⁴⁵ Da es sich bei Acetonitril um ein aprotisches Lösungsmittel handelt, ist die wesentliche Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nicht eine direkte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, sondern es müssen elektrostatische Ladungs-Dipol- sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. Diese sind langreichweitig und nicht spezifisch, sodass die Bewegung von Lösungsmittelmolekülen innerhalb des elektrischen Feldes des Anions bereits zu Veränderungen der Resonanzfrequenz führen.⁷⁰

Betrachtet man demgegenüber zunächst das Monoazid **2**, scheint hier die Dynamik der spektralen Diffusion eingefroren. Dies ist aufgrund zweierlei Überlegungen nachvollziehbar. Zum einen ist die negative Ladung des Azids hier durch die positive Gesamtladung des Komplexes kompensiert, was langreichweitige Ladungs-Dipol oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erschwert. Zum anderen ist das Azid im Komplex ferner durch den

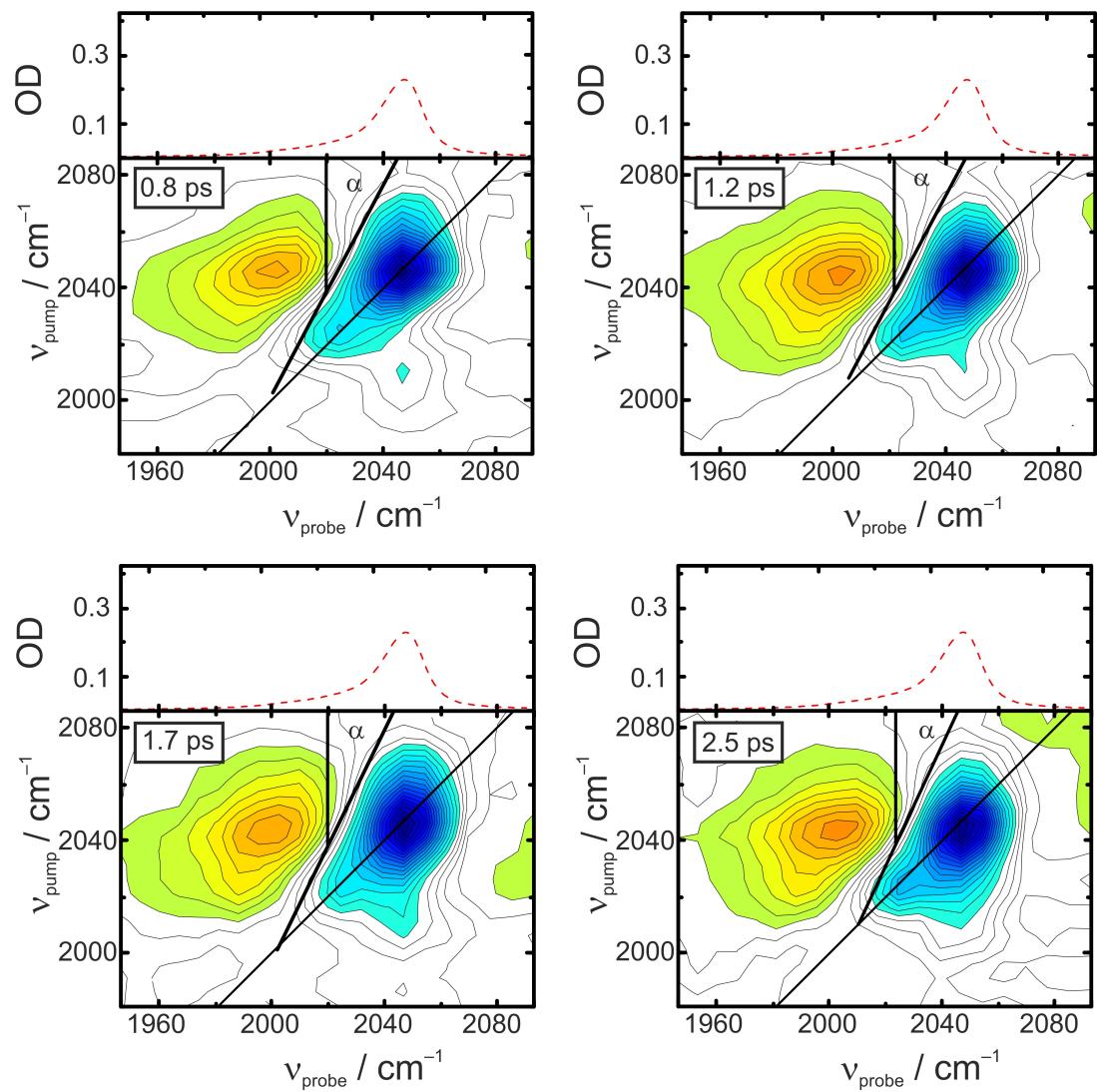


Abbildung 4.42: 2D-IR-Spektren von **2** in Acetonitril für verschiedene Verzögerungszeiten. Die weitere Spezifizierung erfolgt analog zu den Abbildungen 4.39 und 4.41.

Cyclamliganden auch räumlich vom Lösungsmittel abgeschirmt, was eine direkte Interaktion zumindest zwischen Lösungsmittelmolekülen und inneren Stickstoffatomen des Azid-Liganden (N_α, N_β , Abbildung 4.33) aus sterischen Gründen erschwert. Insgesamt ist also die Wechselwirkung des Azid-Oszillators mit dem Lösungsmittel massiv reduziert, was zum beobachteten Einfrieren der Dynamik der spektralen Diffusion führt. Allerdings drängt sich nun die Frage auf, wieso dann im Diazid **1** eine Dynamik für die spektrale Diffusion auf der Zeitskala des Experiments beobachtet werden kann, zumal die soeben beschriebene Abschirmung gleichermaßen für die Azid-Oszillatoren von **1** gelten sollte. Dies führt unmittelbar zu der Überlegung, dass die beobachtete Dynamik innerhalb der IR-Resonanz im Diazid nicht inter-, sondern intramolekularen Ursprungs ist. Entscheidend hierbei könnten ultraschnelle intramolekulare Prozesse auf der Subpikosekundenzeitskala sein, welche die Symmetrie des Komplexes brechen und so zu Konformationen führen, in denen das Alternativverbot nicht mehr gilt. Die ursprünglich IR-inaktiven Moden werden so zusätzlich sichtbar. Außerdem könnten Änderungen in der relativen Orientierung der Azid-Liganden aufgrund variabler Kopplungskonstanten zu Änderungen in der Resonanzfrequenz führen. Beide Effekte zusammen könnten eine intramolekulare Ursache für die beobachtete spektrale Diffusion darstellen. Im Monoazid fehlen diese Effekte, da zum einen nur eine stets IR-aktive Azid-Resonanz vorhanden ist, zum anderen könnte eine Abhängigkeit der Azid-Resonanz von der Ausrichtung des Azid-Liganden fehlen, da eine Kopplung zwischen der Azid-Schwingung und der Carbonylschwingung des Acetatliganden möglicherweise nicht derart orientierungsabhängig ist wie die der Azid-Liganden im Diazid.

Eine Bewegung, die die beschriebenen Effekte im Diazid verursachen könnte, ist die bereits im Rahmen des Schwingungsenergierelaxationsmechanismus beschriebene Torsionsbewegung der Azid-Liganden ober- und unterhalb der äquatorialen Ebene des oktaedrischen Komplexes. Um diesen Torsionsprozess vollständig zu charakterisieren, wurde mittels DFT-Rechnung ausgehend vom globalen Energieminimum des Komplexes unter systematischer Variation der Stellung der Azid-Gruppen eine Potentialhyperfläche berechnet. Mit Bezug auf Abbildung 4.33 wurden im Komplex **1** die Dihedralwinkel $\angle N_{cy}FeN_\alpha N_\beta$ beider Azid-Gruppen, θ_1 und θ_2 , in 10° -Schritten für jeweils eine volle Umdrehung von 360° variiert und die jeweilige Energie des Komplexes berechnet. Als Funktion der Auslenkungen aus der Gleichgewichtsgeometrie $\theta_1 - \theta_{1,eq}$ und $\theta_2 - \theta_{2,eq}$ ergab sich die in Abbildung 4.43 gezeigte Potentialhyperfläche.

Im Punkt (0/0) findet sich die globale Minimumstruktur des Komplexes, die sich bei Drehung beider Azid-Liganden um 180° aufgrund der Inversionssymmetrie exakt reproduziert. In diesen beiden ununterscheidbaren Konfigurationen hat das Komplexkation die minimale Energie. Die Azid-Gruppen sind, wie bereits oben beschrieben, ober-

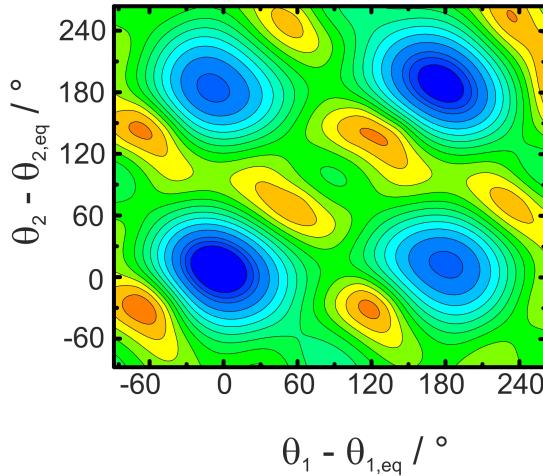


Abbildung 4.43: Potentialhyperfläche des Komplexes **2** als Funktion der Auslenkung aus der Gleichgewichtsgeometrie $\theta_1 - \theta_{1,eq}$ beziehungsweise $\theta_2 - \theta_{2,eq}$. Mit Bezug auf Abbildung 4.33 gilt dabei $\theta_1, \theta_2 = \angle N_{cy}FeN_\alpha N_\beta$ jeweils für eine der Azid-Gruppen. Der Energieabstand zweier Konturlinien entspricht 100 cm^{-1} . Die Strukturen der Minima finden sich in Abbildung B.1 im Anhang B.1.

beziehungsweise unterhalb der Fünfringe in der Äquatorialebene positioniert, welche aus dem Eisenatom, zwei Stickstoffatomen des Cyclamliganden sowie deren Ethylenverbrückung gebildet werden. Die Konformation wird aufgrund der Ausrichtung der Azid-Gruppen als *anti*-Konformation bezeichnet.

Es existieren aber weitere lokale Minima, bei denen die Azid-Gruppen in dieselbe Richtung zeigen. Diese Konformationen sollen als *syn*-Konformationen bezeichnet werden. Sie werden ausgehend vom globalen Minimum erhalten, indem einer der Azid-Liganden um 180° gedreht wird, sodass beide axialen Liganden ober- und unterhalb desselben Fünfrings der Äquatorialebene positioniert sind. Von diesen lokalen Minima gibt es zwei Gleichwertige, da gemäß Abbildung 4.43 sowohl $\theta_1 - \theta_{1,eq}$ als auch $\theta_2 - \theta_{2,eq}$, d.h. beide Azid-Gruppen, unabhängig voneinander gedreht werden können. Die beschriebenen *syn*-Konformationen sind energetisch nur um etwa $2.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (200 cm^{-1}) von der globalen Minimumstruktur entfernt, sodass gemäß der Boltzmann-Verteilung bei Umgebungstemperatur eine signifikante Besetzung zu erwarten ist. Zur Übersicht sind die Strukturen der *anti*- und *syn*-Konformation in Abbildung B.1 im Anhang B.1 gezeigt.

Interessanterweise konnten weitere, verhältnismäßig schwach ausgeprägte lokale Minima gefunden werden. Eines wird erhalten, wenn man die beiden Azid-Gruppen ausgehend von der *anti*-Konformation um 90° in dieselbe Richtung (Trajektorie entlang der Hauptdiagonalen in Abbildung 4.43) bewegt. Die axialen Liganden liegen nun mit

unterschiedlicher Ausrichtung ober- und unterhalb der beiden sechsgliedrigen Ringe der Äquatorialebene, welche jeweils aus dem Eisenatom, zwei Stickstoffatomen des Cyclamliganden und einer Propylenverbrückung zwischen diesen beiden gebildet werden. Das Minimum ist um etwa $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (750 cm^{-1}) höherenergetisch als die Energie der globalen Minimumstruktur. Natürlich kann man, um in dasselbe beschriebene Minimum zu gelangen, auch ausgehend von der *syn*-Konformation beide Azid-Gruppen um 90° in unterschiedliche Richtung (entlang einer Antidiagonalen in Abbildung 4.43) drehen. In Abbildung 4.43 deutet sich zudem ein weiteres, energetisch ähnliches lokales Minimum an, wenn beide Azid-Gruppen über- und unterhalb desselben Sechsringes lokalisiert sind. Die beschriebenen schwach ausgeprägten lokalen Minima sind ebenfalls in Abbildung B.1 im Anhang B.1 gezeigt. Wie das *syn*- und *anti*-Konformer sind beide Minima aufgrund der ursprünglichen Symmetrie des Komplexes zweimal vorhanden. Da diese Minima jedoch nur schwach ausgeprägt sind, ist ihre Relevanz für die Gleichgewichtsverteilung jedoch von geringerer Bedeutung. *anti*- und *syn*-Konformation sollten jedoch aufgrund ihrer geringen energetischen Separierung im Gleichgewicht etwa gleichermaßen vorhanden sein. Da beide jedoch ausgehend vom globalen Minimum durch eine Energiebarriere von etwa $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1000 cm^{-1}) getrennt sind, ist eine Umwandlung zwischen beiden bei Umgebungstemperatur nicht zu erwarten.

Da beide Konformere im thermischen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen, sollten sie auch beide durch ihre unterschiedlichen IR-Spektren das lineare IR-Spektrum des Komplexes prägen. Dies ist deshalb von besonderer Relevanz, da das *syn*-Konformer keine Inversionssymmetrie besitzt und deshalb hier zwei IR-aktive Normalmoden im Bereich der asymmetrischen Strettschwingung von Aziden zu erwarten sind. Dies würde wiederum die Schulter in Abbildung 4.34a sowie die insgesamt gegenüber dem Monoazid verbreiterte Absorption erklären. Ein Austausch der Schwingungsenergie zwischen den beiden IR-aktiven Moden des *syn*-Konformers im Bereich der asymmetrischen Strettschwingung der Azid-Liganden könnte nun unter anderem für den beobachteten Verlust von durch den Pumppuls vermittelter spektraler Information führen. Um diese Hypothese zu testen, wurden nun numerische Frequenzrechnungen für die *anti*- und *syn*-Konformation durchgeführt. Es ergeben sich die in Tabelle 4.6 aufgeführten Ergebnisse.

Bildet man anhand dieser Ergebnisse das zu erwartende lineare FTIR-Spektrum und vergleicht, wie in Abbildung 4.44 gezeigt, mit den experimentellen Ergebnissen, kommt man zu folgendem Resultat. Qualitativ stimmen die vorhandenen Merkmale mit denen des experimentellen Spektrums überein. So ergibt sich die Schulter rechts des Maximums durch die weniger IR-aktive Normalmode des *syn*-Konformers, während die weniger steil abfallende rote Flanke im experimentellen Spektrum durch die stärker

Konformation	Frequenz / cm^{-1}	rel. IR-Intensität
<i>anti</i>	2043, IR	1
	2053, R	0
<i>syn</i>	2037, IR + R	0.77
	2052, IR + R	0.13

Tabelle 4.6: Ergebnisse numerischer Frequenzrechnungen für den Komplex **1** in *anti*- und *syn*-Konformation mit Angabe von IR(IR)- beziehungsweise Raman(R)-Aktivität sowie relativer IR-Intensität bezogen auf die Intensität der IR-aktiven Mode des *anti*-Konformers. Als Skalierungsfaktor zur Anpassung der berechneten Frequenzen an das real vorliegende anharmonische Potential wurde ein Faktor von 0.952 verwendet.

IR-aktive Bande des *syn*-Konformers begründet ist. Das Hauptmaximum ist im Wesentlichen durch die IR-aktive Mode des *anti*-Konformers bestimmt.

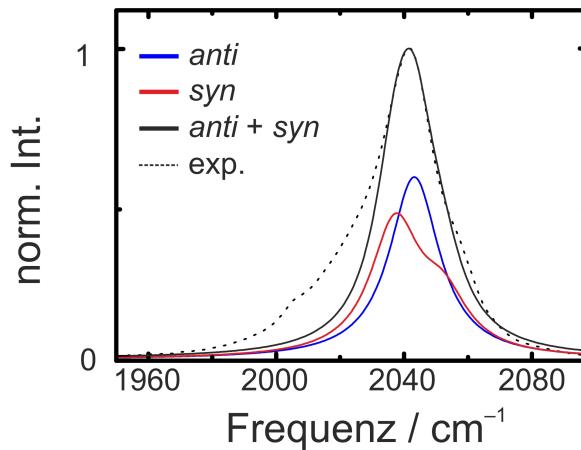


Abbildung 4.44: Vergleich zwischen experimentellem (gestrichelte Linie) und simuliertem (schwarze Linie) IR-Spektrum für das Diazid **1**. Das simulierte IR-Spektrum berücksichtigt, dass *anti* und *syn*-Konformer gemäß ihrer energetischen Separierung etwa im Verhältnis 2:1 vorliegen. Relative Intensität und Lage der Banden wurden anhand der Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen abgeschätzt. Es wurden Lorentz-Profile mit einer einheitlichen Halbwertsbreite von 17 cm^{-1} angenommen, die an die experimentellen Daten angepasst wurde.

Diese bloße Berücksichtigung der gefundenen Minima der Potentialhyperfläche berücksichtigt jedoch noch nicht die bereits angesprochenen Auslenkungen aus den Minimumstrukturen innerhalb der Potentialhyperfläche durch eine gehinderte Rotation der Azid-Liganden. Bei Umgebungstemperatur erlaubt es die thermische Energie den Azid-Gruppen, zeitweise Positionen innerhalb der Potentialhyperfläche in Abbildung 4.43 einzunehmen, die nicht den globalen beziehungsweise lokalen Minima der *anti*- und

syn-Konformationen entsprechen. Dies ist insbesondere für die *anti*-Konformation von Bedeutung, da hier durch den temporären Symmetriebruch zusätzliche IR-aktive Moden auftreten. Da hier zudem die Kopplung der beiden asymmetrischen Strettschwingungen zu einer im wesentlichen IR-aktiven (asymmetrische Strettschwingungen der beiden Azid-Gruppen in Phase) und einer im wesentlichen Raman-aktiven Normalmode (asymmetrische Strettschwingungen der beiden Azid-Gruppen außer Phase) von der Orientierung der Azid-Liganden abhängt, könnte dieser Einfluss der Position der Azid-Gruppen auf die Resonanzfrequenz entscheidend für die beobachtete intramolekulare spektrale Diffusion sein. Eine Berücksichtigung dieser Effekte könnte auch zu einer quantitativ besseren Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Absorptionsspektren führen.

Einen ersten Hinweis darauf, dass die beschriebenen niederfrequenten Normalmoden eine entscheidende Rolle für die spektrale Diffusion spielen, liefert ein Blick auf ihre theoretisch bestimmten Eigenfrequenzen, welche bei etwa 35 cm^{-1} liegen. Dieser Wert entspricht einer Zeitkonstanten von etwa 1.0 ps und damit der experimentell ermittelten Zeitkonstante der spektralen Diffusion.

Um an dieser Stelle den Einfluss der Torsionsbewegung noch genauer zu beleuchten, wären weitere Frequenzanalysen der asymmetrischen Strettschwingung der Azid-Liganden innerhalb der Potentialhyperfläche nötig. Die Trajektorien der niederfrequenten Torsionsbewegungen liegen dabei entlang der Diagonalen und der *anti*-Diagonalen innerhalb der Hyperfläche, sodass entlang dieser Richtungen Molekülgeometrien herausgegriffen und Frequenzanalysen durchgeführt werden müssten. Die erhaltenen Frequenzen müssten anschließend unter Berücksichtigung der relativen Besetzung der analysierten Geometrie gemäß der Boltzmann-Verteilung zu einem Gesamtspektrum zusammengesetzt werden. Um Anharmonizitäten des Azid-Strettschwingungspotentials explizit zu berücksichtigen, sollte zudem für alle ausgewählten Geometrien die Koordinate der asymmetrischen Azid-Schwingung schrittweise analysiert werden. Eine solche rechnerisch aufwendige Analyse übersteigt aber den Rahmen dieser Arbeit mit experimentellem Schwerpunkt, sodass es an dieser Stelle bei der gegebenen qualitativen Diskussion der Rolle der Torsionsmoden bleiben soll.

Die bisher geführte Argumentation lässt zwar qualitativ verstehen, dass die beobachtete spektrale Diffusion des Diazids intramolekularen Ursprungs sein könnte. Jedoch müsste in Bezug auf das Monoazid demzufolge eine Rotation der Azid-Gruppe hier keinen großen Einfluss auf die Resonanzfrequenz haben. Um dies abschließend zu testen, wurde auch im Monoazid die Stellung der Azid-Gruppe systematisch variiert und für die jeweilige Konformation die Energie mittels DFT-Rechnung bestimmt. Bezogen auf Abbildung 4.33 wurde im Komplex **2** der Dihedralwinkel $\angle N_{cy}FeN_\alpha N_\beta$ in Schritten

von 10° für eine volle Umdrehung variiert. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.45. Auch hier zeigen sich zwei energetisch ähnliche Minima, welche durch eine Potentialbarriere von mehr als 1000 cm^{-1} voneinander getrennt sind. Eine Umwandlung zwischen den Minimumkonformeren ist also, wie auch im Diazid, bei Umgebungstemperatur nicht zu erwarten. Aufgrund der Boltzmann-Verteilung lässt sich bei Umgebungstemperatur ein Verhältnis von 10:3 für die relative Besetzung der beiden Konformere im Gleichgewicht ausmachen. Die Minima entsprechen auch hier Positionen, in denen der Azid-Ligand über einem Fünfring der äquatorialen Ebene positioniert ist. Zur Illustration sind die Minimumstrukturen in Abbildung B.2 im Anhang B.1 gezeigt.

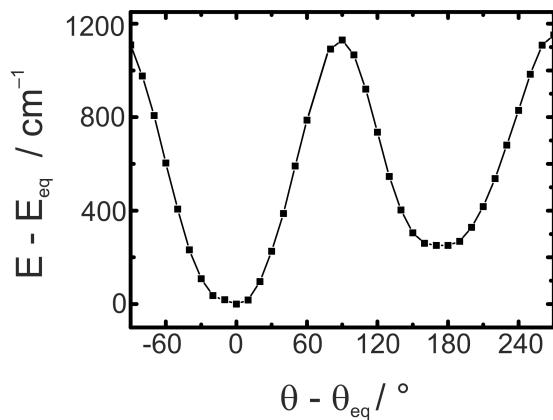


Abbildung 4.45: Energieprofil für die vollständige Drehung des Azid-Liganden im Monoazid 1. Mit Bezug auf Abbildung 4.33 gilt dabei $\theta = \angle N_{\text{cy}}\text{Fe}N_\alpha N_\beta$. Es zeigen sich zwei Minimumkonformationen. Die Abbildung wird im Text detailliert beschrieben. Die Strukturen der Minima finden sich in Abbildung B.2 im Anhang B.1.

Um abschließend auch den Einfluss der Geometrie auf die asymmetrische Strettschwingung im Monoazid zu beleuchten, wurden an den beiden Minimumstrukturen in Abbildung 4.45 numerische Frequanzanalysen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.7 wiedergegeben.

Man erkennt, dass sich für den Fall des Monoazids die Frequenzen der asymmetrischen Strettschwingung für die beiden Minimumkonformationen nahezu nicht ändern. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass für diesen Komplex die Frequenz der Azid-Schwingung tatsächlich weniger stark von der Stellung der Azid-Gruppe abhängt. Diese würde die auf der Zeitskala des Experiments eingefrorene spektrale Diffusion erklären. Für die beobachtete inhomogene Linienverbreiterung sind demnach andere interne Freiheitsgrade dieses Systems verantwortlich zu machen. In einer genaueren Betrachtung müssten allerdings in einer ausführlichen theoretischen Analyse auch für das Monoazid Positionen abseits der Minima betrachtet und die Frequenzen der asym-

Konformation	Frequenz / cm^{-1}	rel. IR-Intensität
globales Minimum	2052, IR + R	1
lokales Minimum	2051, IR + R	0.98

Tabelle 4.7: Ergebnisse numerischer Frequenzrechnungen für den Komplex **2** in den beiden Minimumkonformationen gemäß Abbildung 4.45 mit Angabe von IR- beziehungsweise Raman-Aktivität sowie relativer IR-Intensität gemessen an der IR-Aktivität der Normalmode der asymmetrischen Strettschwingung im globalen Minimum. Zur Anpassung der in harmonischer Näherung berechneten Frequenzen an die experimentellen Daten wurde ein Skalierungsfaktor von 0.947 benutzt.

metrischen Strettschwingung berechnet werden, um den Einfluss der Torsionsmode selbst auf die Frequenz der Strettschwingung näher zu beleuchten.

4.3.3 Zusammenfassung III

Zusammenfassend lässt sich für die beiden Komplexe **1** und **2** festhalten, dass sie eine ähnliche Relaxationsdynamik nach Anregung der asymmetrischen Strettschwingung besitzen, wobei niederfrequente Torsionsmoden einen entscheidenden Beitrag im Schwingungsrelaxationsmechanismus spielen. Die Dissipation der überschüssigen Schwingungsenergie ins Lösungsmittel verläuft über einen Oberton der CH_3 -Deformationsschwingung des Lösungsmittels. Die Dynamik der spektralen Diffusion ist für beide Komplexe dagegen vollkommen verschieden. Dies konnte auf intramolekulare Ursachen zurückgeführt werden. Im Diazid führen die Bewegungen entlang der Torsionsmoden und die dabei resultierenden Minimumkonformationen in Form des *anti*- und *syn*-Konformers zu einer Frequenzfluktuation, welche in den 2D-IR-Spektren als spektrale Diffusion sichtbar wird. Im Monoazid ist der Einfluss der Torsionsbewegung auf die Strettschwingung des Azid-Liganden gering, was zum beobachteten Einfrieren der spektralen Diffusion auf der Zeitskala des Experiments führt.

Um insbesondere das statische Absorptionsspektrum der Komplexe quantitativ zu erklären, sind jedoch weitere zeitaufwendige Rechnungen innerhalb der aufgezeigten Potentialhyperfläche von **1** sowie innerhalb der Potentialkurve von **2** nötig. Weiterhin wäre es wünschenswert, im Monoazid experimentell etwas über die Kopplung zwischen Azid- und Carbonyloszillatoren herauszufinden. Dafür wären zweifarbiges Pump-Probe-Experimente nötig, in denen einer der Oszillatoren gepumpt und die Auswirkungen im Spektralbereich des Anderen geprobt werden. Eine solche Messung würde auch endgültig Aufschluss über eine bisher nicht ermittelbare Rolle der Carbonylstrettschwingung für die Schwingungsenergierelaxation nach Anregung der Azid-Schwingung liefern. Im

Komplex **1** wären gemischte IR/Raman-Experimente wünschenswert, um das Zusammenspiel von IR-aktiven und Raman-aktiven Moden zu beleuchten.

5 Fazit und Ausblick

In verschiedenen Systemen wurde die ν_3 -Streckschwingung von dreiatomigen Pseudohalogeniden verwendet, um ultraschnelle Dynamiken in kondensierter Materie aufzuklären. Zunächst konnten anhand der Analyse von Ergebnissen, die durch fs:IR-Pump-Probe-Spektroskopie von Lösungen von Thiocyanat-Ionen in gewöhnlichem und schwerem Wasser erhalten wurden, Mechanismen für die Schwingungsrelaxation nach Anregung der Nitrilstreckschwingung des Gelösten etabliert werden. Auf Basis der auf Fermis Goldener Regel beruhenden Mechanismen, die als V-VL-Transfer in H_2O bzw. $\Delta\text{-V-VL/T-Transfer}$ in D_2O bezeichnet wurden, gelang es ferner, in verschiedenen Pseudohalogenid/Wasser-Systemen die Kopplung zwischen der untersuchten Bande des Gelösten und dem Lösungsmittelhintergrund, welcher als Akzeptormode für überschüssige Schwingungsenergie fungiert, relativ zueinander zu bestimmen. Dabei konnte herausgefunden werden, dass die Kopplung der asymmetrischen Streckschwingung mit dem Lösungsmittelhintergrund $\nu_S - \nu_{T/L}$ im System $\text{N}_3^-/\text{D}_2\text{O}$ achtmal stärker ist als die der Nitrilstreckschwingung im System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ mit dem gleichen Lösungsmittelhintergrund, was aufgrund der Eigenschaften der gelösten Ionen und weiterer spektroskopischer Daten plausibel erklärt werden konnte. Ferner wurde ermittelt, dass die Kopplung der Nitrilstreckschwingung im System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ mit dem Lösungsmittelhintergrund $\nu_S - \nu_{T/L}$ stärker ist als die der Nitrilstreckschwingung im System $\text{SCN}^-/\text{H}_2\text{O}$ mit dem Lösungsmittelhintergrund $\nu_B + \nu_L$, was aufgrund der Trajektorien der beteiligten Moden ebenfalls plausibel erklärt werden konnte. Die Einordnung weiterer Pseudohalogenid/Wasser-Systeme gemäß dem gefundenen Mechanismus sowie die damit verbundene Erstellung einer systematischen Reihe der relativen Kopplungsstärke in gewöhnlichem bzw. schwerem Wasser müssen in zukünftigen Experimenten erfolgen.

Durch Untersuchung der spektralen Diffusion innerhalb der ν_3 -Streckschwingung im System $\text{SCN}^-/\text{D}_2\text{O}$ mittels temperaturabhängiger 2D-IR-Spektroskopie konnten Fluktuationen innerhalb der Solvathülle des Gelösten bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden. Die temperaturabhängigen Experimente erlaubten in einer Arrhenius-Analyse der Ergebnisse dabei erstmals, den internen Freiheitsgrad zu identifizieren, der für die spektrale Diffusion verantwortlich ist. Es handelt sich dabei um lokale

Librationsmoden bei einer Frequenz von etwa 300 cm^{-1} , die auf die gehinderten Rotationen von D_2O -Molekülen innerhalb der Solvathülle zurückzuführen sind. Weitere Experimente, unter anderem zur Relevanz lokaler Librationsmoden für die spektrale Diffusion in weiteren Pseudohalogenid/Wasser-Systemen, sowie temperaturabhängige molekulardynamische Simulationen in diesen Systemen sind in zukünftigen Studien wünschenswert.

Die asymmetrische Stretschwiegung von Aziden diente zudem in Azid-markierten Nucleosiden dazu, ultraschnelle Dynamiken aufzuklären. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Schwingungsrelaxation in den untersuchten Nucleosiden stets durch intramolekulare Prozesse bestimmt ist, weshalb die gefundenen Zeitkonstanten der Schwingungsrelaxation in IR-Pump-Probe-Experimenten stets im Bereich von 1-2 ps liegen. Dies galt unabhängig davon, ob die Azid-Gruppe an der Nucleobase oder am zyklischen Zuckergerüst gebunden war. Die Schwingungsrelaxationszeit kann aufgrund der intramolekularen Charakteristik der Energierelaxation jedoch nicht als Maß für die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Nucleosid herangezogen werden. Anders verhält sich dies bei Betrachten der spektralen Diffusionen innerhalb der ν_3 -Resonanzen der Azid-Gruppen in Nucleosiden. Hier erlaubt die Markierung eines Nucleosids mit einer Azid-Gruppe am Zuckergerüst bei Analyse der entsprechenden 2D-IR-Spektren Aussagen über Dynamiken in der Umgebung des Gelösten. Eine Markierung an der Nucleobase dagegen scheint nicht sinnvoll, da hier eine für das verwendete Lösungsmittel, Methanol, untypisch schnelle spektrale Diffusion gefunden wurde, die einen Einfluss des Lösungsmittels und damit der Umgebung unwahrscheinlich erscheinen lässt. In weiteren Experimenten sollten demnach am Zuckergerüst markierte Nucleoside als Bestandteile komplexerer, DNA-ähnlicherer Strukturen verwendet und mittels 2D-IR-Spektroskopie untersucht werden, um die dynamische Wechselwirkung der DNA-ähnlichen Strukturen mit ihrer Umgebung aufzuklären.

Letztlich wurde die ν_3 -Stretschwiegung in den Azido-Eisenkomplexen **1** und **2** dazu genutzt, um auch hier ultraschnelle Dynamiken aufzuklären. Obwohl für das Mono- sowie das Diazid ähnliche Zeiten für die Schwingungsenergierelaxation gefunden wurden und damit derselbe Relaxationsmechanismus basierend auf einem IVR-Prozess mit anschließendem Energieübertrag in das Lösungsmittel vorliegt, unterscheiden sich die spektralen Diffusionen innerhalb der ν_3 -Resonanzen grundlegend. Während im Diazid eine spektrale Diffusion mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 1 ps gefunden werden konnte, erscheint ein solcher Prozess im Monoazid innerhalb des durch die Schwingungsrelaxationszeit limitierten Beobachtungszeitraums eingefroren. Es konnten hierfür unterstützt durch quantenchemische Rechnungen intramolekulare Ursachen gefunden werden. Im Diazid führt die Existenz verschiedener Minimumstrukturen ent-

lang der Rotationsbewegungen der axialen Azid-Gruppen in Kombination mit sich je nach Geometrie ändernder IR-Aktivität der zwei Azid-Resonanzen im Bereich von 2000 cm^{-1} zum Verlust der durch den Pumppuls vermittelten spektralen Information. Für das Monoazid entfällt ein entsprechender Prozess aufgrund der nur einfach vorhandenen Azid-Gruppe. Ausführlichere quantenchemische Rechnungen in beiden Komplexen sind jedoch notwendig, um die IR-Resonanz beider Verbindungen und die spektrale Diffusion innerhalb dieser vollständig zu verstehen.

Insgesamt wurde also im Rahmen dieser Arbeit die ν_3 -Streckschwingung von Pseudohalogeniden bzw. Pseudohalogenid-Verbindung erfolgreich eingesetzt, um sowohl intra- als auch intermolekulare ultraschnelle Dynamiken in den beschriebenen Systemen zu beobachten. Die Ergebnisse halfen, wie bereits beschrieben, Problematiken und Fragestellungen auf den jeweiligen Gebieten aufzuklären, unterstreichen aber zusätzlich erneut auch die besondere Eignung der ν_3 -Resonanz von Pseudohalogeniden für die Untersuchung von ultraschnellen Vorgängen mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie.

Anhang

A IR-Spektroskopie von Pseudohalogenid-Ionen in flüssigem bis überkritischem Wasser

A.1 Schwingungsrelaxation von Thiocyanat- und Azid-Ionen in wässriger Lösung - Fermis Goldene Regel

Temperatur / K	$\tau_{LT, SCN^-/H_2O}$ / ps	$\tau_{LT, SCN^-/D_2O}$ / ps
293.15	2.27	19.26
313.15	2.33	-
333.15	2.37	18.53
363.15	2.44	17.91
393.15	2.57	17.09
423.15	2.64	16.75
453.15	2.75	15.84
483.15	2.96	15.83
513.15	3.15	14.90
543.15	3.22	14.69
573.15	3.43	14.35
603.15	-	13.05

Tabelle A.1: Temperaturabhängige Lebenszeit von Thiocyanat-Ionen gelöst in leichtem ($\tau_{LT, SCN^-/H_2O}$) und schwerem ($\tau_{LT, SCN^-/D_2O}$) Wasser. Wertetabelle zu Abbildung 4.6.

Temperatur / K	$\tau_{LT, N_3^-/D_2O}$ / ps
293.15	2.68
313.15	2.61
333.15	2.54
363.15	2.44
393.15	2.36
423.15	2.28
453.15	2.22
513.15	2.16
543.15	2.12
573.15	2.03

Tabelle A.2: Temperaturabhängige Lebenszeit von Azid-Ionen gelöst in schwerem Wasser ($\tau_{LT, N_3^-/D_2O}$). Wertetabelle zu Abbildung 4.10.

A.2 Temperaturabhängigkeit der spektralen Diffusion innerhalb der ν_3 -Resonanz von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser

Temp. / K	$\omega_{01}/\text{cm}^{-1}$	$\omega_{12}/\text{cm}^{-1}$	τ_{LT}/ps	$\tau_{C,1}/\text{ps}$	Δ_1/ps^{-1}	$\tau_{C,2}/\text{ps}$	Δ_2/ps^{-1}
333 K	2065.7	2037.7	18.5	0.55	3.83	5.0	0.43
373 K	2066.3	2038.3	18.1 ^a	0.45	3.89	5.0	0.36
433 K	2067.2	2039.2	16.9 ^a	0.4	3.94	5.0	0.25
513 K	2068.3	2040.3	14.9	0.32	4.00	5.0	0.21

^aaus Tabelle A.1 durch lineare Interpolation bestimmt

Tabelle A.3: Parameter zur Simulation der 2D-IR-Spektren im Bereich der asymmetrischen Strettschwingung von Thiocyanat in schwerem Wasser bei 500 bar gemäß den Gleichungen 2.17 bis 2.20 mit einer Linienverbreiterungsfunktion gemäß Gleichung 4.10. Ausgewählte 2D-IR-Spektren bei einer Temperatur von 513 K sind in Abbildung 4.19 gezeigt.

B IR-Spektroskopie von Azidoeisen-Präkursoren für hochvalente Eisenverbindungen

B.1 Minimumstrukturen der Eisenkomplexe

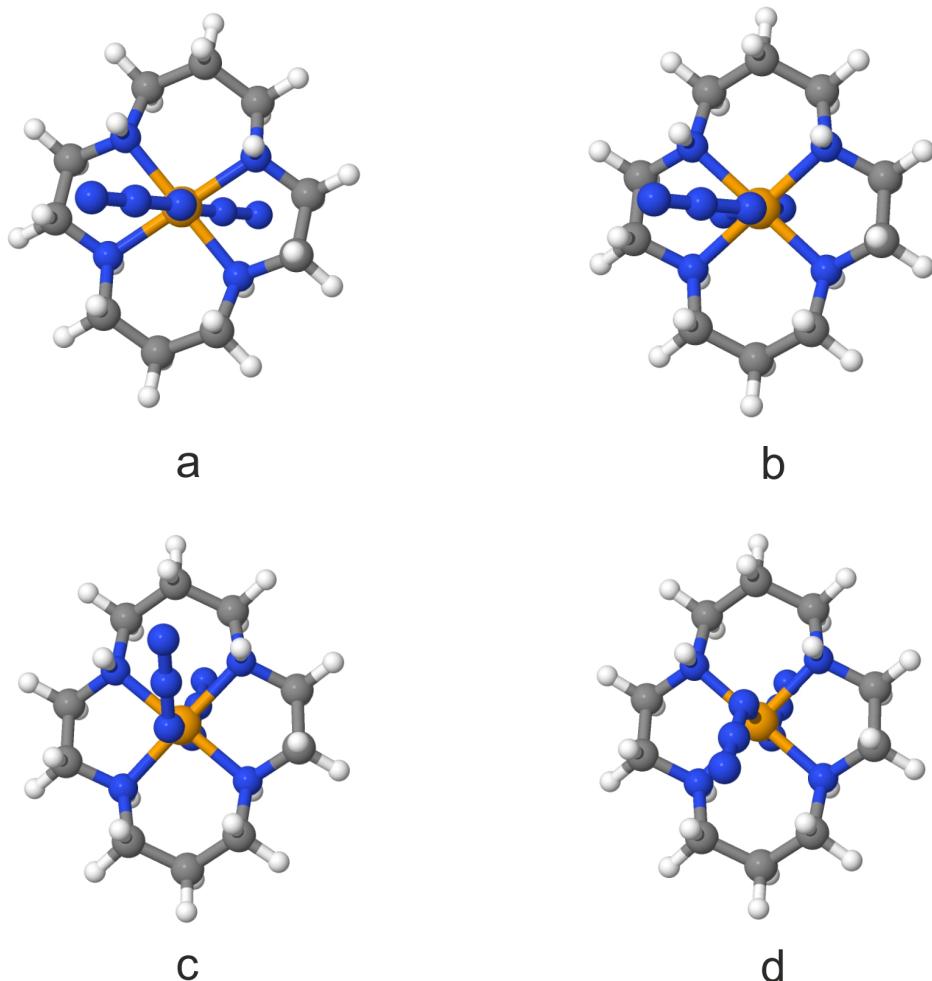


Abbildung B.1: Strukturen der Energieminima, die beim Erstellen der Potentialhyperfläche in Abbildung 4.43 gefunden wurden. (a) zeigt die globale Minimumstruktur des Diazids, mit Inversionssymmetrie, das sogenannte *anti*-Konformer. (b) illustriert die lokale Minimumstruktur des *syn*-Konformers. (c) und (d) zeigen die schwach ausgeprägten Minimumstrukturen, bei denen die Azid-Gruppen ober- bzw. unterhalb der Sechsringe der äquatorialen Ebene lokalisiert sind.

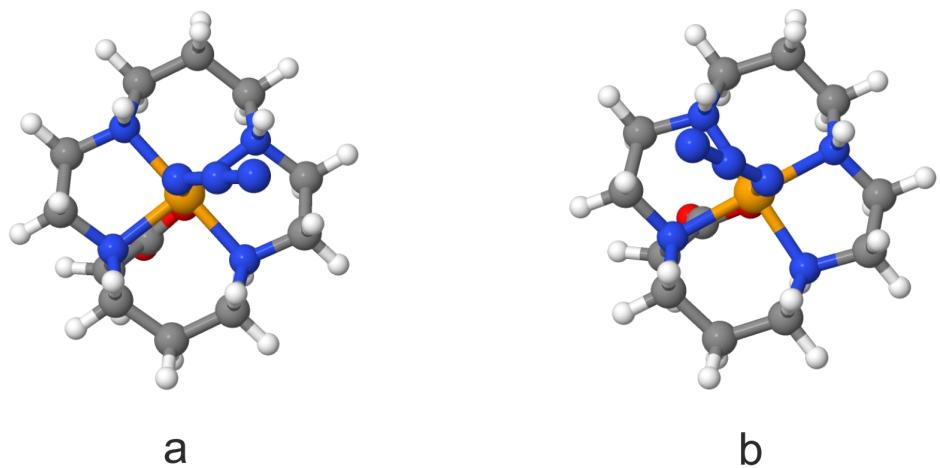


Abbildung B.2: Strukturen der Energieminima des Monoazids, die bei vollständiger Rotation der Azid-Gruppe oberhalb der Äquatorialebene gefunden wurden. Die Rotation ist in Abbildung 4.45 spezifiziert, in der auch der gefundene Energieverlauf gezeigt ist. (a) zeigt die globale Minimumstruktur des Monoazids, (b) eine lokale Minimumstruktur.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Eisenkomplexkationen	5
2.1	Potentialverläufe für harmonischen Oszillator und Morse-Oszillator	9
2.2	Schematische Darstellungen der asymmetrischen Strettschwingung des Azid- und der Nitrilschwingung des Thiocyanat-Ions	10
2.3	Schwingungsmannigfaltigkeit von Azid und Thiocyanat-Anionen	11
2.4	Inhomogene Linienverbreiterung	15
2.5	Prinzip der IR-Pump-Probe-Spektroskopie I	16
2.6	Prinzip der IR-Pump-Probe-Spektroskopie II	18
2.7	2D-Spektrum unabhängiger Oszillatoren sowie Oszillatoren mit chemischem Austausch	20
2.8	2D-Spektrum bei spektraler Diffusion	21
2.9	2D-Spektrum bei Kopplung zweier Oszillatoren	24
2.10	Techiken zur Aufnahme von 2D-IR-Spektren	26
2.11	Feynman-Diagramme für ein Drei-Niveau-System	27
2.12	Fermis Goldene Regel	30
3.1	Interferometrische Schichtdickenbestimmung	36
3.2	Verwendete Pulssequenzen in der zeitaufgelösten Spektroskopie	37
3.3	Versuchsaufbau zeitaufgelöste IR-Spektroskopie	38
4.1	Phasendiagramm von Wasser	46
4.2	Absorptionsspektren wässriger Lösungen von KSCN	47
4.3	Pump-Probe-Spektren wässriger Lösungen von KSCN	50
4.4	Vergleich zwischen transienter Absorption und Grundzustandsausbleichen wässriger Lösungen von KSCN	51
4.5	Logarithmische Darstellung des Zerfalls der transienten Absorption	51
4.6	Lebensdauern des ersten angeregten Schwingungsniveaus	52
4.7	Fermis Goldene Regel für Thiocyanat-Ionen in gewöhnlichem Wasser	55
4.8	Schwingungsrelaxationsmechanismus nach Anregung der Nitrilschwingung von Thiocyanat-Ionen in wässriger Lösung	56

4.9	Fermis Goldene Regel für Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser	58
4.10	Spektroskopie von Azid-Ionen in schwerem Wasser	61
4.11	Relaxationsmechanismus von Azid-Ionen in schwerem Wasser	63
4.12	Fermis Goldene Regel für Azid-Ionen in schwerem Wasser	63
4.13	2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser bei 294 K und 500 bar	66
4.14	NLS-Analyse der 2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser bei 294 K und 500 bar	67
4.15	2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser bei einer Verzögerungszeit von 1 ps und 500 bar	69
4.16	Ergebnisse für die Nodallinienanalysen in absorptiven 2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser im Bereich der ν_3 -Streckschwingung für verschiedene Temperaturen bei 500 bar	70
4.17	Arrhenius-Auftragung der aus den NLS-Analysen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten im System SCN ⁻ /D ₂ O	72
4.18	Vergleich zwischen Messung und Simulation für die 2D-IR-Spektren von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser bei 294 K und 500 bar	77
4.19	Vergleich der 2D-IR-Spektren von Messung und Simulation für das System SCN ⁻ /D ₂ O 513 K	79
4.20	Strukturformeln zweier Nucleoside	81
4.21	Statische Absorptionsspektroskopie von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin gelöst in gewöhnlichem Wasser	82
4.22	Pump-Probe-Spektrum von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin gelöst in gewöhnlichem Wasser	83
4.23	2D-IR-Spektren von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin gelöst in gewöhnlichem Wasser	84
4.24	NLS-Analyse der 2D-IR-Spektren von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in gewöhnlichem Wasser	85
4.25	Statische Absorptionsspektroskopie von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser	85
4.26	Pump-Probe-Spektrum von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser	86
4.27	2D-IR-Spektren von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser	87
4.28	NLS-Analyse der 2D-IR-Spektren von 3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin in schwerem Wasser	88
4.29	Statische Absorptionsspektroskopie von 2-Azidoadenosin in Methanol .	90
4.30	Pump-Probe-Spektroskopie von 2-Azidoadenosin in Methanol	91

4.31 2D-IR-Spektren von 2-Azidoadenosin in Methanol	92
4.32 NLS-Analyse der 2D-IR-Spektren von 2-Azidoadenosin in Methanol . .	93
4.33 Geometrie der Eisenkomplexe	96
4.34 Absorptionsspektren der Azido-Eisenkomplexe sowie von freien Azid-Ionen in Acetonitril	97
4.35 Raman-Spektrum des Diazidokomplexes in Acetonitril	98
4.36 IR-Pump-Probe-Spektroskopie von freien Azid-Ionen in Acetonitril . .	100
4.37 IR-Pump-Probe-Spektroskopie des Diazido-Eisenkomplexes in Acetonitril	102
4.38 IR-Pump-Probe-Spektroskopie des Monoazido-Eisenkomplexes in Acetonitril	103
4.39 2D-IR-Spektren von freien Azid-Ionen in Acetonitril	106
4.40 Ergebnisse der NLS-Analysen der untersuchten Systeme in Acetonitril .	107
4.41 2D-IR-Spektren des Diazido-Eisenkomplexes in Acetonitril	108
4.42 2D-IR-Spektren des Monoazido-Eisenkomplexes in Acetonitril	110
4.43 Potentialhyperfläche des Diazido-Eisenkomplexes	112
4.44 Vergleich zwischen experimentellem und theoretischem linearen Absorptionsspektrum für den Diazido-Eisenkomplex	114
4.45 Energieprofil der Rotation der Azid-Gruppe im Monoazid	116
B.1 Minimumstrukturen des Diazids bei Rotation der Azid-Gruppen	127
B.2 Minimumstrukturen des Monoazids bei Rotation der Azid-Gruppe . .	128

Tabellenverzeichnis

3.1	Verwendete Chemikalien	41
4.1	Zusammenfassung der Ergebnisse - Schwingungsrelaxation von Pseudo-halogenid-Ionen in wässriger Lösung	64
4.2	Ergebnisse der NLS-Analysen der 2D-IR-Spektren der ν_3 -Streckschwingung von Thiocyanat in schwerem Wasser	71
4.3	Parameter zur Simulation der 2D-IR-Spektren der ν_3 -Streckschwingung von Thiocyanat-Ionen in schwerem Wasser bei Umgebungstemperatur und 500 bar	76
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse - Azid-markierte Nucleoside	94
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse - Azido-Eisenkomplexe	104
4.6	Ergebnisse numerischer Frequenzrechnungen für das Diazid	114
4.7	Ergebnisse numerischer Frequenzrechnungen für das Monoazid	117
A.1	Temperaturabhängige Lebenszeit von Thiocyanat-Ionen in wässrigen Lösungen	125
A.2	Temperaturabhängige Lebenszeit von Azid-Ionen in schwerem Wasser	125
A.3	Parameter zur Simulation der 2D-IR-Spektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung von Thiocyanat in schwerem Wasser bei 500 bar	126

Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Kahlow, W. Jarzęba, T. P. DuBruil, P. F. Barbara, *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, *59*, 1098–1109.
- [2] H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2092–2095.
- [3] W. P. de Boeijj, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 99–123.
- [4] R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2622–2625.
- [5] A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2688–2738.
- [6] E. T. Nibbering, H. Fidder, E. Pines, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 337–367.
- [7] E. Vauthey, *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *179*, 1 – 12.
- [8] I. J. Finkelstein, J. Zheng, H. Ishikawa, S. Kim, K. Kwak, M. D. Fayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1533–1549.
- [9] P. Hamm, J. Helbing, J. Bredenbeck, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 291–317.
- [10] V. Sundström, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 53–77.
- [11] J. Bredenbeck, A. Ghosh, H.-K. Nienhuys, M. Bonn, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1332–1342.
- [12] M. Fayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 21–38.
- [13] A. Rosspeintner, B. Lang, E. Vauthey, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 247–271.
- [14] T. Yagasaki, S. Saito, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 55–75.
- [15] G. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **1986**.

- [16] M. D. Levenson, S. S. Kano, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy, Revised Edition*, Academic Press INC., London, **1988**.
- [17] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, 1. Aufl., Oxford University Press, New York, **1995**.
- [18] M. Cho, *Two Dimensional Optical spectroscopy*, 1. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [19] P. Hamm, M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **2011**.
- [20] P. Giraudeau, L. Frydman, *Annu. Rev. of Anal. Chem.* **2014**, *7*, 129–161.
- [21] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2369–2384.
- [22] P. Kukura, D. W. McCamant, R. A. Mathies, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 461–488.
- [23] C. Bressler, M. Chergui, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1781–1812.
- [24] L. Gallmann, C. Cirelli, U. Keller, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 447–469.
- [25] F. Perakis, J. A. Borek, P. Hamm, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 014501.
- [26] C. R. Baiz, D. Schach, A. Tokmakoff, *Opt. Express* **2014**, *22*, 18724–18735.
- [27] J. Bredenbeck, *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, *54*, 104–108.
- [28] S. Woutersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker, *Science* **1997**, *278*, 658–660.
- [29] T. Schäfer, J. Lindner, P. Vöhringer, D. Schwarzer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 224502.
- [30] P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10523–10531.
- [31] V. Lenchenkov, C. She, T. Lian, *J. Chem. Phys. B* **2006**, *110*, 19990–19997.
- [32] S. H. Brewer, B. Song, D. P. Raleigh, R. B. Dyer, *Biochemistry (Russ. Fed.)* **2007**, *46*, 3279–3285.
- [33] A. Kandratsenka, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244510.

- [34] H. Lee, J.-H. Choi, M. Cho, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12658–12669.
- [35] A. W. Smith, J. Lessing, Z. Ganim, C. S. Peng, A. Tokmakoff, S. Roy, T. L. C. Jansen, J. Knoester, *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 10913–10924.
- [36] M. J. Tucker, X. S. Gai, E. E. Fenlon, S. H. Brewer, R. M. Hochstrasser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2237–2241.
- [37] Q. Zhong, A. P. Baronavski, J. C. Owirutsky, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7074–7080.
- [38] H. Kim, M. Cho, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5817–5847.
- [39] K.-H. Park, J. Jeon, Y. Park, S. Lee, H.-J. Kwon, C. Joo, S. Park, H. Han, M. Cho, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2105–2110.
- [40] R. Compton, H. K. Gerardi, D. Weidinger, D. J. Brown, W. J. Dressick, E. J. Heilweil, J. C. Owirutsky, *Chem. Phys.* **2013**, *422*, 135 – 142.
- [41] J. Torres-Alacan, O. Krahe, A. C. Filippou, F. Neese, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3043–3055.
- [42] J. Torres-Alacan, U. Das, A. C. Filippou, P. Vöhringer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13067–13071.
- [43] S. Bagchi, S. G. Boxer, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys. B* **2012**, *116*, 4034–4042.
- [44] M. Li, J. Owirutsky, M. Sarisky, J. P. Culver, A. Yodh, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5499–5507.
- [45] J. Tayama, A. Ishihara, M. Banno, K. Ohta, S. Saito, K. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 014505.
- [46] M. Olszewski, S. Knop, J. Lindner, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 214504.
- [47] Q. Zhong, J. Owirutsky, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 176 – 180.
- [48] M. Koziński, S. Garrett-Roe, P. Hamm, *Chem. Phys.* **2007**, *341*, 5 – 10.
- [49] K. Ohta, K. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 136 – 140.
- [50] K. Ohta, J. Tayama, K. Tominaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10455–10465.

- [51] H. Chen, X. Wen, X. Guo, J. Zheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13995–14014.
- [52] D. Czurlok, J. Gleim, J. Lindner, P. Vöhringer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3373–3379.
- [53] J. Owirutsky, Y. Kim, M. Li, M. Sarisky, R. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 368 – 374.
- [54] P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5326–5329.
- [55] K. Ohta, H. Maekawa, S. Saito, K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5643O–5649.
- [56] Q. Zhong, A. P. Baronavski, J. C. Owirutsky, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9171–9177.
- [57] M. Ferrario, M. L. Klein, I. R. McDonald, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 537 – 540.
- [58] A. Morita, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5511–5523.
- [59] S. Li, J. R. Schmidt, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 244507.
- [60] S. Li, J. R. Schmidt, A. Piryatinski, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18933.
- [61] M. Polak, M. Gruebele, R. J. Saykally, *JACS* **1987**, *109*, 2884–2887.
- [62] M. Polak, M. Gruebele, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3352–3356.
- [63] M. Gruebele, M. Polak, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6631–6636.
- [64] M. Garcia-Viloca, K. Nam, C. Alhambra, J. Gao, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13501–13512.
- [65] D. A. Yarne, M. E. Tuckerman, M. L. Klein, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 163 – 169.
- [66] K.-K. Lee, K.-H. Park, C. Joo, H.-J. Kwon, H. Han, J.-H. Ha, S. Park, M. Cho, *Chem. Phys.* **2012**, *396*, 23 – 29.
- [67] K. Ohta, H. Maekawa, K. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 32 – 37.
- [68] G. M. Sando, Q. Zhong, J. C. Owirutsky, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2158–2168.

- [69] J. T. King, M. R. Ross, K. J. Kubarych, *J. Chem. Phys. B* **2012**, *116*, 3754–3759.
- [70] D. Czurlok, J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 212402.
- [71] H. Vennekate, D. Schwarzer, J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10095–10103.
- [72] L. Que, R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607–2624.
- [73] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235–350.
- [74] L. Que, Y. Watanabe, *Science* **2001**, *292*, 651–653.
- [75] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939–986.
- [76] P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2005**.
- [77] S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2279–2328.
- [78] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1219.
- [79] G. Ertl, *Chem. Rec.* **2001**, *1*, 33.
- [80] J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, J. M. Smith, *Science* **2011**, *331*, 1049–1052.
- [81] J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *33*, 521.
- [82] W. D. Wagner, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1590.
- [83] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306.
- [84] J. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. DeBeer George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, *312*, 1937.
- [85] J. J. Scepaniak, M. D. Fulton, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, M. L. Kirk, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10515.
- [86] G. Kemmner, *Infrarot-Spektrroskopie - Grundlagen, Anwendungen, Methoden*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, **1969**.

- [87] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Molekülspektroskopie*, 1. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München, **1999**.
- [88] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2001**.
- [89] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 Atome, Moleküle und Festkörper*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2004**.
- [90] P. Atkins, R. Friedmann, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, New York, **2005**.
- [91] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 4. Aufl., Prentice Hall, London, **1991**.
- [92] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 57–64.
- [93] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [94] R. Schröder, E. R. Lippincott, *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 921.
- [95] E. R. Lippincott, R. Schröder, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1099.
- [96] J. Seehusen, Dissertation, Universität Bonn, **2010**.
- [97] J. I. Bryant, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3195.
- [98] K. J. Dean, G. R. Wilkinson, *J. Raman Spectroscopy* **1985**, *16*, 22.
- [99] M. R. Waterland, A. Myers Kelley, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8385.
- [100] E. B. Wilson, J. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover Publications Inc., New York, **1980**.
- [101] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [102] Thermo Fisher, *Nicolet 5700 FTIR*, **2001**.
- [103] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases*, 1. Aufl., Oxford University Press, New York, **2006**.
- [104] C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses*, 2. Aufl., Springer Verlag, New York, **2005**.

- [105] V. Cervetto, J. Helbing, J. Bredenbeck, P. Hamm, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5935–5942.
- [106] M. Olschewski, Dissertation, Universität Bonn, **2014**.
- [107] N.-H. Ge, M. Zanni, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 962–972.
- [108] J. J. Loparo, S. T. Roberts, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194521.
- [109] K. Kwac, M. Cho, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2256–2263.
- [110] Q. Guo, P. Pagano, Y.-L. Li, A. Kohen, C. M. Cheatum, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 212427.
- [111] R. Kubo, *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *15*, 101–127.
- [112] S. Knop, Dissertation, Universität Bonn, **2014**.
- [113] L. P. DeFlores, R. A. Nicodemus, A. Tokmakoff, *Opt. Lett.* **2007**, *32*, 2966.
- [114] J. Helbing, P. Hamm, *J. Opt. Soc. Am. B* **2011**, *28*, 171–178.
- [115] D. Ehmer, Dissertation, Universität Bonn, **2013**.
- [116] V. M. Kenkre, A. Tokmakoff, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10618.
- [117] S. Woutersen, H. J. Bakker, *Nature* **1999**, *402*, 507.
- [118] T. Elsaesser, H. J. Bakker, *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*, 1. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [119] D. W. Oxtoby, *Advances in Chemical Physics: Photoselective Chemistry. Part 2, Volume 47*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, Kap. Vibrational Population Relaxation in Liquids, **2007**.
- [120] C. Mohr, C. L. Spencer, M. Hippler, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 326.
- [121] D. Czurlok, Diplomarbeit, Universität, **2011**.
- [122] S. Kratz, Dissertation, Universität Bonn, **2013**.
- [123] J. Urbanek, Dissertation, Universität Bonn, **2014**.
- [124] P. Hamm, R. A. Kaindl, J. Stenger, *Opt. Lett.* **2000**, *25*, 1798–1800.

- [125] Clark MXR Inc, *Clark MXR CPA-2001*, **1998**.
- [126] Light Conversion, *Light Conversion TOPAS 4/800*, **2001**.
- [127] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 79.
- [128] D. A. Case, T. E. Cheatham, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, R. J. Woods, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1668–1688.
- [129] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [130] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [131] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [132] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [133] A. Kostrowicka Wyczalkowska, K. S. Abdulkadirova, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4985.
- [134] PROPATH Group, PROPATH: A Program Package for Thermophysical Properties, version *13.1*, **2011**.
- [135] D. G. Archer, P. Wang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1990**, *19*, 371.
- [136] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6970.
- [137] D. M. Carey, G. M. Korenovski, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2669.
- [138] T. Tassaing, Y. Danten, M. Besnard, *J. Mol. Liq.* **2002**, *101*, 149.
- [139] J.-J. Max, C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184505.
- [140] F. Parrini, R. G. E. Morales, *J. Mol. Struct.* **1993**, *282*, 59.
- [141] M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. R. Dwyer, B. Chugh, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, R. J. D. Miller, *Nature* **2005**, *434*, 199–202.
- [142] R. Sansone, C. Ebner, M. Probst, *J. Mol. Liq.* **2000**, *88*, 129–150.
- [143] Q. Zhong, D. A. Steinhurst, E. E. Carpenter, J. C. Owrusky, *Langmuir* **2002**, *18*, 7401–7408.

- [144] S. Funkner, G. Niehues, D. A. Schmidt, M. Heyden, G. Schwaab, K. M. Callahan, D. J. Tobias, M. Havenith, *JACS* **2012**, *134*, 1030–1035.
- [145] M. Ahmed, V. Namboodiri, A. K. Singh, J. A. Mondal, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 164708.
- [146] J. Gleim, private Mitteilung.
- [147] K. Meyer, E. B. B. Mienert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4859.
- [148] E. L. Pace, L. J. Noe, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 5317.

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind bereits folgende Veröffentlichungen erschienen:

- D. Czurlok, J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, Ultrafast 2DIR spectroscopy of ferric azide precursors for high-valent iron. Vibrational relaxation, spectral diffusion, and dynamic symmetry breaking, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 212402.
- D. Czurlok, J. Gleim, J. Lindner, P. Vöhringer, Vibrational energy relaxation of thiocyanate ions in liquid-to-supercritical light and heavy water. A Fermi's Golden Rule analysis, *Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3373-3379.
- D. Czurlok, J. Lindner, P. Vöhringer, Ultrafast vibrational dynamics of thiocyanate in liquid-to-supercritical light and heavy water, *Bunsenmagazin* **2014**, *5*, 231.

Danksagung

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Vöhringer dafür, dass ich diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte und für die tatkräftige Unterstützung, die er mir dabei zukommen ließ. Unsere zahlreichen Diskussionen auch außerhalb wissenschaftlicher Fragestellungen, insbesondere jene mit Fachausdrücken wie „el tiquitaca“, „il catenaccio“ oder „Kick & Rush“, um nur einige zu nennen, werde ich vermissen.

Weiterhin danken möchte ich Herrn Dr. Lindner für seine Hilfe und seine Ratschläge im Zuge experimenteller Fragestellungen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Nürnberger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Frau Prof. Dr. Kirchner sowie Herrn Prof. Dr. Weitz für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Annika Gehrman dankt ich für das Korrekturlesen und insbesondere dafür, dass sie mir dabei ihre Detailkenntnisse der deutschen Zeichensetzung zur Verfügung gestellt hat. Herrn Dr. Torres-Alacan gebührt Dank für die Synthese von zwei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Dem Arbeitskreis Kirchner möchte ich für den wissenschaftlichen Austausch im Rahmen dieser Arbeit danken. Dem gesamten Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, insbesondere jedoch den Werkstätten für ihre hilfsbereite Art und detailgetreue Arbeit, sei ebenso gedankt.

Besonderer Dank gebührt weiterhin den Mitgliedern und Ehemaligen der Arbeitsgruppe Vöhringer, die mir in wissenschaftlichen aber auch in außerwissenschaftlichen Belangen zur Seite standen. Namentlich genannt seien hier Annika, Boris, Chris und insbesondere Dorothee. Ich danke ihr für die wirklich tolle Zusammenarbeit und dafür, dass sie mir zugehört hat, wenn ich das gesagt habe, was sie hören musste und was auch gesagt gehörte.

Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern und meiner Schwester, die mich stets ertragen und bestmöglich unterstützt haben und damit diese Arbeit ermöglichten. Leider erleben wir das Ende dieser Arbeit nicht mehr alle zusammen.

Mein größter Dank gilt meiner Ehepartnerin Eva, die mir während der Promotion zur Seite stand, mich unterstützt und wenn nötig aufgebaut hat. Auch ihrer Familie sei ausdrücklich gedankt.